



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR**



**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares**

Sarah Andresa Bonfim

**RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO NO SOLO POR NAPLs**

**BELO HORIZONTE**

**2018**

Sarah Andresa Bonfim

## **RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO NO SOLO POR NAPLs**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Auxiliadora Fortini Veloso

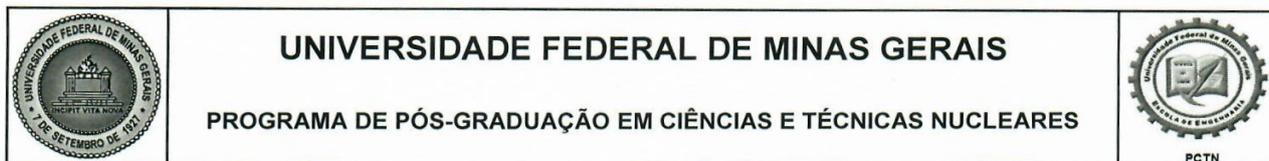
Co-orientadora: Profa. Dra. Ângela Fortini Macedo Ferreira

Área de concentração: Ciências das Radiações

**Belo Horizonte**

**2018**

|       |  |
|-------|--|
| B713r | <p>Bonfim, Sarah Andresa.<br/>Radônio como indicador de contaminação no solo por NAPLs<br/>[manuscrito]/ Sarah Andresa Bonfim. – 2018.<br/>xviii, 58 f., enc.: il.</p> <p>Orientadora: Maria Auxiliadora Fortini Veloso.<br/>Coorientadora: Ângela Fortini Macedo Ferreira.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,<br/>Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 54-58.</p> <p>1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radon - Teses.<br/>3. Solos - Contaminação - Teses. I. Veloso, Maria Auxiliadora Fortini.<br/>II. Ferreira, Ângela Fortini Macedo. III. Universidade Federal de Minas<br/>Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p>CDU: 621.039(043)</p> |
|-------|--|



## FOLHA DE APROVAÇÃO

### RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO NO SOLO POR NAPLs

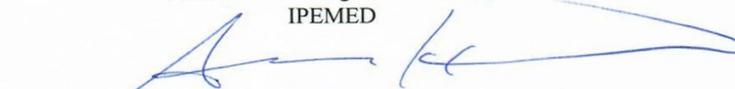
#### SARAH ANDRESA BONFIM

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 09 de fevereiro de 2018, pela banca constituída pelos membros:

  
Profa. Maria Auxiliadora Fortini Veloso - Orientadora  
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG

  
Profa. Danilo Chagas Vasconcelos  
IPEMED

  
Prof. Arno Heeren de Oliveira  
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG

  
Profa. Talita de Oliveira Santos  
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG

Belo Horizonte, 9 de fevereiro de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, sem Ele nada seria possível. Obrigada por me amparar e sustentar durante todo o desenvolvimento deste mestrado.

Ao grande mestre Zildete Rocha pelos ensinamentos, dedicação e amizade durante a realização do trabalho. Agradeço pela paciência mesmo nos meus momentos de incertezas e angústias.

Às professoras Ângela Fortini Macedo Ferreira e Maria Auxiliadora Fortini Veloso por assumirem a orientação neste desafio.

Ao DEN/UFMG pela oportunidade de realizar esse trabalho, fornecendo o devido apoio acadêmico. Agradeço a todos os professores com os quais tive o privilégio de aprender e crescer intelectualmente e pessoalmente.

Ao IRD/CNEN pela parceria com o DEN/UFMG, o que foi de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos servidores do IRD/CNEN, especialmente ao Dr. Paulo Roberto Ferreira e à Prof. Dra. Mariza Ramalho Franklin, que muito contribuíram com este trabalho.

Ao meu pai, meu principal exemplo de sabedoria e determinação. Obrigada por sempre me incentivar e apoiar em todos os meus projetos.

À minha mãe, exemplo de força, que sempre me mostrou que vale a pena lutar pelo que desejamos e amamos.

Ao Vinícius, por tentar entender minhas angústias e por estar sempre presente em toda essa jornada.

Aos amigos do DEN/UFMG, agradeço as conversas, ao apoio no trabalho e aos cafés realizados. Em especial agradeço ao Raoni, João Gabriel e Fidélis, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro necessário.

À Dra. Ana Maria Dias Chula da Secretaria Municipal de Meio Ambiente da PMBH, por contribuir na busca do local para realização do trabalho.

À pesquisadora do CDTN/CNEN, Valéria Cuccia, que contribuiu no contato de membros da Secretaria de Meio Ambiente e pelo incentivo para a realização deste trabalho.

Ao senhor proprietário e aos funcionários do posto de gasolina que possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao Nilton Lucena, funcionário da empresa Fiksa Engenharia e Serviços Ambientais responsável pelo monitoramento ambiental do posto de gasolina estudado.

***“Nada na vida deve ser temido, somente  
compreendido. Agora é hora de  
compreender mais para temer menos.”***

***Marie Curie***

## RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas é motivo de preocupação em todo o mundo. Tal contaminação se dá principalmente devido a produção, mau armazenamento e manuseio de combustíveis, em lugares como postos de abastecimento e instalações militares. Dessa forma, é importante o conhecimento e desenvolvimento de técnicas analíticas de contaminação pelos chamados NAPLs (Non-Aqueous Phase Liquids), essas metodologias de análise tendem a contribuir na remediação de solos e aquíferos contaminados, diminuindo as dificuldades de medida, os custos e potencializando a avaliação das áreas degradadas como ferramenta para a tomada de decisões. Utilizar o radônio como um traçador natural de identificação de áreas contaminadas por NAPLs é uma técnica que é estudada e se desenvolve dentro desse potencial que ela apresenta de contribuir com planos de remediação. A técnica surgiu devido ao radônio apresentar uma forte afinidade por substâncias orgânicas e, por tanto, pelos NAPLs. Áreas contaminadas com NAPLs apresentam concentração de radônio significativamente menores que as áreas que não estão contaminadas, isso se dá devido a partição do radônio entre os gases do solo, água e NAPLs. Este trabalho mostrou que o coeficiente de partição do radônio entre diferentes tipos de NAPL e água é elevado, devido a afinidade por substâncias orgânicas do gás radônio, fato comprovado também pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Em uma área sabidamente contaminada por diesel diversas medidas foram realizadas utilizando o gás radônio como indicador natural de contaminação do solo. Para as medidas foi utilizado o detector *AlphaGUARD*<sup>®</sup>, um monitor de radônio de alto prestígio internacional. Os resultados mostraram que no local da contaminação a concentração de radônio observada nos gases do solo é fortemente inferior à concentração da área não contaminada de uma mesma região. Os resultados evidenciaram a eficácia do uso do radônio como traçador natural de contaminação e da metodologia utilizada.

**Palavras chaves:** Radônio, Contaminação, NAPL

## ABSTRACT

Contamination of soils and groundwater is cause of concern all over the world. Such contamination is mainly due to the production, poor storage and handling of fuels, in places such as gas stations and military installations. Thus, the knowledge and development of analytical techniques of contamination by NAPLs (Non-Aqueous Phase Liquids) is important, these analysis methodologies tend to contribute to the remediation of contaminated soils and aquifers, reducing the difficulties of measurement, costs and enhancing the evaluation of degraded areas as a tool for decision-making. Using radon as a natural tracer for identifying areas contaminated by NAPLs is a technique that arises and develops within its potential to contribute to remediation plans. The technique has emerged due to radon show strong affinity for organic substances and, therefore, the NAPLs. Areas contaminated with NAPLs have radon concentrations significantly lower than areas that are not contaminated, due to the partitioning of radon between soil gases, water and NAPLs. In this work it was observed that the radon partition coefficient between distinct types of NAPL and water is high, showing this affinity for the organic substances, fact also proven by the Hildebrand solubility parameter. In an area known to be contaminated by diesel, several measurements were made, using radon gas as a natural indicator of soil contamination. For the measurements, the *AlphaGUARD*<sup>®</sup> PQ 2000 PRO detector was used, a radon monitor of great international prestige. The results showed that, at the contamination site, the radon concentration observed in the soil gases is strongly lower than the concentration of the uncontaminated area of the same region. The results showed the effectiveness of the use of radon as the natural tracer of contamination and the methodology used.

**Keywords:** Radon, Contamination, NAPL

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Percentuais relativos do número de atividades econômicas associadas às áreas contaminadas no estado de Minas Gerais em 2016. (FEAM, 2016) .....   | 5  |
| Figura 2 - Contaminação do solo e aquífero causado por derramamento de LNAPL e DNAPL respectivamente (FOGAÇA, 2015).....   | 8  |
| Figura 3 - Distribuição do DNAPL ao ser liberado no ambiente. ....   | 11 |
| Figura 4 - Esquema de uma câmara de ionização.....   | 14 |
| Figura 5 - Regiões de operação dos detectores a gás.....   | 15 |
| Figura 6 - Séries naturais de decaimento radioativo .....  | 17 |
| Figura 7 - Esquema do fenômeno de emanção do radônio. Emanação: A, B, E e F. Não Emanação: C, D e G. Se o radônio não puder difundir do poro interior para o exterior o radônio em F não deve ser considerado emanado. ....                      | 20 |
| Figura 8 - Esquema da distribuição do radônio em uma área contaminada por LNAPL.....   | 25 |
| Figura 9 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes graus de saturação residual.....  | 26 |
| Figura 10 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes velocidades da água subterrânea com saturação residual de 4,5%.....  | 26 |
| Figura 11 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes comprimentos de áreas de contaminação. ....  | 27 |
| Figura 12 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes porosidades do aquífero. ....  | 27 |
| Figura 13 - Parâmetro de Hildebrand para alguns NAPLs, a água e o radônio ( $\delta = 18 \text{ MPa}^{1/2}$ – indicado pela seta) à 20°C versus o coeficiente de partição do radônio $K_{\text{NAPL/ar}}$ e $K_{\text{W/ar}}$ (para a água)..... | 32 |
| Figura 14 - Regiões de Belo Horizonte .....  | 33 |
| Figura 15 - AlphaGUARD® .....  | 35 |
| Figura 16 - Sistema fechado montado para análise da concentração de radônio.....   | 37 |
| Figura 17 - Montagem do sistema fechado após adicionar o NAPL ao circuito. ....  | 38 |
| Figura 18 - Pontos de medida da concentração de Radônio nos gases do solo. Em amarelo área da pluma anteriormente estudada.....  | 41 |

- Figura 19 - Após a sonda metálica ser inserida no solo, retira-se a estrutura utilizada como apoio para fixá-la e um capilar é inserido, ele irá empurrar o rebite de vedação da sonda permitindo que os gases do solo sejam coletados. ....42
- Figura 20 - Esquema do circuito montado para a medida dos gases do solo. ....43
- Figura 21 - Gráfico gerado pelo AlphaGUARD com indicação das regiões de Radônio + Torônio, decaimento do Torônio e concentração do Radônio estudado. .45
- Figura 22 - Concentração de radônio no ar do sistema fechado, sem e com presença de NAPL, durante o experimento. ....46
- Figura 23 - Coeficiente de partição do radônio entre NAPL e água X parâmetro de Hildebrand de diferentes tipos de NAPL. ....48
- Figura 24 - Concentração de radônio nos pontos medidos .....49
- Figura 25 - Gráfico concentração de Rn X Pontos medidos. Demonstra a queda na concentração de radônio na área contaminada. ....51
- Figura 26 - Gráfico 3D demonstrando a forte queda na distribuição de concentração de radônio na pluma de contaminação. ....51

**LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Resultados dos coeficientes de partição do radônio entre água e os diferentes tipos de NAPLs complexos utilizados. ....           | 47 |
| Tabela 2 - Comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho e os apresentados em trabalho anterior de SCHUBERT et al., 2007. .... | 47 |
| Tabela 3 - Parâmetro de Hildebrand dos NAPL em estudo. ....  | 48 |
| Tabela 4 - Resultado das concentrações de radônio nos gases do solo .....  | 49 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ACBR** – Ações Corretivas Baseadas no Risco
- BTXE** – Benzeno, Tolueno, Xileno e Etilbenzeno
- CDTN** – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- CNEN** – Comissão Nacional de Energia Nuclear
- DEN** – Departamento de Engenharia Nuclear
- DNAPL** – Dense Non-Aqueous Phase Liquid
- FAPEMIG** – Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais
- FEAM** – Fundação Estadual de Meio Ambiente
- IDH** – Índice de Desenvolvimento Humano
- IRD** – Instituto de Radioproteção e Dosimetria
- LNAPL** – Light Non-Aqueous Phase Liquid
- NAPLs** – Non-Aqueous Phase Liquids
- PMBH** – Prefeitura Municipal de Belo Horizonte
- RMBH** – Região Metropolitana de Belo Horizonte
- TPH** – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
- UFMG** – Universidade Federal de Minas Gerais

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>OBJETIVOS</b> .....   | <b>3</b>  |
| Objetivos principais: .....  | 3         |
| Objetivos específicos: .....   | 3         |
| <b>CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica</b> .....  | <b>4</b>  |
| <b>1. Contaminação por NAPL</b> .....  | 4         |
| <b>2. Non-Aqueous Phase Liquid – NAPLs</b> .....   | 6         |
| 2.1. LNAPL .....   | 9         |
| 2.2. DNAPL .....   | 10        |
| <b>3. Técnicas convencionais de identificação de contaminação por NAPL</b> .....                 | 11        |
| <b>4. Detectores de radiação</b> .....   | 13        |
| 4.1 Câmara de Ionização .....  | 13        |
| <b>5. Radônio</b> .....  | 15        |
| 5.1. Breve Histórico .....   | 15        |
| 5.2 Características do Radônio .....   | 16        |
| <b>6. Fator de emanção do radônio no solo</b> .....  | 19        |
| <b>7. Mecanismo de transporte do radônio no solo</b> .....                                       | 21        |
| 7.1 Difusão Gasosa .....   | 22        |
| 7.2. Convecção .....   | 23        |
| <b>8. Radônio como indicador da presença de NAPLs</b> .....                                      | 24        |
| <b>9. Coeficiente de partição e a concentração de Radônio</b> .....                              | 28        |
| <b>10. Parâmetro de Hildebrand</b> .....   | 30        |
| <b>11. Características da área estudada</b> .....  | 32        |
| <b>CAPÍTULO 2 – Materiais e Métodos</b> .....  | <b>35</b> |
| <b>1. Alpha Guard</b> .....  | 35        |
| <b>2. Determinação dos coeficientes de partição do <sup>222</sup>Rn entre água e NAPLs</b> ..... | 36        |
| <b>3. Seleção dos pontos de amostragem</b> .....   | 39        |
| <b>4. Medidas da concentração de Rn<sup>222</sup></b> .....                                      | 41        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussões .....</b>   | <b>46</b> |
| <b>1. Coeficiente de partição do <math>^{222}\text{Rn}</math> e entre água diferentes tipos de NAPLs.....</b>                           | <b>46</b> |
| <b>2. Distribuição espacial da concentração de <math>\text{Rn}^{222}</math> nos pontos medidos e validação do método proposto .....</b> | <b>49</b> |
| <b>CONCLUSÃO .....</b>  | <b>52</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>   | <b>54</b> |

## INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas atualmente encontrado em planos de remediação para áreas industriais abandonadas, postos de combustíveis e instalações militares é a contaminação do solo e, conseqüentemente, de aquíferos por misturas complexas de líquidos orgânicos, como por exemplo, os Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL). Trata-se de um problema que se destaca devido ao grande número de ocorrências, principalmente no passado, quando os tanques de combustíveis utilizados eram mais simples aumentando o risco de vazamentos. Apesar dos tanques terem evoluído, com novos materiais e paredes duplas, ainda se tem, somente no estado de Minas Gerais, 642 locais de contaminação reconhecidos (FEAM, 2016).

Uma das principais formas de contaminação de solos e águas subterrâneas é devido a produção, armazenamento e manuseio de combustíveis, sendo as principais causas os vazamentos de tanques de armazenamento, perdas por gotejamentos e acidentes (SCHUBERT, 2001). Assim como no restante do mundo, a contaminação em larga escala também pode ser observada no Brasil, e ela se dá, principalmente, devido a indústria do petróleo. A maior parte dos ambientes contaminados são locais correspondentes a postos de combustíveis, incluindo os comércios varejistas de combustíveis e revendedores de gasolina, álcool e diesel (FEAM, 2016).

O alto custo e dificuldades tecnológicas associadas à remediação de solos e aquíferos contaminados propulsionam o desenvolvimento de metodologias de análise de contaminação por derivados de petróleo, viabilizando a minimização dos impactos gerados e potencializando a avaliação de áreas degradadas por meio de análises de risco como ferramenta para a tomada de decisões (BARBOSA, 2013). No Brasil, as avaliações de riscos das áreas contaminadas por vazamentos de combustíveis são realizadas, principalmente, com base na metodologia ACBR (Ações Corretivas Baseada no Risco), que foi adaptada da norma norte americana ASTM E1739 – 95 (MARANHÃO, 2007).

As avaliações de riscos efetivos e as elaborações de planos de remediação, necessitam da localização exata da contaminação e de uma boa estimativa quantitativa do NAPL residual presente no local a ser recuperado. Considerando

essa importância de se conhecer o local e a extensão de contaminações para que se possa definir planos de remediação, este trabalho visa apresentar os princípios e vantagens de se utilizar as concentrações de radônio para identificação de áreas contaminadas por NAPL.

O uso da radiação natural nos gases do solo, emitida pelo  $^{222}\text{Rn}$ , como forma de avaliar a contaminação sub-superficial, por NAPL é uma técnica rápida, de baixo custo, pouco invasiva e não destrutiva e, por isso, importante de ser estudada e aprimorada. Este trabalho poderá contribuir em futuros planos de remediação de áreas, pois irá identificar sítios de contaminação através do uso da concentração de radônio nos gases do solo e em aquíferos como um indicador natural. Para essa contribuição serão realizadas medições das concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  em um posto de gasolina sabidamente contaminado. Uma metodologia que permite a localização precisa da pluma de contaminante e o acompanhamento do seu eventual deslocamento será apresentada.

## OBJETIVOS

### Objetivos principais:

Utilizar a distribuição das concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  nos gases do solo como indicador de áreas contaminadas por NAPLs, considerando as condições de solo na RMBH.

### Objetivos específicos:

- Utilizar e desenvolver metodologia para medição da distribuição de radônio nos gases do solo de forma a reconhecer área contaminado por vazamentos de combustíveis, utilizando técnicas de análise de radônio nos gases do solo.
- Comprovar a viabilidade de se utilizar a distribuição da concentração de radônio para avaliar a ocorrência e a extensão de vazamentos de combustíveis em posto de gasolina através do uso do radônio como um indicador natural.
- Determinar os coeficientes de distribuição do radônio em mistura de fases (água e NAPL).

## CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica

### 1. Contaminação por NAPL

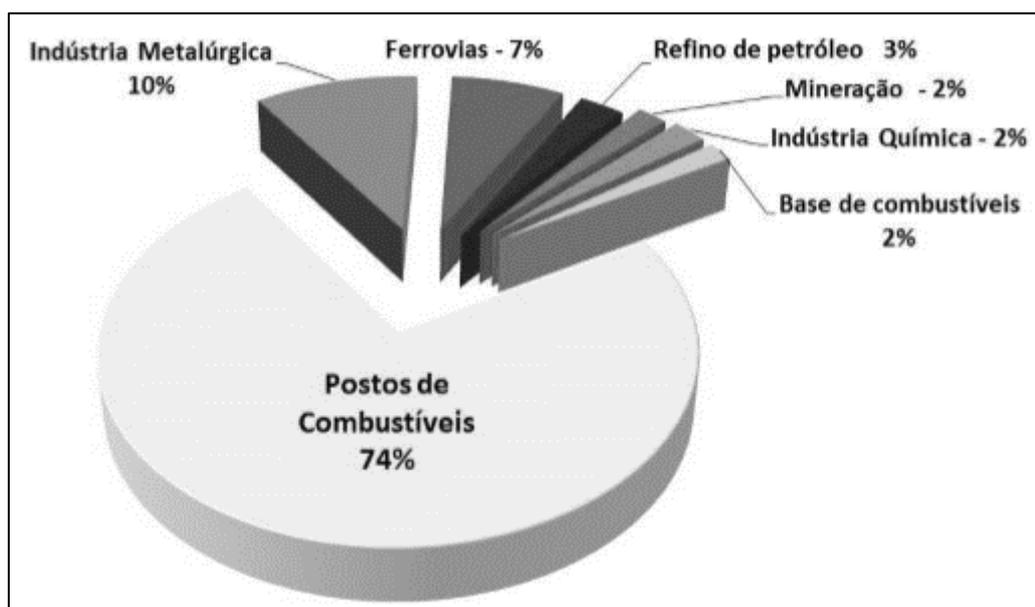
A contaminação por NAPL de solos e aquíferos em larga escala pode ser observada em muitos países no mundo, no Brasil ela se dá, principalmente, devido a indústria do petróleo. O petróleo é conhecido desde 5000 anos a.C. sendo, nessa época, utilizado como argamassa em construções na Mesopotâmia e para embalsamar corpos de faraós. Desde então vêm sendo utilizado em diversos setores, principalmente, como fonte de energia. As formas de extração, armazenamento, transporte, refino e manuseio foram se desenvolvendo e, ainda hoje, acompanham os avanços tecnológicos. No entanto, apesar de todos os avanços observados, pode-se perceber significativo aumento dos problemas ambientais relacionados à produção e exploração desse óleo e seus derivados (CASTILLO, 2011).

Um dos problemas que comumente surge nesse setor é com relação a contaminação de solos e, conseqüentemente, da água subterrânea com as chamadas Fases Líquidas Não Aquosas (NAPLs - *Non-Aqueous Phases Liquids*), que são contaminantes orgânicos. Os NAPLs podem ser classificados em duas classes, sendo um menos denso que a água: LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*) – comumente associado com a produção, refino e distribuição de derivados de petróleo, como a gasolina, diesel e benzeno – e outro mais denso que a água: DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) – associado a diversas atividades industriais, exemplos são os solventes orgânicos tais como clorinados, percloroetileno e tricloroetileno (MATEUS, 2016).

Segundo a Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) uma área contaminada é onde ocorreu, de forma planejada ou não, a introdução de substâncias ou compostos em concentrações que possam causar danos à saúde humana e ao meio ambiente, incluindo o bem-estar da população; interesses de proteção à paisagem, ao patrimônio público e privado; a ordenação territorial e planejamento regional e urbano; à segurança e à ordem pública. Relatório elaborado pela FEAM referente ao ano de 2016 registrou 642 locais contaminados em toda

Minas Gerais e indicou que a maior parte dos ambientes contaminados são locais correspondentes a postos de combustíveis, incluindo os comércios varejistas de combustíveis e revendedores de gasolina, álcool e diesel seguido das atividades da indústria metalúrgica e o transporte ferroviário (Figura 1).

Figura 1 - Percentuais relativos do número de atividades econômicas associadas às áreas contaminadas no estado de Minas Gerais em 2016. (FEAM, 2016)



A significativa contaminação dos solos e, conseqüentemente, águas subterrâneas com petróleo e seus derivados, os chamados Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL), demonstra a necessidade de conhecer e recuperar as áreas contaminadas, de forma a permitir seu uso futuro. Geralmente são empregadas técnicas rápidas e de baixo custo para auxiliar no processo de investigação, avaliação e remediação das áreas contaminadas. Dessa forma é importante a busca de técnicas inovadoras e adequadas para a avaliação da contaminação subsuperficial por NAPLs, como por exemplo a utilização da radiação emitida pelo  $^{222}\text{Rn}$  nos gases do solo (HÜSERS, 2011).

Devido à sua baixa solubilidade em água, NAPLs residuais são fontes, em longo prazo, da dissolução de contaminantes nas águas subterrâneas. Para o

planejamento de medidas de remediação em locais de contaminação por NAPL, uma adequada identificação da distribuição dessa fase no subsolo é necessária. O radônio apresenta uma forte afinidade por NAPLs, pois apresenta afinidade por substâncias orgânicas como benzeno, tolueno, octano, entre outras. Baseado neste fato, Hunkeler et al. (1997) aplicaram pela primeira vez  $^{222}\text{Rn}$  como marcador de ocorrência natural para detectar a contaminação por diesel em aquíferos. Schubert et al. (2007) determinaram a distribuição de  $^{222}\text{Rn}$  nos gases do solo em um aeródromo militar abandonado e poluído com combustível diesel. A aplicabilidade do radônio como indicador de um local contaminado por NAPLs residuais em posto de gasolina abandonado como fonte de contaminação do aquífero também foi confirmada nos estudos de Hunkeler e Schubert.

Na presença de NAPLs, a concentração  $^{222}\text{Rn}$  nas águas subterrâneas é substancialmente reduzida já que o radônio dissolve preferencialmente na fase dos NAPLs. Partindo do princípio de que a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  e a distribuição de tamanhos de grãos de poros é homogênea na matriz do aquífero, a atividade do  $^{222}\text{Rn}$  em águas subterrâneas contaminadas por NAPLs seria menor do que nas áreas não contaminadas. Quando a extensão do aquífero investigado é grande, no entanto, a concentração do rádio da matriz do aquífero pode não ser homogênea. A distribuição espacial de  $^{226}\text{Ra}$  no aquífero e, fatores como porosidade, densidade, permeabilidade e distribuição de tamanhos de grãos da matriz, devem ser levados em consideração quando o  $^{222}\text{Rn}$  for utilizado para detecção residual de NAPLs (FAN, 2007).

## **2. Non-Aqueous Phase Liquid – NAPLs**

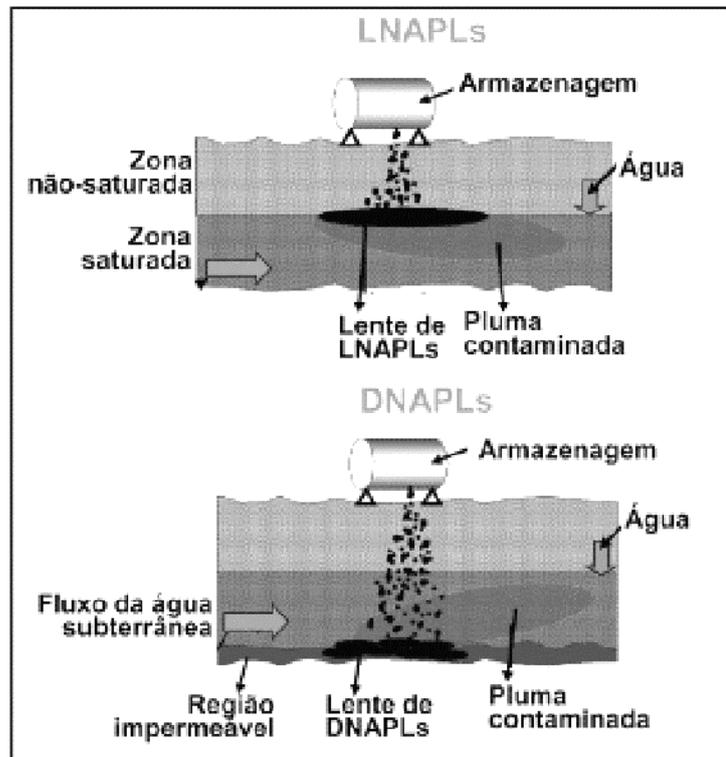
Os NAPLs, ou as fases líquidas não aquosas, são líquidos orgânicos e pouco miscíveis em água devido às diferenças físicas e químicas entre eles. Dessa forma cria-se uma interface entre os NAPLs e a água; as moléculas da superfície de cada líquido interagem mais intensamente com as moléculas do próprio líquido, não permitindo assim a miscibilidade entre eles. Os NAPLs podem ser divididos em dois grupos de acordo com sua densidade, quando são líquidos menos densos que a

água se chamam LNAPLs (light non-aqueous phase liquids), por sua vez quando eles são mais densos que a água, são chamados de DNAPLs (dense non-aqueous phase liquids) (NEWELL, 1995).

Os LNAPLs no ambiente estão comumente relacionados com a liberação de produtos petrolíferos, que são misturas orgânicas multicomponentes compostas por produtos que apresentam diferentes graus de solubilidade. Alguns derivados do petróleo como álcoois e o éter-metil-terciário-butílico são altamente solúveis em água, por sua vez benzeno, tolueno e xileno apresentam baixa solubilidade, enquanto os hidrocarbonetos de cadeias longas como o n-heptano e o n-dodecano apresentam solubilidade praticamente nula em água. Dessa forma, os LNAPLs apresentam, em longo prazo, grande potencial de contaminação contínua da água subterrânea (NEWELL, 1995). Os DNAPLs estão relacionados com atividades industriais sendo encontrados nos resíduos que contém solventes orgânicos, resíduos de preservação da madeira (ex.: pentaclorofenol), no alcatrão de carvão e em pesticidas. Os solventes clorados são o grupo em que os DNAPLs são mais frequentemente encontrados (HULING, 1991).

O NAPL que é liberado no ambiente, irá se movimentar para o interior do solo devido a ação da força da gravidade. Se pequena quantidade de NAPL foi liberado ele se moverá através da zona não saturada e será continuamente retido por forças capilares ficando como glóbulos residuais nos poros do solo até que todo o contaminante seja adsorvido e cesse o movimento. Porém, quando grande quantidade de NAPL é liberado os poros do solo irão adsorver o contaminante até a saturação. Dessa forma o líquido orgânico irá se movimentar até encontrar uma barreira física ou a camada freática, nesse caso o NAPL poderá mover-se lateralmente como uma camada contínua de fase livre ao longo do limite superior do lençol freático, se LNAPL, ou ao longo do limite inferior do lençol, se DNAPL (NEWELL, 1995). A área atingida pelos NAPLs juntamente com o seu movimento caracteriza a chamada pluma de contaminação. O comportamento apresentado pelos dois tipos de NAPL pode ser visualizado na Figura 02.

Figura 2 - Contaminação do solo e aquífero causado por derramamento de LNAPL e DNAPL respectivamente (FOGAÇA, 2015).



A presença de contaminantes como os NAPLs no solo permite a ocorrência de dois tipos de escoamento dependendo da porosidade desse solo e da humidade, podendo ocorrer escoamento bifásico com as fases ar e NAPL e escoamento trifásico com a existência de três fases, água, ar e NAPL. Conhecendo os dois tipos de fluxo que pode acontecer após um derramamento de NAPL no meio ambiente, pode-se perceber alguns fatores que irão influenciar esse fluxo como: as forças capilares e gravitacionais, a viscosidade, massa específica dos fluidos, tensão interfacial, propriedades químicas e físicas do solo, volume de NAPL derramado, dentre outras. Importante considerar ainda que os NAPLs podem se particionar entre os diferentes elementos presentes no meio poroso ao qual está escoando, sendo adsorvido pelo solo como já mencionado e se particionando para água e gases do solo (CASTRO, 2007).

## 2.1. LNAPL

Como já mencionado, uma vez que LNAPL é liberado no meio ambiente ele irá escoar pelo solo sendo adsorvido pelos poros do mesmo e formando uma saturação residual, se a quantidade de LNAPL presente no solo for suficiente para saturar a área de contaminação, esse contaminante irá alcançar o lençol freático, se espalhando pela superfície e formando uma pluma de contaminação nessa água subterrânea. No entanto é importante ressaltar que o LNAPL retido no solo, ou na zona não saturada pela lixiviação da água da chuva, é um potencial contaminante do lençol freático. Ao penetrar no solo a água da chuva pode dissolver compostos solúveis presentes no NAPL ou ainda arrastar o NAPL residual presente nos poros e fraturas do meio, provocando a contaminação da água. A partição dos constituintes do líquido orgânico para o solo, água e ar é de grande importância para se saber o destino desse contaminante no meio ambiente (NEWELL, 1995).

Ao atingir o lençol freático o LNAPL fica suspenso sobre o nível d'água, estando como uma fase livre contínua sob forças capilares e da gravidade, seu movimento nessa superfície é maior na direção do fluxo da água subterrânea. Um acúmulo relativamente grande de NAPL sobre o lençol freático pode ter como consequência, a diminuição do nível de água subterrânea, devido a compressão da franja capilar (CASTRO, 2007).

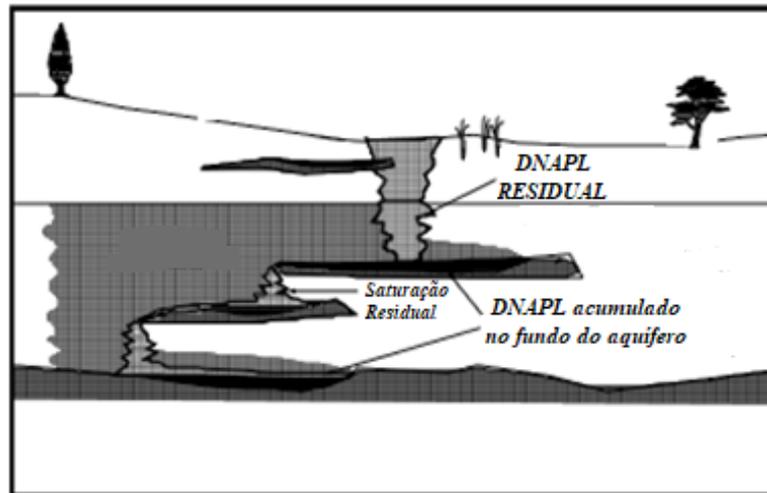
Outro fator que interfere na análise da contaminação por NAPLs é a sazonalidade, quando o nível freático abaixa a fase do NAPL móvel se movimenta junto com a água e deixa fase residual por onde passou, assim, quando o nível volta a aumentar apesar de acompanhar o movimento parte do LNAPL fica retida na zona saturada, sendo uma fonte de contaminação nesse ponto (CASTRO, 2007).

## 2.2. DNAPL

Assim como os LNAPLs, os DNAPLs também irão se movimentar verticalmente no solo sob a ação das forças da gravidade e capilaridade, responsável também pelo movimento horizontal dos contaminantes. Além disso ao penetrar no solo os DNAPLs também ficarão retidos formando glóbulos residuais isolados, ou a saturação residual. (HULING, 1991). Apesar das semelhanças entre os dois tipos de NAPLs, a contaminação por DNAPL é mais complicada de se remediar, afinal os DNAPLs não se biodegradam facilmente; devido sua alta densidade eles fazem com que a região contaminada seja mais profunda e; suas propriedades físicas permitem o fluxo através de pequenas fraturas do solo, aumentando ainda mais a profundidade da contaminação (CASTRO, 2007).

Quando grande volume de DNAPL é liberado no ambiente observa-se que a zona não saturada não é capaz de reter todo o contaminante como saturação residual, dessa forma o DNAPL continua se movimentando verticalmente até atingir camadas com baixíssima permeabilidade ou rocha. Em função da inclinação da camada os DNAPLs continuam a se movimentar e, ao atingir o lençol freático, se acumulam criando uma camada de DNAPL até atingirem pressão suficiente para deslocar a água e se acumular no fundo do aquífero, pois, como o próprio nome, indica eles são mais densos que a água. Se a base do aquífero for fraturada os DNAPLs irão se infiltrar formando regiões de saturações residuais mais profundas além de se acumular em contato com o lençol, permitindo sua movimentação horizontal formando piscinas, que são regiões de alta saturação residual, tal movimento pode ser visualizado na Figura 03 (HULING, 1991).

Figura 3 - Distribuição do DNAPL ao ser liberado no ambiente.  
(HULING, 1991 - Modificado).



### 3. Técnicas convencionais de identificação de contaminação por NAPL

O diagnóstico tradicional de zonas contaminadas por NAPL podem ser feitos de formas diretas e/ou indiretas, ou seja, por meio de sondagens mecânicas e coleta de amostras para análise geoquímica ou por métodos geofísicos. As técnicas diretas possibilitam avaliações da área contaminada através da análise de amostras de solo e/ou água, tendo como objetivo a determinação da saturação residual, além da identificação da fase livre e avaliação da relevância da parcela dissolvida em água (EISENBERG, 2001).

O método direto de análise de solos mais empregado é a cromatografia gasosa, sendo as amostras analisadas em laboratório. Para esse tipo de análise utiliza-se parâmetros como o TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo) e o BTXE (benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno), estes que possuem maior toxicidade. Para a análise de água freática coleta-se as amostras através de poços de monitoramento temporários ou definitivos. Sabendo que o objetivo da análise em água é identificar o contaminante dissolvido, deve-se coletar as amostras de forma a evitar o contato com a fase de NAPL livre (AZAMBUJA et al., 2000).

É importante destacar que para diagnosticar plumas de contaminação é imprescindível a amostragem de solos e água, no entanto eles possuem um custo elevado que nem sempre está disponível, dessa forma surge a importância das técnicas de sondagens indiretas. As sondagens indiretas permitem delinear estratigráficamente, hidrogeologicamente e a própria pluma, apesar de não definirem a exata geometria da pluma, podem delinear o problema permitindo o uso das sondagens diretas mais direcionado (AZAMBUJA et al., 2000).

As técnicas indiretas, ou geofísicas, identificam a contaminação por meio de comparações entre as propriedades de referência, como a condutividade elétrica, essas técnicas são qualitativas e não permitem a quantificação dos contaminantes do meio. O método indireto auxilia o diagnóstico, minimizando os problemas de morosidade e custo dos métodos diretos em relação às amostragens. Ele permite a delimitação rápida e contínua da distribuição lateral e em profundidade da pluma de NAPL. Os métodos indiretos mais frequentemente empregados são geo-radar e, principalmente, a eletroresistividade, que envolve a medição da resistividade elétrica: A maioria dos materiais presentes no solo não são bons condutores de eletricidade, dessa forma fluxos de corrente significativos se devem à água nos poros e do seu conteúdo iônico, a verificação da presença de NAPL se dá pois o contraste de resistividade elétrica entre as águas subterrâneas e os hidrocarbonetos é muito grande, normalmente  $10^0$  para  $10^{11}$  (AZAMBUJA et al., 2000).

Este trabalho irá estudar uma forma que envolve tanto o método direto como o indireto de se determinar e delimitar zonas de contaminação por NAPL, no entanto, economicamente viável. Será utilizada as concentrações de radônio presente nos gases do solo, bem como na água subterrânea. A técnica possibilita não somente a verificação da presença de NAPL, como também, a delimitação da zona de contaminação, além de permitir quantificar o NAPL residual presente nos poros do solo. Para a avaliação utiliza-se um monitor de radônio que irá facilitar e diminuir os custos e o tempo de avaliação da determinação e remediação das diversas áreas contaminadas por hidrocarbonetos. O método já foi empregado em outros estudos como no trabalho de BARBOSA (2005), que determinou a distribuição de  $^{222}\text{Rn}$  nos gases do solo em um posto de combustível do município de Rio Claro (São Paulo – Brasil).

## 4. Detectores de radiação

Detectores de radiação são instrumentos capazes de indicar a presença de radiação quando esta existe. Nesses dispositivos, a radiação interage com um meio material podendo ser medida ou caracterizada. Os processos mais utilizados para isso são os que envolvem geração de cargas elétricas, geração de luz, sensibilização de películas fotográficas, criação de traços no material, geração de calor e alteração em processos químicos (KNOLL, 1999).

Os detectores de radiação são, geralmente, constituídos de elemento ou material sensível à radiação integrados a um sistema que traduz as alterações sofridas por esse material em uma grandeza de medição de radiação. Para que o detector seja apropriado para a medida da radiação é necessário que ele apresente características tais como: repetitividade, reprodutibilidade, estabilidade, exatidão, precisão, sensibilidade e eficiência (KNOLL, 1999).

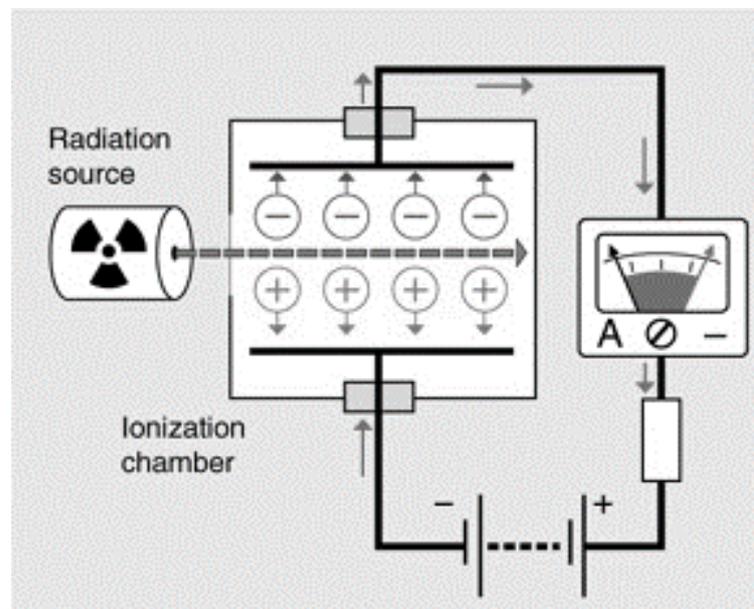
Para a escolha de um detector deve-se considerar, dentre outros fatores, o tipo de radiação que se deseja medir. O fator tipo de radiação é de grande importância, pois as radiações interagem de forma diferente com o meio e, dessa forma, um detector adequado para um tipo de radiação pode ser completamente inadequado para outro tipo (TAUHATA *et al.*, 2014).

### 4.1 Câmara de Ionização

Ao passar por um gás, uma partícula carregada é capaz de excitar e ionizar moléculas desse meio gasoso. Os íons podem ser formados pela interação direta com a partícula incidente ou por um processo secundário no qual parte da energia da partícula é transferida para um elétron de alta energia. O íon positivo e um elétron livre são chamados de par iônico e são o componente básico na formação do sinal elétrico da câmara de ionização (KNOLL, 1999).

Basicamente, a câmara de ionização consiste em um cilindro preenchido com gás, ao qual um campo elétrico é mantido por meio de uma diferença de potencial. Ao atravessar o meio sensível da câmara de ionização, um fóton ou uma partícula carregada, pode ser capaz de converter algumas moléculas de gás em íons positivos e elétrons, dependendo da energia da radiação. Esses íons e elétrons migram para as paredes e fio, gerando um pulso de corrente. O sinal produzido é amplificado possibilitando medir a radiação incidente (KNOLL, 1999).

Figura 4 - Esquema de uma câmara de ionização.

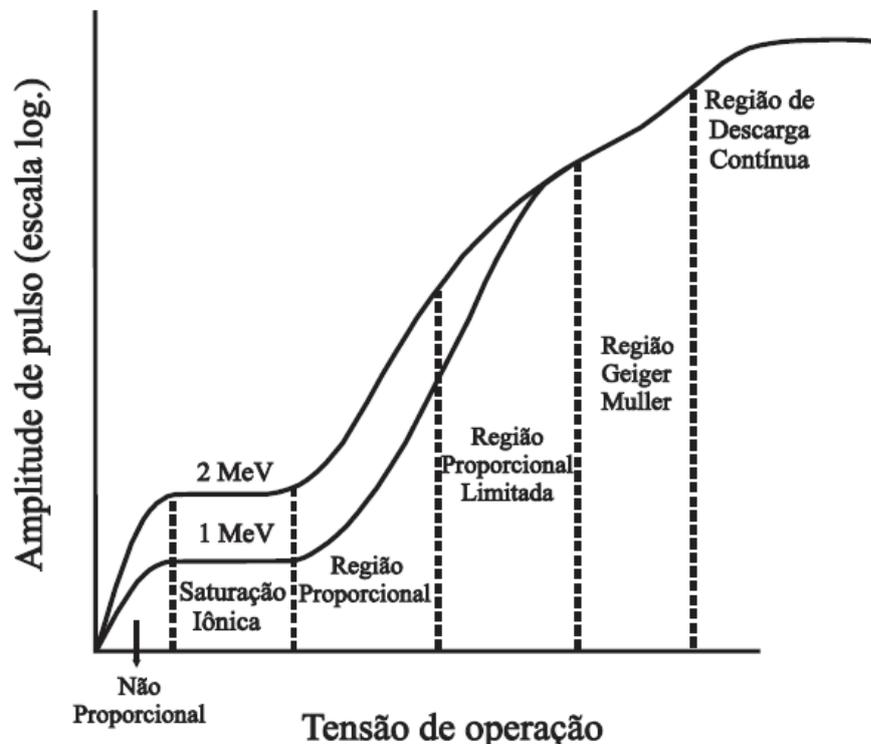


“Câmara de ionização” é, exclusivamente, um termo para se referir a detectores nos quais pares de íons são coletados no gás. A câmara de ionização é o mais simples dos detectores a gás e, assim como os demais detectores, pode ser operada em modo corrente ou pulso. Dependendo da radiação incidente a interação pode ser direta ou secundária (raios delta) e o parâmetro de interesse é o número total de pares iônicos gerados (SUITA, 2013).

A formação dos pares de íons depende da energia da radiação incidente ao gás no volume sensível do equipamento, afinal a probabilidade de interação da radiação com o gás, ou seção de choque, varia com essa energia. O intervalo de variação da energia pode ser separado em seis regiões que irão determinar o tipo de detector a

gás necessário aquela região, que é determinada pelas características específicas de geração e coleta de carga (Figura 5). No caso da câmara de ionização a região em que ela opera é a de saturação iônica, na qual após certo valor de energia os íons formados são coletados e o sinal apresentado é proporcional a energia da radiação, esse sinal permanece inalterado para um intervalo de energia (TAUHATA *et al.*, 2014).

Figura 5 - Regiões de operação dos detectores a gás.  
(KNOLL, 1999)



## 5. Radônio

### 5.1. Breve Histórico

O radônio (Rn) foi descoberto em 1899 quando Pierre Curie (1859-1906) e Marie Curie (1867-1934) observaram que o ar que circundava sais de Rádio (Ra) era

radioativo. Após esse fato, em 1900, Friedrich Ernest Dorn (1848-1916) também observou presença de gás radioativo sendo emanado do Ra e a ele chamou de “emanação do rádio”. Mais tarde, em 1903, Fritz Geisel (1852-1927) e André-Louis Debierne (1874-1949), independentemente, detectaram liberação de gás a partir de compostos de Actínio (Ac) e chamaram de “emanação do actínio” e, em 1904 Ernest Rutherford (1871-1937) constatou que compostos de Tório também liberavam um gás radioativo e chamou-o de “emanação do tório” (AFONSO, 2009).

Em 1904, William Ramsay (1852-1916) verificou que as linhas espectrais da “emanação do rádio” eram similares as dos elementos argônio, criptônio e xenônio, dessa forma o novo gás descoberto deveria ser pertencente à família dos Gases Nobres na tabela periódica. Em 1910, Ramsay e Robert Whytlaw-Gray (1887-1958) isolaram pela primeira vez o Rn em quantidades visíveis e constataram que se tratava do gás mais denso conhecido e que sua massa estava em torno de 222,5 g.mol<sup>-1</sup> (AFONSO, 2009).

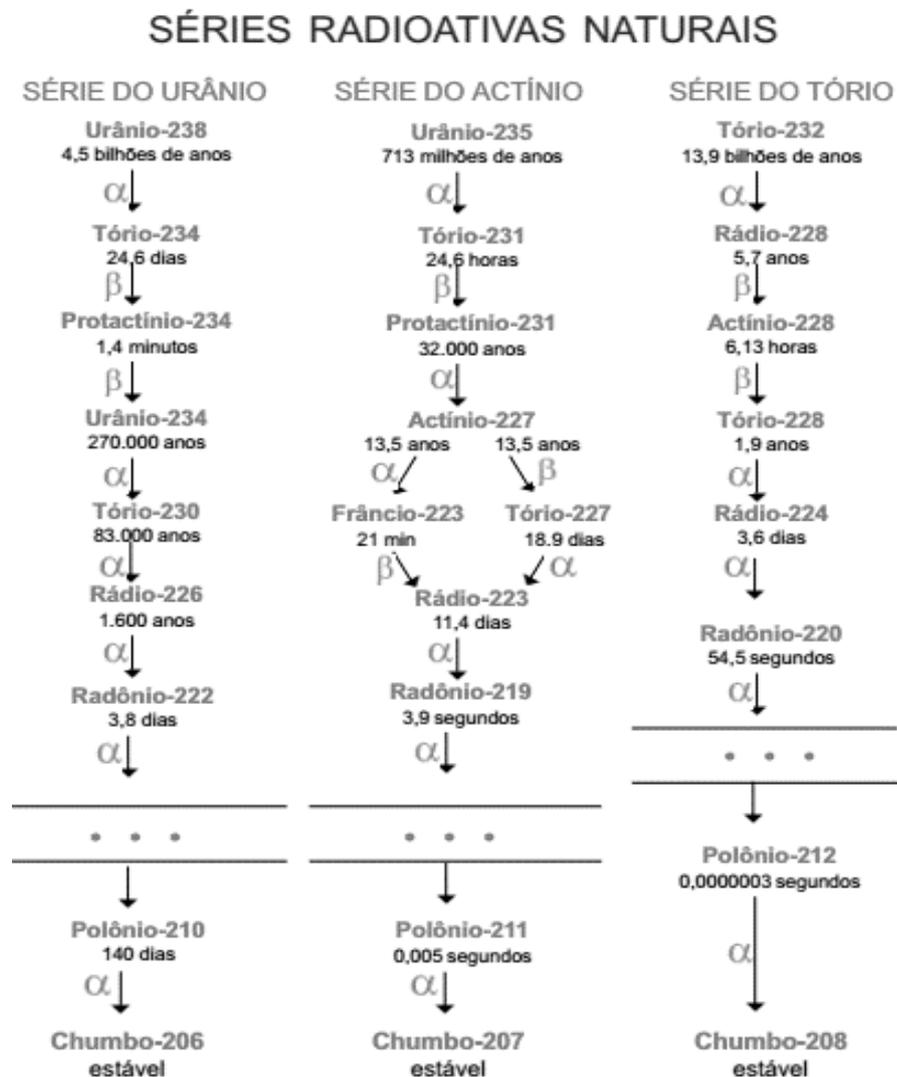
Somente em 1923, o nome radônio (Rn) para a “emanação do rádio” foi adotado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e, seguindo a mesma lógica Torônio (Tn) para a “emanação do tório” e actinônio (An) para a “emanação do actínio”. Alguns anos mais tarde, com a descoberta dos isótopos, verificou-se que as emanações observadas anteriormente pertenciam a um mesmo elemento químico e, por apresentar meia vida maior que as demais emanações, esse elemento foi chamado de radônio. O isótopo proveniente do Ra ficou então sendo o <sup>222</sup>Rn, do Tn o <sup>220</sup>Rn e do An o Rn-219, sendo que todos eles se desintegram emitindo partículas alfa (AFONSO, 2009).

## 5.2 Características do Radônio

O <sup>219</sup>Rn é um gás nobre radioativo pertencente a série de decaimento natural do <sup>235</sup>U, ou série do actínio, verifica-se que a contribuição desse isótopo de urânio como fonte radioativa natural é pequena, pois o <sup>238</sup>U apresenta atividade específica cerca de 20 vezes maior que a observada no <sup>235</sup>U. O <sup>220</sup>Rn provém do decaimento

radioativo do  $^{224}\text{Ra}$ , pertencendo a série de decaimento natural do tório ( $^{232}\text{Th}$ ), esse que é cerca de quatro vezes mais abundante que o urânio na crosta terrestre. Por último, o  $^{222}\text{Rn}$  é formado a partir do decaimento alfa do  $^{226}\text{Ra}$  e pertence a série de decaimento natural do urânio ( $^{238}\text{U}$ ), (BONOTTO, 2004). A Figura 6 mostra as três séries naturais de decaimento, verifica-se que o  $^{222}\text{Rn}$  é o isótopo de maior meia vida, sendo esse o motivo de ser o principal isótopo estudado no presente trabalho.

Figura 6 - Séries naturais de decaimento radioativo  
(CARDOSO, 2000)



O gás radônio é insípido, inodoro e incolor a temperatura ambiente; sua densidade é aproximadamente  $1,217 \text{ g.L}^{-1}$  nas condições normais de temperatura e pressão, sendo o gás mais denso conhecido atualmente. O radônio apresenta pontos de fusão e ebulição muito baixos quando comparados a compostos de similar massa molar, além disso ele é o gás nobre mais solúvel em água, porém, ainda assim, apresenta baixa solubilidade, sendo mais solúvel em solventes orgânicos (AFONSO, 2009). A emanção do radônio, que significa sua passagem da fase sólida para os interstícios, acontece devido ao recuo oposto ao da partícula alfa no momento do decaimento do rádio ou por difusão. A razão entre o número de átomos de radônio emanados da matriz do mineral e o total de átomos de radônio produzidos é chamada de coeficiente de emanção ( $\epsilon$ ) (SCHUBERT *et. al*, 2015).

Ainda na Figura 6 observa-se que todos os isótopos do radônio são provenientes de isótopos do rádio. A existência de rádio em praticamente todo material mineral permite a constante produção de radônio em todo solo ou matriz de aquíferos. Assim, o radônio é um gás passível de ser encontrado em todos os terrenos. Apesar da ubiquidade do radônio, sua concentração de atividade se distribui espacialmente segundo características litológicas, pedológicas e geoquímicas da área, sendo assim, variação significativa de concentração de um dado lugar que não esteja ligada à essas características pode ser um indicador de processos ou condições fora do padrão natural, um exemplo é a contaminação do solo por NAPLs (SCHUBERT *et. al*, 2015).

A concentração de Rn nos gases do solo na Região Metropolitana de Belo Horizonte geralmente está entre 10 e 120  $\text{kBq.m}^{-3}$  e ela depende dos valores de atividade do rádio ( $A_{Ra}$ ) e do coeficiente de emanção, bem como da porosidade ( $n$ ) e da densidade aparente da matriz do mineral ( $\rho_d$ ), como mostrado na Eq. 1 (LARA, 2014).

$$C_{\infty} = \frac{\epsilon \cdot A_{Ra} \cdot \rho_d}{n} \quad (1)$$

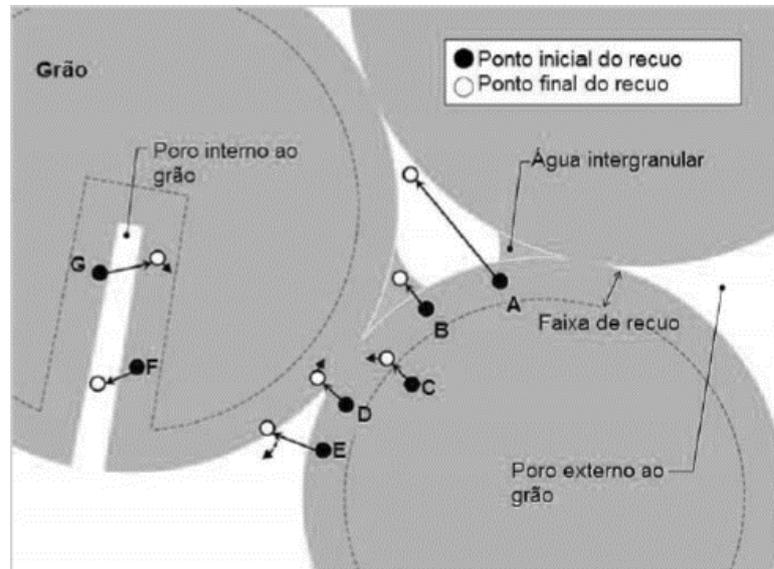
## 6. Fator de emissão do radônio no solo

Como os isótopos do radônio são gases, após formados os átomos, eles podem escapar do sólido de origem para os interstícios do solo. Contudo, nem todos os átomos de radônio formados são liberados para o espaço poroso e mobilizados. Depois de serem formados os átomos de radônio podem seguir três diferentes destinos: eles podem viajar curtas distâncias e permanecer embutido no mesmo grão em que foi gerado; viajar através do espaço do poro e ficar retido em um grão adjacente ou; ser liberado para dentro do espaço poroso. Nos dois primeiros casos não há emissão do radônio, que fica preso no interior do grão, porém no terceiro caso o radônio é emitido ficando nos poros de rochas e solos, a fração de radônio liberada para os poros é o chamado coeficiente de emissão (SCHUMANN *et. al*, 1996).

A emissão do radônio, como anteriormente mencionado, leva em consideração dois fatores, o recuo alfa e a difusão, no entanto o coeficiente de difusão do radônio no sólido é muito baixo e, dessa forma, o principal fator considerado é o recuo da partícula alfa (SAKODA *et. al*, 2011). Para que o radônio seja capaz de ocupar o espaço poroso, o recuo entre as partículas formadas pelo decaimento do rádio (partícula alfa e átomo de radônio) deve estar de acordo com a distância da superfície do grão e do poro. Além da emissão ter de obedecer a distância de recuo, a partícula alfa deve ser emitida em uma direção favorável à emissão do radônio, que, no caso, deve estar direcionada para o interior do sólido (TANNER, 1980). A emissão do radônio pelos grãos pode ser analisada na Figura 7, que ilustra um esquema do fenômeno de emissão.

Figura 7 - Esquema do fenômeno de emanção do radônio. Emanação: A, B, E e F. Não Emanação: C, D e G. Se o radônio não puder difundir do poro interior para o exterior o radônio em F não deve ser considerado emanado.

(Adaptado de SAKODA, 2011)



Considerando os fatores que contribuem para o escape do radônio de um solo ou de um grão mineral observa-se que o tamanho e a forma do grão são de suma importância no controle do coeficiente de emanção do solo. A granulometria interfere no quanto o urânio e o rádio estão próximos a superfície do grão de forma a permitir o escape do radônio recém-formado para o espaço poroso. O coeficiente de emanção do radônio será, portanto, inversamente proporcional ao tamanho do grão, ou seja, ele aumenta linearmente com a diminuição da área de superfície específica do grão (SCHUMANN *et. al*, 1996).

Outros fatores que interferem na emanção do radônio é a erosão e a umidade presente no meio. Os produtos de erosão do solo são capazes de absorver ou se complexar com o urânio e o rádio, controlando assim a distribuição desses radionuclídeos no solo. A umidade pode interferir de forma direta na emanção, uma vez que uma fina camada de água que circunda os grãos do solo, pode retardar o radônio à medida que ele é expelido do grão (diminui a energia cinética), o que aumenta a probabilidade de o radônio permanecer no espaço poroso e não o atravessar e penetrar no grão adjacente (SCHUMANN *et. al*, 1996).

Em caso de alto teor de umidade no solo, o radônio expelido se particiona entre as fases água e gases do solo, dessa forma existirá mais radônio na fase gasosa, no entanto isso não interfere no coeficiente de emanção do radônio, já que ele é definido como a proporção de átomos de radônio liberados no espaço poroso, ou seja, independe do meio que preenche esse espaço (SCHUMANN *et. al*, 1996).

## **7. Mecanismo de transporte do radônio no solo**

O transporte do radônio, após ser emanado das rochas, tende a acontecer no sentido da superfície da crosta terrestre por uma combinação dos processos de difusão molecular e fluxo convectivo, podendo ser realizado por um processo microscópico, no qual a difusão molecular e o fluxo do gás são dominantes, ou por um processo macroscópico, no qual o radônio passa por meio das fissuras do solo. O processo de difusão acontece da região de maior concentração para uma de menor concentração, ele é o processo de migração do radônio dominante em solos de baixa permeabilidade. Por sua vez, o transporte por convecção acontece através de um meio poroso quando o fluxo laminar e a resistência ao fluxo é dominada pela viscosidade de um fluido, esse processo tende a dominar em solos muito permeáveis. Se houver percolação, grande parte do radônio é transportado pela água (RABELO *et al.*, 2003).

Vários fatores estão relacionados ao transporte do gás radônio através do solo tais como o tamanho e a configuração do espaço poroso. Além disso, a taxa de exalação do radônio, que é a porção do gás que não sofreu perda e, assim foi liberado para a atmosfera ( $\text{Bq.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ), apesar de contínua, é determinada por fatores meteorológicos, como temperatura e umidade; pela concentração de rádio nos solos e rochas; pela densidade; porosidade; e permeabilidade do solo (LARA, 2013). Os fatores que interferem na exalação estão também relacionados a emanção do gás.

## 7.1 Difusão Gasosa

A difusão através do ar atmosférico acontece segundo a lei de Fick. Assim, para concentrações diluídas de radônio no ar, a lei de Fick pode ser escrita como (NAZAROFF, 1992):

$$J^d = -D_0 \nabla I_a \quad (2)$$

Onde  $J^d$  é a densidade de fluxo de atividade do radônio devido à difusão ( $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $D_0$  é a difusividade molecular ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $I_a$  é a concentração da atividade do radônio ( $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e  $\nabla$  é o operador gradiente ( $\text{m}^{-1}$ ). A lei de Fick baseia-se em observações experimentais e é consistente com a teoria cinética para um gás ideal. A difusividade do  $^{222}\text{Rn}$  no ar é de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (NAZAROFF, 1992).

Para o cálculo da difusão do radônio através dos poros do solo é preciso considerar dois efeitos da matriz sólida: a redução da área através da qual o radônio pode difundir; e o aumento do comprimento médio do caminho que o radônio deve atravessar para atingir um ponto a partir de outro. Esses fatores são incorporados na substituição do coeficiente de difusão binária  $D_0$  com um coeficiente de difusão efetivo  $D_e$ . A densidade de fluxo radônio no solo, resultante da difusão, por unidade de área do meio poroso pode ser obtida por (UNSCEAR, 1993; NAZAROFF, 1992):

$$J_D = C_{Ra} \cdot \lambda_{Rn} \cdot f \cdot \rho \cdot [D_e / (\lambda_{Rn} \cdot \varepsilon)]^{1/2} \quad (3)$$

Onde  $J_D$  é a taxa de exalação de atividade por unidade de área e de tempo ( $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $C_{Ra}$  é a concentração de  $^{226}\text{Ra}$  no solo ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $\lambda_{Rn}$  é a constante de decaimento do  $^{222}\text{Rn}$  ( $\lambda_{Rn}=2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ );  $f$  é a fração de emanação, definida como a

razão do número de átomos de radônio liberados pelo número de átomos formados pelo decaimento radioativo do  $^{226}\text{Ra}$  em uma unidade de tempo;  $\rho$  é a densidade do material ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $D_e$  é o coeficiente de difusão efetiva ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ); e  $\varepsilon$  é a porosidade do material. A expressão entre parênteses está relacionada ao comprimento da difusão (UNSCEAR, 1993). Tipicamente, o coeficiente de difusão efetivo do radônio no solo com baixo teor de umidade é  $3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (NAZAROFF, 1992).

A concentração de atividade do radônio nos gases do solo a profundidades de 70-100 cm foi relatada em vários estudos, que mostram variações na concentração de radônio no dia a dia e variações sazonais. Algumas variações podem ser atribuídas às mudanças temporais de temperatura e umidade do solo, que afetam o coeficiente de emanção ( $f$ ), a porosidade ( $\varepsilon$ ), e o coeficientes de partição ( $K$ ) (NAZAROFF, 1992). A água desempenha um papel importante na influência do coeficiente de difusão do radônio no solo. Em solo saturado, o coeficiente de difusão do radônio pode ser reduzido para  $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (TANNER, 1964). Observa-se aqui o efeito da água de bloquear a fração do espaço de poro disponível.

## 7.2. Convecção

A convecção, ou advecção, acontece devido a diferenças de pressão ocasionadas pela condição meteorológica. O fluido (água ou gás) nos poros do solo atuam como transportador do radônio, ou seja, durante a convecção o radônio move-se passivamente no meio. Contaminações no solo, como por líquidos orgânicos, pode gerar um forte fluxo convectivo, em caso de líquidos voláteis, pois os compostos voláteis, após se vaporizarem, serão capazes de arrastar o gás radônio do meio (MORAES, 1982).

O transporte convectivo de um fluido em um meio poroso, quando o fluxo é laminar e a resistência ao fluxo é dominada pela viscosidade, pode ser descrito pela Lei de Darcy. Tendo  $V_D$  como o vetor velocidade superficial;  $k$  como a permeabilidade intrínseca do solo;  $\mu$  como a viscosidade dinâmica do fluido; e  $\nabla P$  como o gradiente

de pressão dinâmica ou perturbadora, tem-se que a Lei de Darcy é escrita como (NAZAROFF, 1992):

$$V_D = -\frac{k}{\mu} \cdot \nabla P \quad (4)$$

Sabendo-se a velocidade superficial do ar através do solo, o fluxo de atividade do radônio por unidade de áreas é expresso por:

$$J^a = \frac{I_a V_D}{\varepsilon_a} \quad (5)$$

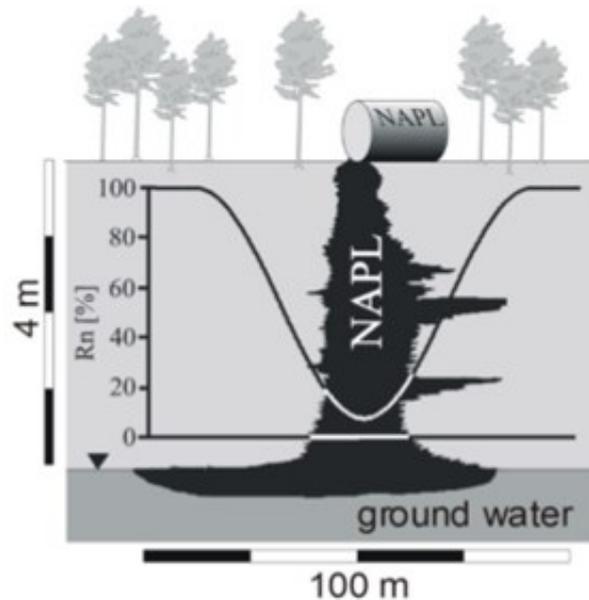
Onde  $J^a$  é o fluxo de atividade do radônio devido à convecção;  $I_a$  é a concentração de atividade do radônio e  $\varepsilon_a$  é a porosidade preenchida por ar (NAZAROFF, 1992).

## 8. Radônio como indicador da presença de NAPLs

O Radônio apresenta maior afinidade por compostos orgânicos não polares quando se compara sua solubilidade com água e ar. Dessa forma, ao entrar em contato com NAPLs ele tenderá a se dissolver, conseqüentemente, esse radônio, que está naturalmente disponível na subsuperfície, irá acumular na fase orgânica e a sua concentração na água subterrânea e gás do solo será reduzida em comparação com as áreas sem qualquer contaminação por NAPL (Figura 8). Além da afinidade do radônio pelas fases orgânicas, ele é um componente de ocorrência natural nos gases do solo, característica que permite sua utilização como traçador capaz de identificar áreas contaminadas por NAPLs, ou seja, ao mapear a concentração de radônio de uma área suspeita de contaminação através de uma rede de

amostragem, é possível que se localize, de forma indireta, a zona de contaminação (HÜSERS, 2011).

Figura 8 - Esquema da distribuição do radônio em uma área contaminada por LNAPL.  
(HÜSERS, 2011)



Para melhor compreender o uso do radônio como indicador de áreas contaminadas por NAPLs, quatro diferentes Figuras apresentadas por SEMPRINI *et. al* (2000) podem ser analisadas. As Figuras são curvas de concentração de Rn em aquíferos versus a distância até a zona contaminada para diferentes graus de saturação residual (Figura 9), para diferentes velocidades da água subterrânea a um grau de saturação residual de 4.5% (Figura 10), para diferentes comprimentos da zona de contaminação por NAPLs (Figura 11) e para diferentes porosidades do aquífero (Figura 12). As características do comportamento da concentração de radônio são similares em água e solo (SEMPRINI *et. al*, 2000).

Figura 9 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes graus de saturação residual.

(SEMPRINI *et. al*, 2000)

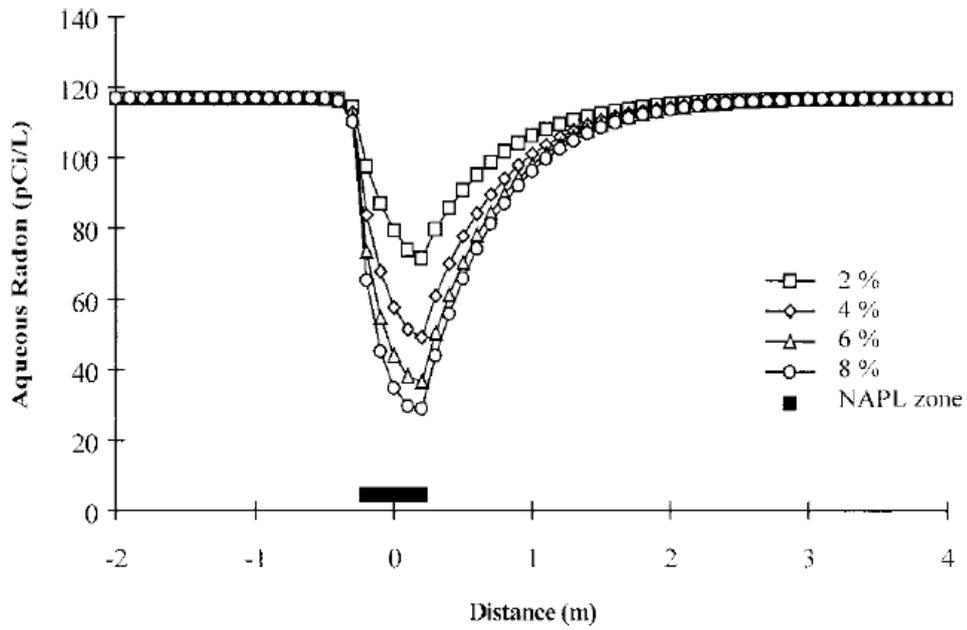


Figura 10 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes velocidades da água subterrânea com saturação residual de 4,5%.

(SEMPRINI *et. al*, 2000)

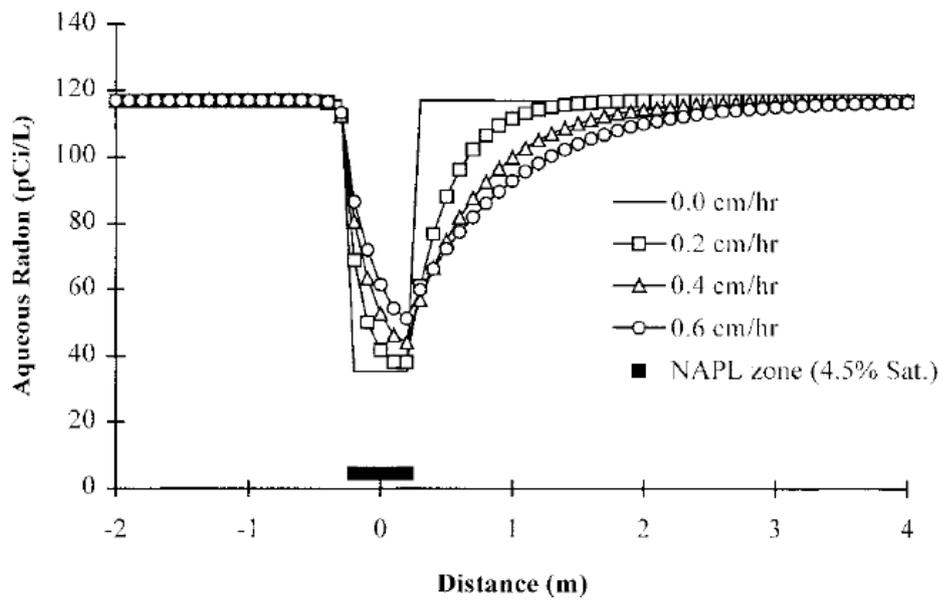


Figura 11 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes comprimentos de áreas de contaminação.

(SEMPRINI *et. al*, 2000)

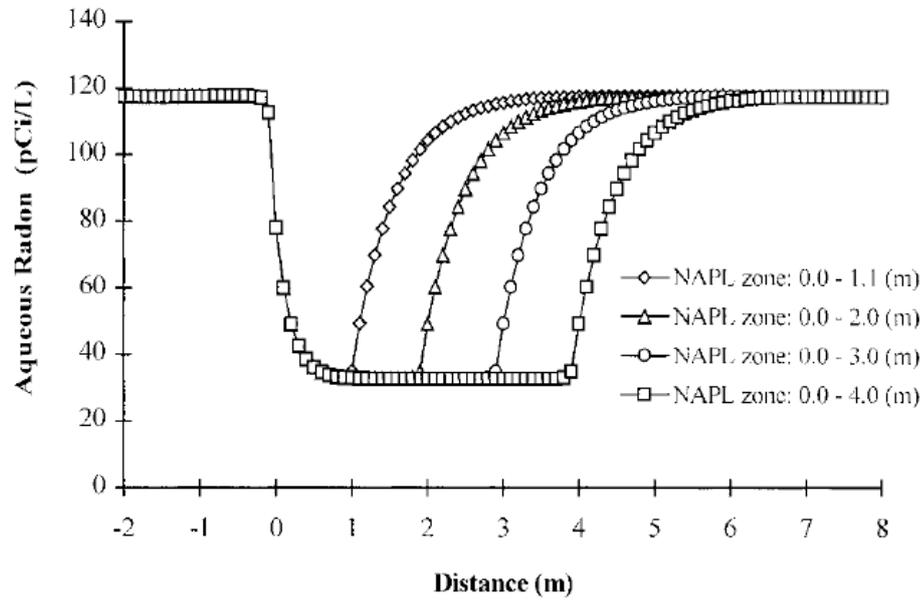
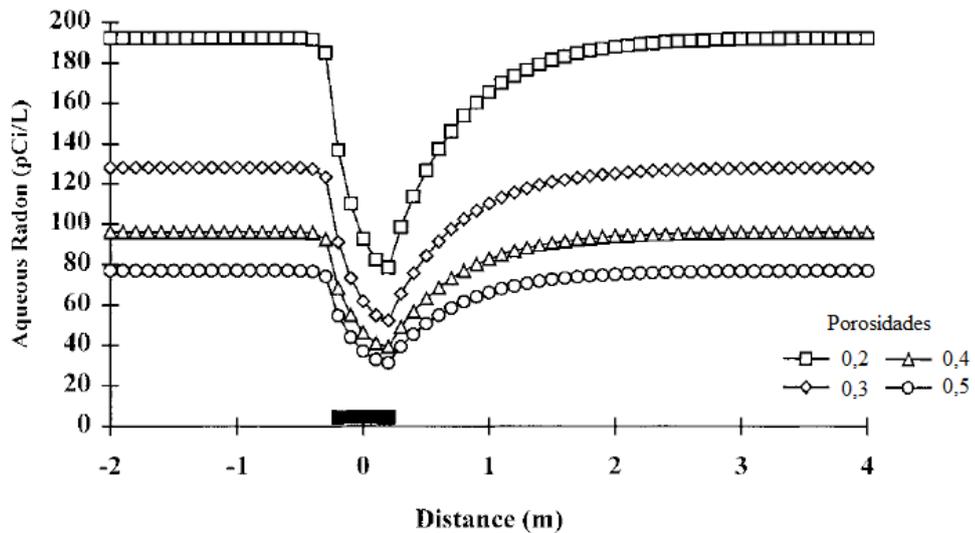


Figura 12 - Concentração de radônio no aquífero versus a distância à zona contaminada para diferentes porosidades do aquífero.

(SEMPRINI *et. al*, 2000)



Na Figura 9 a concentração de Rn, que está em equilíbrio com a emissão do mesmo pela matriz do aquífero, na ausência de contaminação por NAPL é máxima, por outro lado, próximo da zona de contaminação por NAPL a concentração decresce sendo mínima no centro da pluma e para maior valor de saturação. Na Figura 10, para valores de saturação residual de 4,5%, observa-se uma relação entre a velocidade da água subterrânea e a concentração de radônio. Ainda existe uma diminuição considerável da concentração de Rn na zona de contaminação por NAPL, porém quanto maior a velocidade da água subterrânea menos intensa é essa queda (SEMPRINI *et. al*, 2000).

Na Figura 11, que demonstra a concentração do radônio em função do comprimento da zona de NAPL, observa-se a forte relação entre a zona de contaminação e a concentração de Rn, nota-se que independentemente do tamanho da zona de NAPL um déficit máximo de concentração de Rn é sustentado em toda sua extensão. Na Figura 12 pode-se concluir como as mudanças de porosidade podem afetar a concentração de Rn, quanto menor a porosidade maior a concentração de Rn no aquífero (SCHUBERT, 2015).

## 9. Coeficiente de partição e a concentração de Radônio

O coeficiente de partição, ou distribuição, é uma grandeza que informa a tendência de um soluto se distribuir entre duas fases não miscíveis, ou seja, ele indica a tendência preferencial de um soluto X se dissolver em uma fase ou em outra. A grandeza é definida como sendo a razão entre a concentração do soluto em uma fase A pela concentração do mesmo em uma fase B. Considerando o radônio como o soluto e as fases de NAPL e água como as fases pelas quais ele irá se distribuir, tem-se que a equação do coeficiente de distribuição é (CANTO, 2016):

$$K_{NAPL/W} = \frac{C_{NAPL}}{C_w} \quad (6)$$

Onde  $K_{NAPL/W}$  é o coeficiente de partição,  $C_{NAPL}$  é a concentração de radônio na fase de NAPL e  $C_w$  é a concentração de radônio na fase água (SCHUBERT, 2015).

A compreensão da distribuição do radônio entre o NAPL residual, os gases do solo e a água é fundamental para se utilizar as concentrações de radônio como um traçador para se determinar quantitativamente o NAPL presente na região estudada. Para se obter a concentração de radônio em um solo contaminado por NAPL leva-se em consideração, além dos parâmetros já mencionados na Eq. 1 ( $C_\infty = \frac{\varepsilon \cdot A_{Ra} \cdot \rho_d}{n}$ ), os espaços porosos ocupados (saturação do solo) pelos gases do solo ( $S_{SG}$ ), pela água ( $S_w$ ), pelo NAPL ( $S_{NAPL}$ ), o coeficiente de partição do radônio entre água e gases do solo ( $K_{W/SG}$ ) e entre NAPL e gases do solo ( $K_{NAPL/SG}$ ). A saturação total dos líquidos que estão ocupando os poros ( $S_F$ ) é a soma da saturação na fase NAPL e na fase de água ( $S_{NAPL} + S_w$ ), dessa forma é possível, partindo da Eq. 1, se obter a seguinte equação de concentração do radônio (SCHUBERT, 2015):

$$C_\infty = \frac{\varepsilon \cdot A_{Ra} \cdot \rho_d}{n \cdot (1 - S_F + K_{W/SG} \cdot S_F \cdot (1 - X_{NAPL}) + K_{NAPL/SG} \cdot X_{NAPL} \cdot S_F)} \quad (7)$$

Onde  $X_{NAPL}$  é a fração de NAPL em  $S_F$ .

Caso se considere apenas a presença dos gases do solo e NAPLs, ou seja, caso a região estudada seja uma região onde a umidade do solo possa ser desprezada, temos a fração  $X_{NAPL} = 1$  e nesse caso a Eq. 7 se reduz para Eq. 8:

$$C_\infty = \frac{\varepsilon \cdot A_{Ra} \cdot \rho_d}{n \cdot (1 - S_{NAPL} + K_{NAPL/SG} \cdot S_{NAPL})} \quad (8)$$

Por sua vez, caso exista uma contaminação do aquífero, isto é, caso o volume dos gases do solo no espaço poroso seja insignificante, a concentração do radônio na

água subterrânea contaminada pelo NAPL residual irá depender do coeficiente de partição entre NAPL e água ( $K_{NAPL/W}$ ) e será dada pela Eq. 9. Em ambos os casos, porém, se nenhum NAPL é encontrado na região estudada (se  $S_{NAPL} = 0$ ), as equações se reduzem à Eq. 1 (SCHUBERT, 2015).

$$C_{\infty} = \frac{\varepsilon \cdot A_{Ra} \cdot \rho_d}{n \cdot (1 - S_{NAPL} + K_{NAPL/W} \cdot S_{NAPL})} \quad (9)$$

## 10. Parâmetro de Hildebrand

Apesar de inerte, o gás radônio apresenta boa solubilidade em NAPLs, sendo cerca de 40 vezes mais solúvel em NAPL do que em água, quando em mesmas condições de temperatura. Essa solubilidade do radônio em NAPL pode ser explicada de forma quantitativa utilizando o Parâmetro de Hildebrand, que é definido como a raiz quadrada da energia coesiva por unidade de volume (Eq. 10), sendo  $c$  a densidade de energia coesiva (SHUBERT, 2001):

$$\delta = \sqrt{c} [Pa^{\frac{1}{2}}] \quad (10)$$

A densidade de energia coesiva é dado por:

$$c = \frac{\Delta_t \cdot U_g}{V}, [Pa] \quad (11)$$

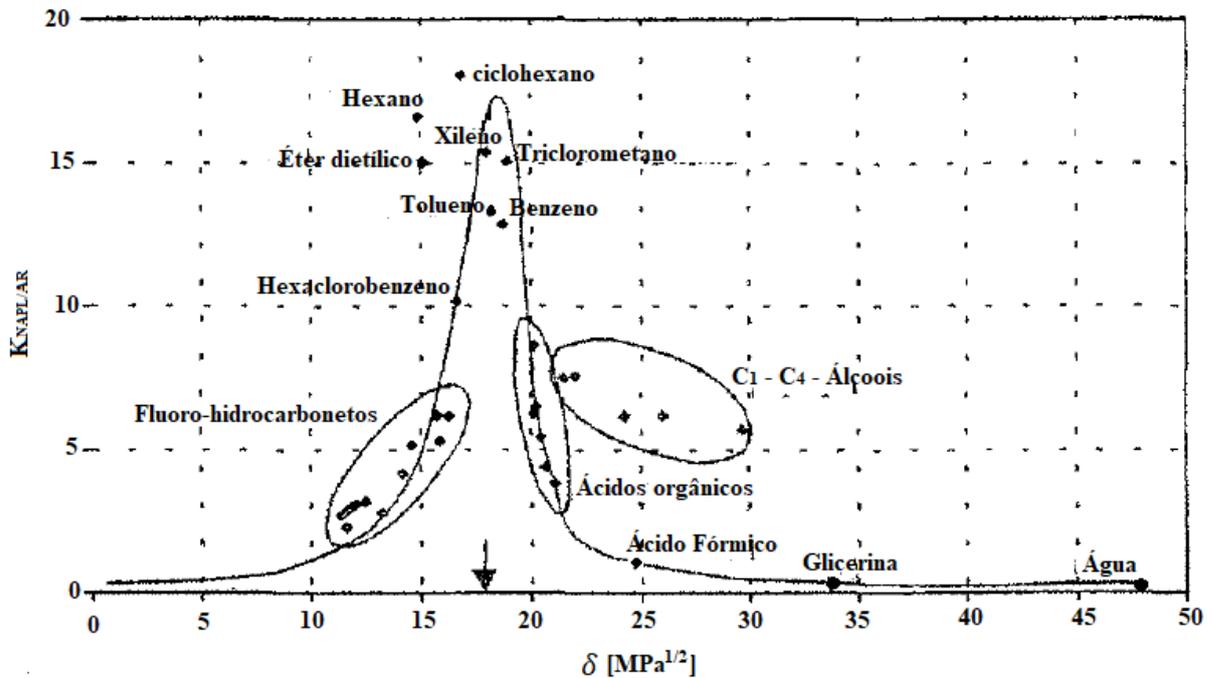
Onde ( $\Delta_l U_g$ ) é a energia molar de vaporização, ou seja, a energia necessária para vaporizar um mol de uma substância, e  $V$  o volume da substância. Utilizando entalpia molar de vaporização ( $H$ ), sabendo que  $R$  é a constante geral dos gases e  $T$  é a temperatura, o cálculo do Parâmetro de Hildebrand é (SHUBERT, 2001):

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_l H_g - RT}{V}} \quad (12)$$

A maior solubilidade do radônio em NAPL do que em água pode ser explicada pelo Parâmetro de Hildebrand, no entanto, é importante ressaltar que esse parâmetro é uma propriedade de estado líquido da matéria. Dessa forma, quando se tem gases eles devem ser tratados como solutos hipoteticamente líquidos à pressão atmosférica. Uma substância com um alto Parâmetro de Hildebrand requer maior energia dispersiva quando misturada a uma substância de baixo parâmetro, o que resulta em imiscibilidade, mas, duas substâncias de semelhantes Parâmetros de Hildebrand têm energia dispersiva suficiente para se solubilizar (SHUBERT, 2001).

Entendendo o Parâmetro de Hildebrand é possível relacioná-lo com o coeficiente de partição do radônio entre NAPL e água que, como já mencionado, indica a tendência de um soluto se solubilizar em uma ou outra fase. Essa relação pode ser visualizada na Figura 13, onde se observa que substâncias com parâmetros de Hildebrand semelhantes tendem a ser miscíveis.

Figura 13 - Parâmetro de Hildebrand para alguns NAPLs, a água e o radônio ( $\delta = 18 \text{ MPa}^{1/2}$  – indicado pela seta) à 20°C versus o coeficiente de partição do radônio  $K_{\text{NAPL/ar}}$  e  $K_{\text{W/ar}}$  (para a água). (SHUBERT *et al.*, 2001)



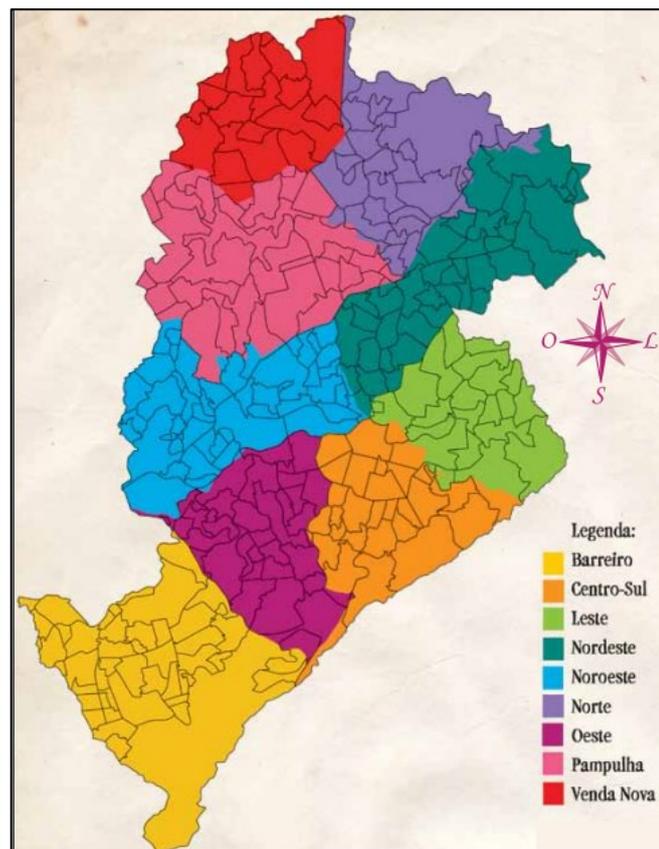
A Figura mostra que as substâncias com maior coeficiente de partição do radônio entre elas e o ar (L – Coeficiente de Oswald), ou seja, o radônio dissolve-se preferencialmente nelas, apresentam o parâmetro de Hildebrand próximo a  $18 \text{ MPa}^{1/2}$ , já que o radônio tem um parâmetro de  $18,1 \text{ MPa}^{1/2}$ . Tal solubilidade do radônio não é verificada na água devido ao seu alto parâmetro de Hildebrand ( $\delta = 47,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ) (BARTON, 1975).

## 11. Características da área estudada

O local estudado neste trabalho localiza-se na região Oeste de Belo Horizonte (Figura 14). A região Oeste apresenta importantes referências urbanas como parques de exposições, escolas, universidades, estações de metrô e diversos postos de combustível. É uma região com topografia acidentada, de uma forma

geral, apresentando uma declividade variável de 20 a 50%, caracterizada pela existência de solos de rochas graníticas. Em 2010, segundo o Atlas de Desenvolvimento Humano do Brasil, a região apresentava uma população de cerca de 40.000 habitantes e um índice de desenvolvimento humano (IDH) de 0,876. O IDH para a Região Metropolitana de Belo Horizonte é de 0,774 (ATLAS BRASIL).

Figura 14 - Regiões de Belo Horizonte



Com relação a concentração esperada de radônio para a região, segundo trabalhos de LARA *et al.* (2015), essa concentração deveria estar entre 10 e 50 KBq.m<sup>-3</sup>, que é a concentração encontrada em 70% da RMBH (LARA *et al.*, 2015). Assim é esperado que a área não contaminada por NAPL se apresente nesta faixa de concentração e, uma redução significativa exista na área sobre a pluma.

Considerando o histórico da região com grande desenvolvimento e crescimento e, sabendo da existência de diversos postos de gasolina, foi feito, juntamente a

Secretaria de Meio Ambiente de Minas Gerais, um levantamento de possíveis áreas contaminadas por vazamento de combustível. Dessa forma, foi nos apresentado um posto de combustível, o qual o proprietário já sabia do problema existente e havia solucionado o problema de seu reservatório, mas ainda era necessário o monitoramento da pluma de NAPL que havia contaminado a área. O trabalho foi realizado por tanto nesse posto, onde já se sabia da contaminação e de sua provável dimensão, possibilitando o desenvolvimento da validação do método estudado.

## CAPÍTULO 2 – Materiais e Métodos

### 1. Alpha Guard

Neste trabalho deseja-se medir a radiação emitida pelo gás emissor de radiação alfa  $^{222}\text{Rn}$ , que apresenta maior meia vida entre seus isótopos, as medidas pretendidas deveriam ser instantâneas e o detector ser portátil, de fácil transporte já que medidas seriam realizadas em campo. Dessa forma, o detector utilizado foi o detector a gás do tipo câmara de ionização, no qual a radiação interage com o meio sensível provocando excitação e ionização dos átomos, formando pares elétron-íon que dependem dos gases e da radiação ionizante.

Para as medidas da concentração de radônio nos gases do solo foi utilizado o monitor *AlphaGUARD*<sup>®</sup>, que tem grande prestígio internacional já sendo utilizados em diversos estudos de monitoramento de radônio. O modelo utilizado foi o PQ2000 PRO, fabricado pela SAPHYMO GmbH, Alemanha. O equipamento utilizado é de propriedade do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN), instituição parceira deste projeto de pesquisa.

Figura 15 - *AlphaGUARD*<sup>®</sup>.



O *AlphaGUARD*<sup>®</sup> utiliza um espectrômetro alfa constituído por uma câmara de ionização de contagem de pulsos otimizados, nela o gás se difunde em um cilindro com filtro de fibra de vidro, o qual retém os produtos de decaimento do radônio. Os pulsos elétricos gerados na câmara, passam por unidade pré-amplificadora de baixo ruído e alto ganho e, então, são digitalizados, permitindo determinar as concentrações de radônio e avaliá-las. O *AlphaGUARD*<sup>®</sup> é, portanto, ideal para monitorar as concentrações de radônio continuamente, sendo essa concentração expressa em Bq.m<sup>-3</sup> (ARTUR *et al.*, 2013).

## 2. Determinação dos coeficientes de partição do <sup>222</sup>Rn entre água e NAPLs

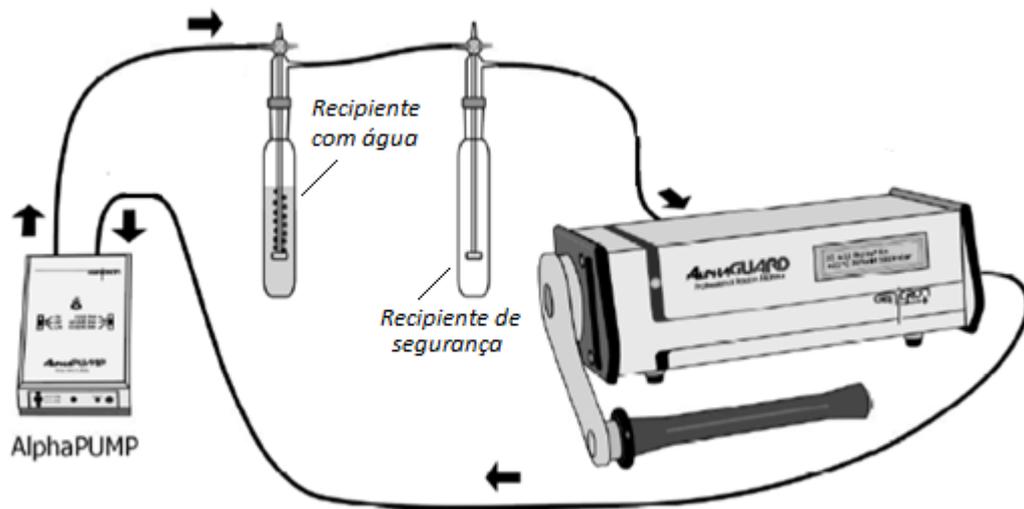
Como mostrado na Eq. 7, é de fundamental importância o conhecimento do coeficiente de partição do radônio entre o NAPL e água, pois ele contribui para o conhecimento da real contaminação de uma zona fonte de NAPL. Nesse sentido foram feitos experimentos em laboratório com diferentes tipos de NAPLs (gasolina, álcool combustível, diesel, querosene e azeite de oliva), que permitiram o cálculo do particionamento entre a água e essas misturas de NAPL (SHUBERT *et al.*, 2007).

Para o cálculo do coeficiente de partição primeiramente foi necessário a medida da concentração de radônio em águas de poços (ricas em radônio) sem e com a presença dos NAPLs estudados. A água foi coletada diariamente de forma a evitar ao máximo perdas significativas de radônio (recipiente totalmente preenchido e vedado), assim a água ao chegar no laboratório ainda apresentava boa concentração de radônio e possibilitava a medida para o cálculo do coeficiente.

Para tal medida foi utilizado o equipamento *AlphaGUARD*<sup>®</sup>, que é um equipamento portátil que mede as partículas alfa emitidas pelo radônio do ar através da carga total produzida pela ionização de um meio gasoso, em adição, fornece informações de temperatura, umidade e pressão atmosférica, pois apresenta sensores integrados (SHUBERT *et al.*, 2007). Os dados obtidos através das medidas foram coletados e tratados pelo *software DataExpert* e pelo Excel, respectivamente.

Para a determinação dos coeficientes de partição do radônio entre água e as misturas de NAPLs foi feita uma montagem em circuito fechado como mostrado na Figura 16. A medida da concentração de radônio baseou-se na medida de sua concentração no ar, retirando-o da água e medindo o ar no sistema fechado, após estabilização, foi intercalando o NAPL e realizando novas medidas até nova estabilização.

Figura 16 - Sistema fechado montado para análise da concentração de radônio.



No circuito foi colocado uma bomba de gás (mantida com uma vazão constante de  $0,5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), um monitor de radônio no ar (*AlphaGUARD*<sup>®</sup> – operando em modo 1min-Flow), um recipiente de 600mL para a água, um recipiente de segurança de 150mL e manguerias plásticas, que asseguraram mínima perde de radônio do sistema por difusão. Como forma de garantir que nenhuma gota de água ou NAPL prejudicasse a integridade do *AlphaGUARD*<sup>®</sup> e da bomba de ar, o recipiente de segurança foi adicionado ao sistema.

Foi colocado 450mL de água de poço no recipiente de água e foi medido a concentração do radônio retirado da água no ar até a estabilidade do sistema. Após atingir a estabilização foi adicionado um recipiente de 300mL com o NAPL (Figura 17), nele foi colocado 200mL de NAPL e, novamente, foi esperado que o sistema

atingisse uma nova estabilidade com relação a concentração de radônio. Tal procedimento foi repetido por quatro vezes para cada uma das misturas de NAPL analisadas.

Figura 17 - Montagem do sistema fechado após adicionar o NAPL ao circuito.



O cálculo do coeficiente de partição do radônio para NAPL e água depende do coeficiente de partição entre água e ar (coeficiente de Oswald), que é função da temperatura. A temperatura considerada foi de 20°C, que foi a temperatura do sistema durante as medidas, dessa forma, o  $K_{w/air}$  utilizado nos cálculos foi de 0,23 (NEWELL, 1995). A média dos valores das concentrações ( $C^*_{air}$ ) na primeira fase do experimento (equilíbrio da água) foi convertida em um inventário de radônio do sistema fechado utilizado por SCHUBERT *et al.* (2007) pela seguinte equação:

$$I = C^*_{air}(V^*_{air} + K_{w/air}V_w) \quad (9)$$

Onde  $V^*_{air}$  é o volume de ar no sistema, que nesse momento foi de  $1,01 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , e  $V_w$  o volume de água, que no caso foi de  $4,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ . Para a segunda fase do

experimento (após adição de NAPL) o valor médio de concentração de radônio no ar do sistema ( $C_{air}^{**}$ ) foi utilizado na determinação do coeficiente de partição do radônio entre o NAPL e a água com a utilização do inventário anteriormente calculado e da seguinte fórmula utilizada por SCHUBERT *et al.*(2007):

$$K_{NAPL/w} = \frac{I}{V_{NAPL}K_{w/air}C_{air}^{**}} - \frac{V_{air}^{**}}{V_{NAPL}K_{w/air}} - \frac{V_w}{V_{NAPL}} \quad (10)$$

Onde  $V_{NAPL}$  é o volume do NAPL no sistema, que é de  $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ,  $V_{air}^{**}$  é o volume de ar nessa fase do experimento, que é de  $1,144 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ .

Todos os resultados foram tratados como descrito a cima, os coeficientes de cada um dos NAPLs analisados (gasolina, etanol, azeite de oliva, diesel e querosene) foram obtidos calculando a média e o erro associado. Os NAPLs escolhidos para esse experimento levaram em consideração o local em que, posteriormente, seriam feitas medições de radônio em campo, no caso, em um posto de gasolina. Assim, foram analisados combustíveis e, para poder de comparação de resultados com outros autores, azeite de oliva também foi analisado.

### 3. Seleção dos pontos de amostragem

Como no local escolhido já se sabia da existência de uma pluma de NAPL (diesel) e, já se havia sido realizada uma estimativa da pluma ali presente, os pontos de amostragem foram escolhidos levando-se em consideração os dados fornecidos em estudo anterior de monitoramento do posto encomendado pela PMBH. Os pontos escolhidos buscaram abranger lugares com e sem a provável presença do NAPL, de forma que fosse possível observar a redução da concentração de radônio no solo na área da pluma em relação aos valores do entorno da pluma. No entorno da pluma era esperado valores na faixa de concentração indicada por LARA *et al.* (2015).

Durante o desenvolvimento do trabalho alguns fatores foram limitantes, como as condições meteorológicas; acesso ao local de medida sem que o posto fosse exposto e sem perturbar o funcionamento do mesmo; a geologia do local, que algumas vezes não permitia a penetração da sonda no solo (piso do posto, pavimentação asfáltica da rua, dentre outros); e a disponibilidade da câmara de ionização *AlphaGuard*<sup>®</sup> utilizada na pesquisa. Assim, as medições foram realizadas de forma a se obter uma relação entre o efeito da presença do contaminante NAPL e a distribuição da concentração de radônio nos gases do solo.

Considerando o provável fluxo da pluma, a topografia da área e o nível de dificuldade de realizar as medidas, foram escolhidos 22 pontos de amostragem como pode ser verificado na Figura 18. Quatro pontos distantes da possível contaminação foram realizados, além de vários outros na área da fonte de contaminação e nas proximidades. Dessa forma seria possível a desejada validação do método de utilização da concentração de radônio na determinação de presença de NAPL.

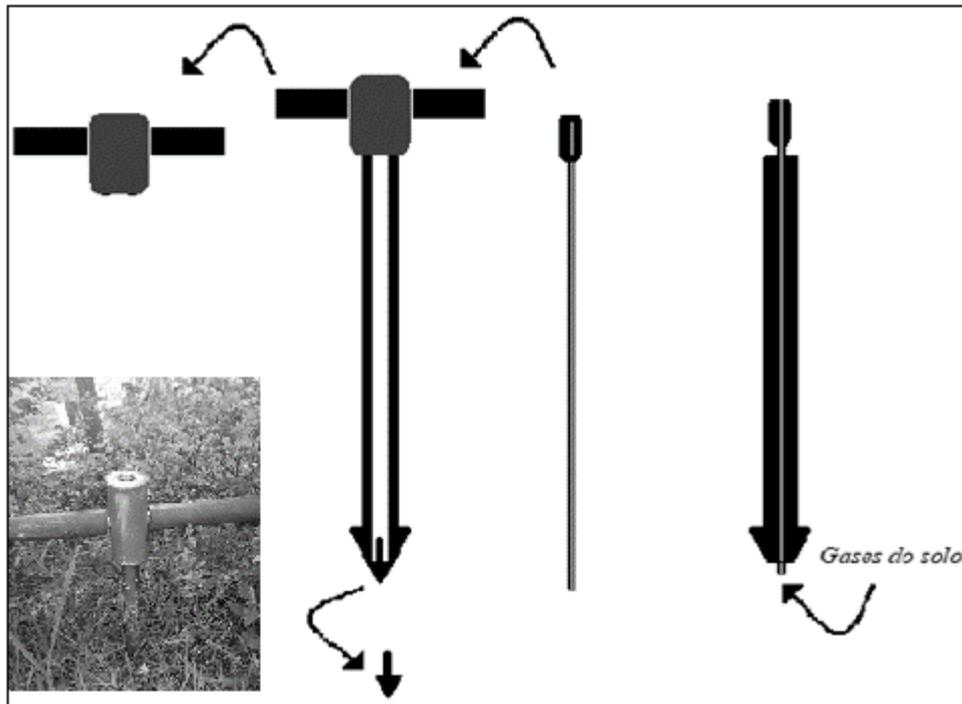
Figura 18 - Pontos de medida da concentração de Radônio nos gases do solo. Em amarelo área da pluma anteriormente estudada.



#### 4. Medidas da concentração de $Rn^{222}$

Para a determinação da concentração de radônio nos gases do solo foi utilizado o monitor de radônio portátil *AlphaGUARD*®, modelo PQ 2000 PRO, que operou no modo de fluxo contínuo com intervalo de um minuto entre as medidas. Para a medida utilizou-se uma sonda metálica, a qual, após inserida no solo, foi adicionado um capilar com a função de retirar a vedação da sonda e permitir que os gases do solo fossem succionados por uma bomba (*AlphaPUMP*®) e transportados até o monitor *AlphaGUARD*® (Figura 19).

Figura 19 - Após a sonda metálica ser inserida no solo, retira-se a estrutura utilizada como apoio para fixá-la e um capilar é inserido, ele irá empurrar o rebite de vedação da sonda permitindo que os gases do solo sejam coletados.



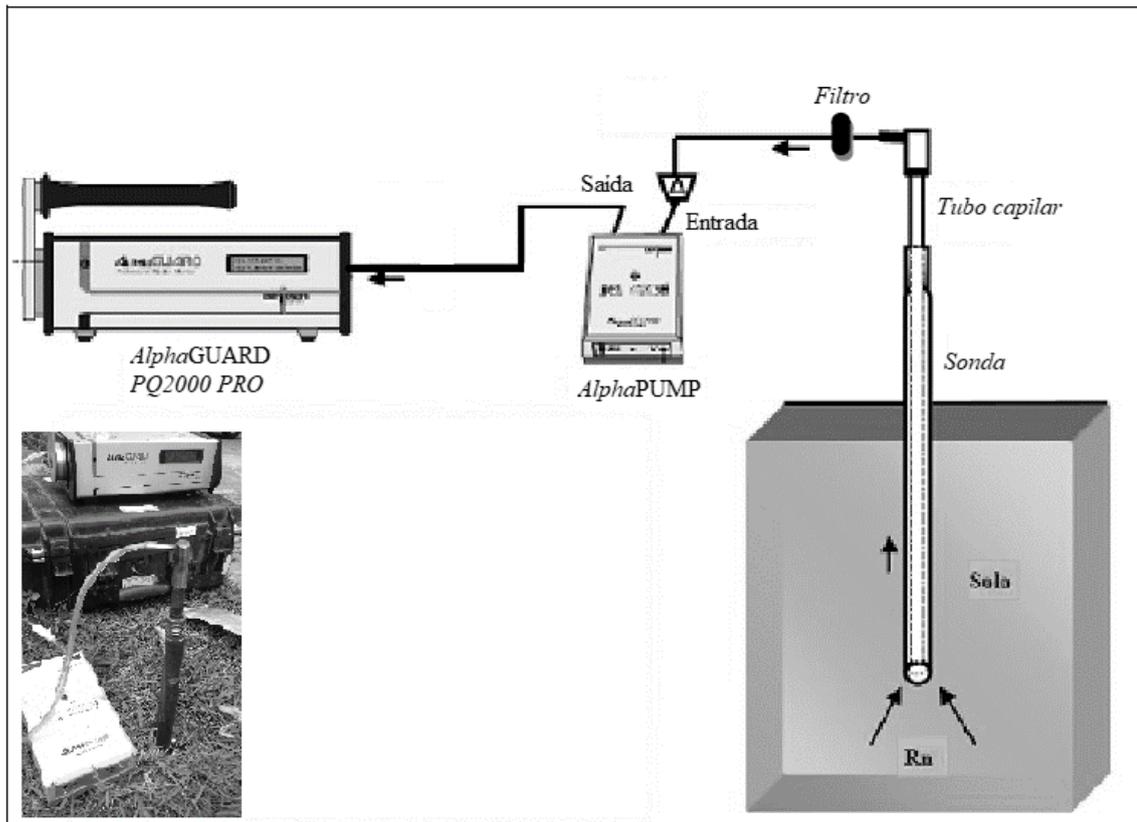
Com o auxílio de uma marreta a sonda metálica foi inserida no solo a uma profundidade superior a 0,7 metros. Tal profundidade se justifica pois, em estudos anteriores, foi constatado que a partir de 0,7 metros não há interferência, significativa, do ar atmosférico na medida dos gases do solo.

Após a inserção da sonda, um capilar é colocado e, em sua extremidade superior, é conectado uma bomba ( $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), que é então conectada ao *AlphaGUARD*<sup>®</sup>. Os gases do solo são forçados a fluir continuamente através do tubo capilar e, dessa forma, ir para dentro do detector, onde são feitas as medidas das concentrações de radônio desejadas.

A bomba permaneceu ligada até que as concentrações de atividade do radônio ( $^{222}\text{Rn}$ ) + torônio ( $^{220}\text{Rn}$ ) registradas adquirisse uma estabilidade. Após esse tempo a bomba foi desligada, no entanto, a contagem permaneceu até o completo desaparecimento dos átomos de  $^{220}\text{Rn}$  pelo decaimento e, assim, não influenciassesem nos valores de concentração medidos. O decaimento de todo  $^{220}\text{Rn}$

foi então observado quando novo equilíbrio nas medidas foi observado, indicando contagem somente do  $^{222}\text{Rn}$ . A montagem do circuito descrito pode ser visualizada na Figura 20, onde as setas indicam a direção do fluxo dos gases do solo.

Figura 20 - Esquema do circuito montado para a medida dos gases do solo.  
(LARA, 2013 – Modificado)

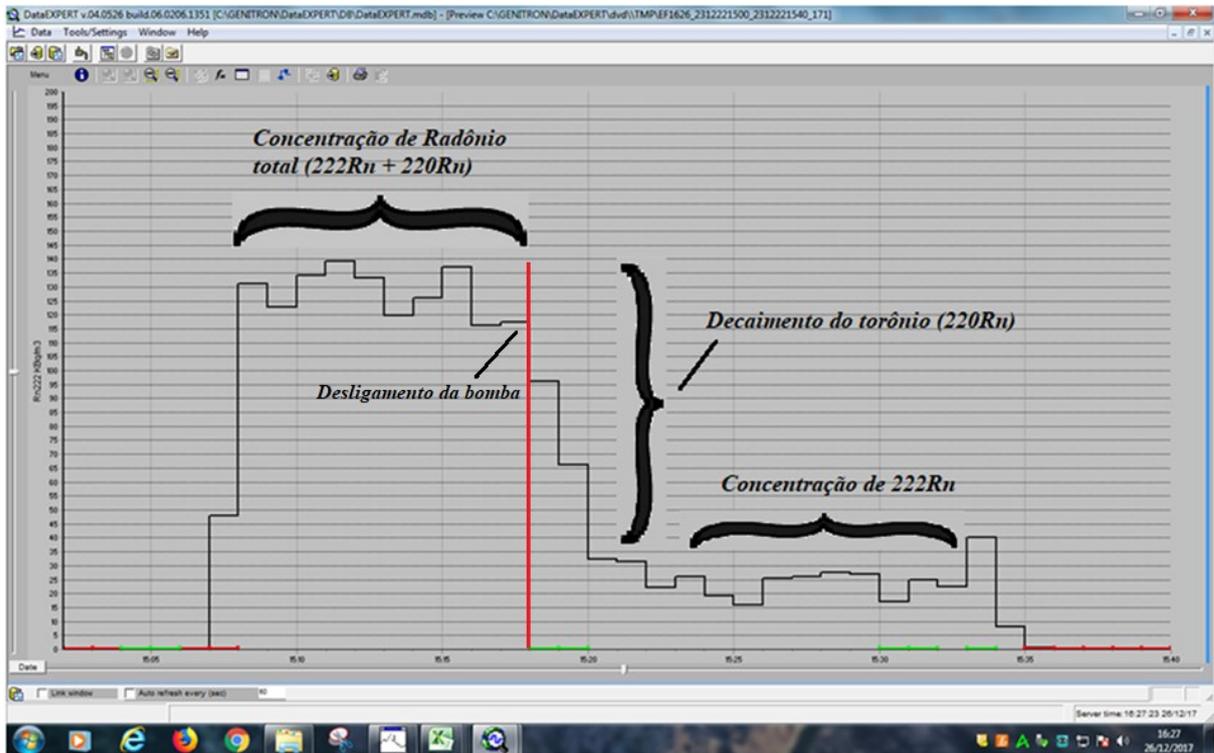


De forma geral, os tempos decorridos com a bomba, ligada e desligada, foi cerca de 15 minutos para cada uma das formas. Ao fim das medidas, o equipamento foi desconectado do capilar e a bomba novamente ligada, esse procedimento tem o objetivo de purgar a câmara de ionização. A câmara fica totalmente preenchida com ar atmosférico e a concentração observada de radônio diminui consideravelmente, indicando valores menores que  $1000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Após a “limpeza” do equipamento pode-se dar início a nova medição.

O protocolo de medida foi baseado no procedimento SAPHYMO e já foi utilizado em vários trabalhos como os de SCHUBERT *et al.* (2006), LARA (2015) e SANTOS (2010). Dentre as vantagens do método utilizado destaca-se a facilidade de utilização do *AlphaGUARD*<sup>®</sup>, a rapidez na obtenção de resposta, bem como a possibilidade de tratamento dos dados pelo próprio *software DataExpert* fornecido junto com o *AlphaGUARD*<sup>®</sup>. Após as medidas os dados foram analisados através do *DataExpert* e exportados para uma planilha eletrônica para novos estudos. Todos os dados foram arquivados e utilizados na determinação das concentrações médias dos isótopos <sup>222</sup>Rn e <sup>220</sup>Rn com seus respectivos desvios padrões (LARA, 2013).

Para cada ponto foi realizada uma determinação da concentração de radônio a cada 1 minuto, estando o equipamento programado para operar no modo “flow” ao ritmo de um resultado por minuto. Dessa forma, e com o auxílio do *DataExpert* (software da SAPHYMO) foi gerado um gráfico de concentração em função do tempo conforme mostrado na Figura 21. No primeiro patamar do gráfico tem-se a concentração de radônio (<sup>222</sup>Rn) mais o torônio (<sup>220</sup>Rn) presentes no solo. Observa-se que após desligada a bomba essa concentração diminui consideravelmente formando a seguir um segundo patamar, que representa a concentração do <sup>222</sup>Rn livre de torônio. O decaimento de <sup>220</sup>Rn é representado pela queda da concentração observada, sendo assim possível mensurá-lo indiretamente.

Figura 21 - Gráfico gerado pelo AlphaGUARD com indicação das regiões de Radônio + Torônio, decaimento do Torônio e concentração do Radônio estudado.



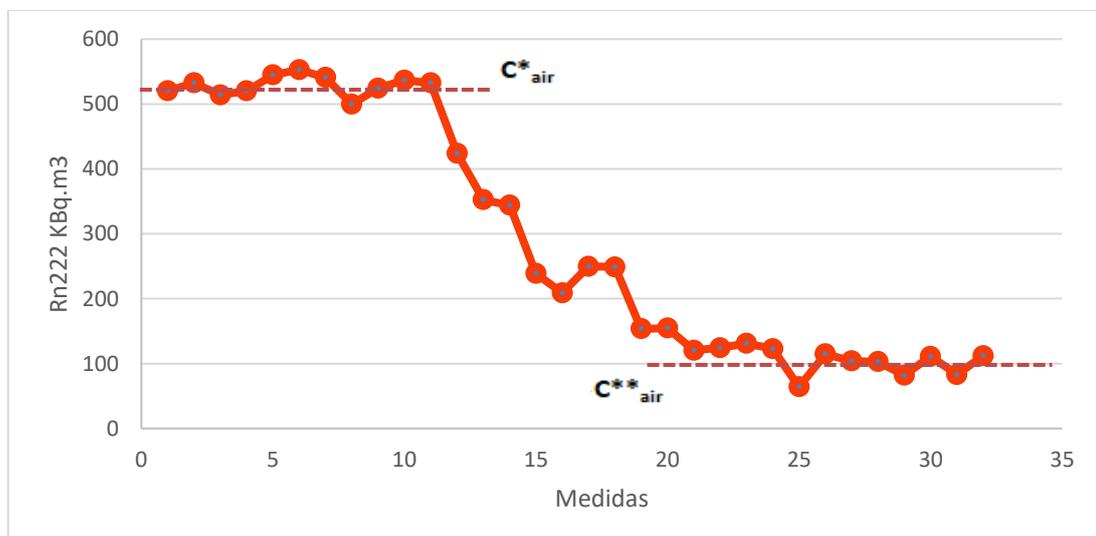
## CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussões

### 1. Coeficiente de partição do $^{222}\text{Rn}$ e entre água diferentes tipos de NAPLs

Para cada tipo de NAPL foram realizadas 4 medidas sendo todos os resultados tratados e calculados como descrito anteriormente. Foram obtidos valores semelhantes de  $K_{\text{NAPL}/\text{W}}$  para cada uma das medidas de um mesmo tipo de amostra, isso permitiu a análise dos coeficientes de cada um dos NAPLs, através do cálculo da média das medidas e do erro associado a elas.

Os valores de coeficiente foram obtidos calculando o inventário apresentado na Eq. 9, após a medida do radônio disponível no sistema fechado. Em seguida, o cálculo do coeficiente de partição, como na Eq. 10, foi realizado com a medida da concentração de radônio no sistema após a adição do NAPL. Observa-se na Figura 22 uma estabilidade nas medidas de radônio iniciais, que corresponde a concentração de radônio no ar do sistema antes da adição de NAPL. Após a primeira estabilização observa-se uma queda na concentração de radônio no ar do sistema devido a adição do NAPL e, em seguida, após forte absorção de radônio pelo NAPL, uma nova estabilização acontece.

Figura 22 - Concentração de radônio no ar do sistema fechado, sem e com presença de NAPL, durante o experimento.



Para cada uma das medidas foram necessários cerca de 40 minutos e, ao término, o sistema era preparado para nova medição. A água do poço foi coletada diariamente e utilizou-se até que a concentração de radônio não fosse mais suficiente para a medida, devendo ser novamente coletada. Analisando os resultados observa-se que os desvios associados as medidas são de até 5% de erro, o que indica boa precisão dos resultados. Os valores de coeficiente de partição obtidos foram os seguintes:

Tabela 1 - Resultados dos coeficientes de partição do radônio entre água e os diferentes tipos de NAPLs complexos utilizados.

| NAPL                           | Gasolina   | Álcool     | Azeite de Oliva | Diesel     | Querosene  |
|--------------------------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|
| <b>Coeficiente de Partição</b> | 32,7 ± 2,0 | 37,1 ± 2,0 | 106,9 ± 6,8     | 81,3 ± 2,6 | 82,4 ± 0,9 |

Comparando alguns resultados obtidos com o trabalho apresentado por SCHUBERT *et al.* (2007) observa-se diferenças significativas nos valores por ele apresentados (Tabela 2). As diferenças observadas entre os valores de coeficiente de partição podem ter ocorrido, principalmente, devido a grandes diferenças na composição dos NAPL utilizados, que varia de região para região. Contudo os dois trabalhos concluem a grande afinidade do radônio por NAPLs, afinal, ambos apresentaram valores elevados de coeficiente de partição para todos os NAPLs avaliados.

Tabela 2 - Comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho e os apresentados em trabalho anterior de SCHUBERT *et al.*, 2007.

| NAPL                   | Coeficiente de Partição | Coeficiente de Partição (SCHUBERT <i>et al.</i> , 2007) |
|------------------------|-------------------------|---|
| <b>Gasolina</b>        | 32,7 ± 2,0              | 38,9 ± 0,9  |
| <b>Álcool</b>          | 37,1 ± 2,0              |   |
| <b>Azeite de oliva</b> | 106,9 ± 6,8             | 45,5 ± 0,8  |
| <b>Diesel</b>          | 81,3 ± 2,6              | 60,0 ± 1,3  |
| <b>Querosene</b>       | 82,4 ± 0,9              | 47,4 ± 0,2  |

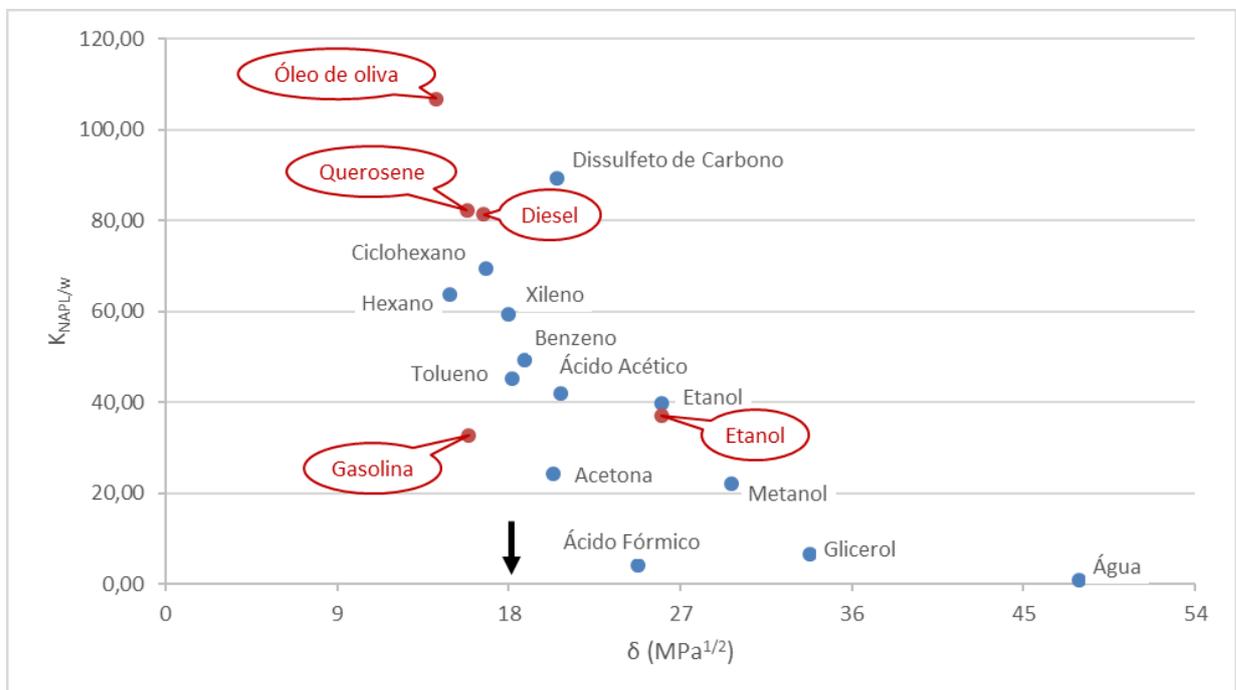
Na análise do parâmetro de Hildebrand para os dados obtidos, utilizou-se o parâmetro calculado por Schubert *et al.* (2007) para os NAPL estudados como

mostrado na Tabela 3. Com os valores de  $K_{NAPL/W}$  e do parâmetro de Hildebrand foi criado um gráfico para diferentes tipos de NAPL simples e para os NAPL estudados (Figura 23). Foi observado que, os NAPLs que apresentam parâmetro de Hildebrand próximo ao do radônio ( $\delta = 18,1 \text{ MPa}^{1/2}$ ) também mostram alto valor de  $K_{NAPL/W}$ , o que comprova a maior solubilidade do radônio em NAPL. Por sua vez, a água que apresenta parâmetro de Hildebrand alto têm baixo coeficiente de partição para o radônio e, dessa forma, tende a ter baixa concentração do mesmo.

Tabela 3 - Parâmetro de Hildebrand dos NAPL em estudo.

|                        | $K_{NAPL/W}$ | $\delta \text{ (MPa}^{1/2}\text{)}$<br>(SCHUBERT <i>et al.</i> , 2007) |
|------------------------|--------------|--|
| <b>Gasolina</b>        | 32,68        | 15,9   |
| <b>Etanol</b>          | 37,12        | 26   |
| <b>Azeite de Oliva</b> | 106,88       | 14,2   |
| <b>Diesel</b>          | 81,32        | 16,7   |
| <b>Querosene</b>       | 82,39        | 15,8   |

Figura 23 - Coeficiente de partição do radônio entre NAPL e água X parâmetro de Hildebrand de diferentes tipos de NAPL.



## 2. Distribuição espacial da concentração de $Rn^{222}$ nos pontos medidos e validação do método proposto

Após a análise do mapa da pluma disponível, foram escolhidos os locais possíveis de medição, considerando as limitações impostas pela necessidade de funcionamento do posto, além das dificuldades de acesso ao solo devido ao piso do posto e pavimentação das ruas de acesso. Neste contexto 22 pontos foram escolhidos, conforme já mostrado na Figura 18.

Para cada ponto medido foi obtido os valores de concentração  $^{222}Rn + ^{220}Rn$  medidos durante o funcionamento da bomba, além das concentrações de  $^{222}Rn$  obtidos após o desligamento da bomba de ar, no momento em que se observou nova estabilização nas medidas. O *software DataExpert* permitiu o cálculo das concentrações média de cada ponto, bem como os respectivos desvios. Os resultados encontrados com seus erros associados, para cada um dos pontos propostos, podem ser visualizados na Tabela 4.

Nesse trabalho valores de radônio até  $10 \text{ KBq.m}^{-3}$  foram considerados baixos, entre 10 e  $20 \text{ KBq.m}^{-3}$  foram considerados valores intermediários e valores acima de  $20 \text{ KBq.m}^{-3}$  são altas concentrações de radônio no solo. Os valores para os níveis de concentração do radônio foram estabelecidos sabendo que o esperado para a região em questão são valores entre 10 e  $50 \text{ KBq.m}^{-3}$  (LARA *et al.*, 2015), como mencionado anteriormente.

Os pontos em destaque na tabela correspondem aos lugares onde a concentração de radônio encontra-se abaixo das concentrações características para a região. Ou seja, esses são os pontos onde se considera presença de contaminação por NAPL, afinal apresentaram concentração de radônio abaixo do esperado para a região. Os valores entre 10 e  $20 \text{ KBq.m}^{-3}$  podem representar pontos próximos ao limite da pluma. As concentrações de radônio podem ser melhor visualizadas observando o mapa da pluma (Figura 24).

Tabela 4 - Resultado das concentrações de radônio nos gases do solo

| Medidas | Conc. Rn+Tn (KBq.m <sup>-3</sup> ) | Conc. Rn (KBq.m <sup>-3</sup> ) | Conc. Tn (KBq.m <sup>-3</sup> ) |
|---------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1       | 3,4 ± 0,3                          | 0,62 ± 0,07                     | 2,78 ± 0,3                      |
| 2       | 22,5 ± 3,2                         | 5,0 ± 1,5                       | 17,5 ± 5,5                      |
| 3       | 57,8 ± 6,3                         | 27,1 ± 3,6                      | 30,7 ± 19,3                     |
| 4       | 53,0 ± 5,2                         | 36,4 ± 1,9                      | 16,6 ± 8,8                      |
| 5       | 10,7 ± 1,7                         | 0,97 ± 0,7                      | 9,7 ± 2,2                       |
| 6       | 15,8 ± 1,7                         | 1,4 ± 0,7                       | 14,4 ± 2,2                      |
| 7       | 17,5 ± 1,9                         | 2,8 ± 1,7                       | 14,7 ± 4,8                      |
| 8       | 117,0 ± 3,1                        | 21,8 ± 3,5                      | 95,2 ± 15,4                     |
| 9       | 112,6 ± 4,1                        | 20,8 ± 2,6                      | 91,8 ± 10,9                     |
| 10      | 102,5 ± 3,9                        | 11,02 ± 3,5                     | 91,5 ± 16,2                     |
| 11      | 8,7 ± 2,4                          | 0,5 ± 0,04                      | 8,2 ± 2,4                       |
| 12      | 18,2 ± 3,6                         | 0,36 ± 2,1                      | 17,8 ± 8,0                      |
| 13      | 102,6 ± 3,8                        | 16,3 ± 3,4                      | 86,3 ± 15,4                     |
| 14      | 17,6 ± 3,6                         | 0,20 ± 1,4                      | 17,4 ± 5,6                      |
| 15      | 25,4 ± 2,6                         | 2,6 ± 1,2                       | 22,8 ± 4,0                      |
| 16      | 9,1 ± 1,9                          | 0,5 ± 0,1                       | 8,6 ± 1,9                       |
| 17      | 120,2 ± 6,2                        | 4,5 ± 2,9                       | 115,7 ± 14,6                    |
| 18      | 20,8 ± 3,3                         | 2,5 ± 1,8                       | 18,3 ± 6,5                      |
| 19      | 60,0 ± 4,2                         | 29,3 ± 2,5                      | 30,7 ± 10,5                     |
| 20      | 57,2 ± 3,3                         | 40,2 ± 4,1                      | 17,0 ± 20,1                     |
| 21      | 54,5 ± 4,8                         | 38,5 ± 2,9                      | 16,0 ± 13,2                     |
| 22      | 60,3 ± 5,6                         | 32,3 ± 3,5                      | 28,0 ± 17,9                     |

Figura 24 - Concentração de radônio nos pontos medidos



As concentrações de  $^{220}\text{Rn}$  foram todas acima das encontradas para  $^{222}\text{Rn}$ , mesmos em pontos onde este encontra-se em concentração extremamente baixa, como nos pontos 1, 5, 11, 12, 14 e 16. No entanto, os valores encontrados para o torônio (Tn -  $^{220}\text{Rn}$ ) são esperados devido ao fato do teor de Tório na crosta terrestre ser cerca de 4 vezes maior que o teor de urânio (SANTOS, 2010 apud BONOTTO, 2004). É importante ter o conhecimento de que os valores de concentração para o torônio são semi-quantitativos, pois uma avaliação mais rigorosa desse isótopo depende do tempo de transporte do gás entre o solo e o detector, além de correções durante o tempo de contagem das partículas, já que o Tn tem uma meia vida extremamente pequena, 0,56s.

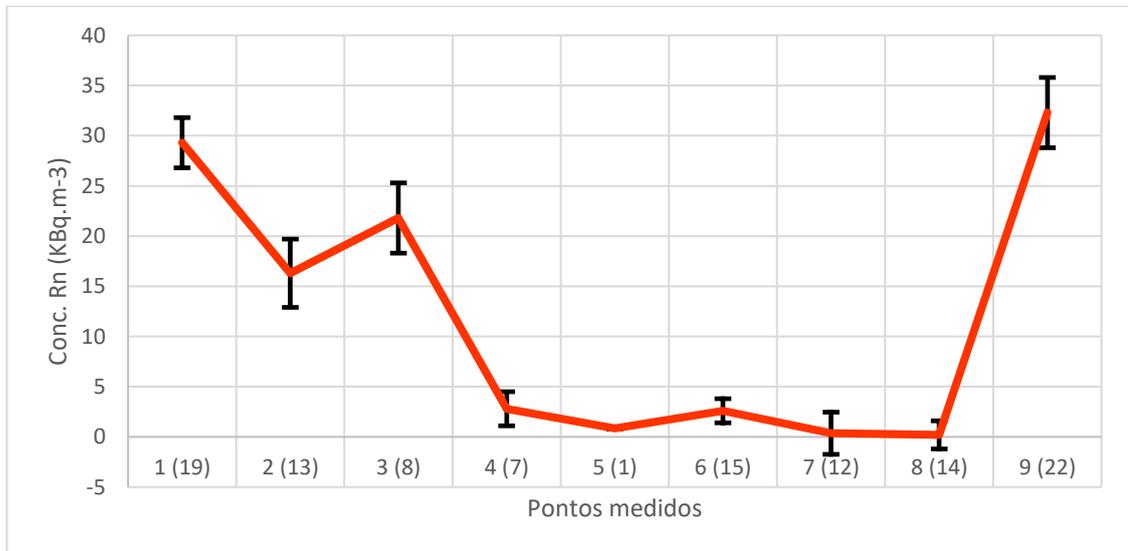
Os pontos 3, 4 apresentaram valores acima do que se esperava considerando a pluma fornecida, contudo estes pontos não podem ser desconsiderados por dois fatores. Primeiramente sabe-se que obras foram feitas no posto de forma que foi retirado o tanque que estava com vazamento. Dessa forma o solo foi remexido, o que pode ocasionar em pontos não contaminados, ou que escondem a contaminação. O segundo fator que nos leva a não descartar os pontos é que eles podem estar no limite da pluma, o que dá um contorno diferente a delimitação apresentada pelo estudo anterior que definiu a pluma de contaminação.

Observa-se que alguns pontos com baixa concentração de radônio foram encontrados fora da pluma apresentada inicialmente, tal fato possivelmente se deve ao sentido do fluxo subterrâneo da pluma ainda está se expandindo ou migrando. Ou seja, após a construção do mapa da pluma apresentado, a pluma pode já ter se modificado, por migração, podendo estar relativamente maior, dessa forma a contaminação observada deve ser monitorada e medidas de remediação devem ser tomadas no local. Como a fonte de NAPL (tanque de combustível danificado) já foi retirada, espera-se que com adequada remediação da área a pluma pare de se expandir ou migrar até que o problema seja solucionado pelos órgãos ambientais.

Demonstrando graficamente a queda na concentração de radônio em locais contaminados por NAPL, os pontos 19, 13, 8, 7, 1, 15, 12, 14 e 22 foram, nesta ordem, utilizados para construir um gráfico concentração por ponto medido (Figura 25). No gráfico é possível observar que os pontos fora da pluma de contaminação

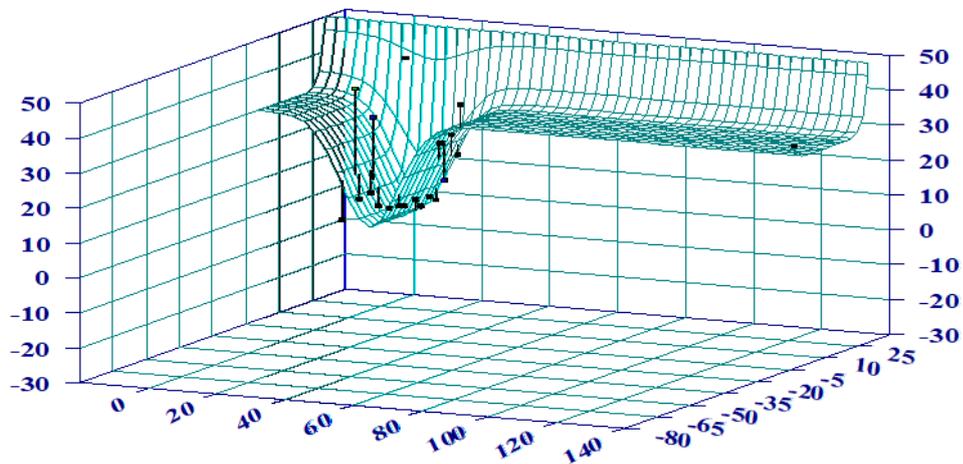
apresentada, têm concentração de radônio significativamente maior que os pontos dentro da área contaminada.

Figura 25 - Gráfico concentração de Rn X Pontos medidos. Demonstra a queda na concentração de radônio na área contaminada.



Para melhor visualizar a grande queda na distribuição de concentração do radônio na área da contaminação pelo NAPL, um gráfico 3D foi construído (Figura 26). Nele visualiza-se a forte afinidade de radônio por diesel, já que na zona de contaminação a concentração do mesmo é muito menor que a concentração observada no entorno e distante da pluma.

Figura 26 - Gráfico 3D demonstrando a forte queda na distribuição de concentração de radônio na pluma de contaminação.



## CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou comprovar que a grande afinidade que o radônio apresenta por compostos orgânicos permite sua aplicação no estudo de contaminações por NAPLs. Por meio do cálculo dos coeficientes de partição do radônio entre NAPLs (gasolina, álcool, azeite de oliva, diesel e querosene) e a água, pôde-se perceber, juntamente ao parâmetro de Hidelbrand, o motivo da afinidade desse gás pelos NAPLs. Por sua vez, as diversas medidas realizadas, em área onde se sabia da existência de contaminação por diesel, possibilitaram a comprovação de que o gás radônio pode ser um bom indicador natural da presença desses contaminantes.

Em água o experimento em laboratório demonstrou que ao intercalar um NAPL qualquer no circuito fechado, a concentração de radônio no ar diminui consideravelmente. O radônio presente no sistema, que havia sido retirado da água, foi fortemente absorvido pelo NAPL intercalado, devido ao alto coeficiente de partição apresentado. Os cálculos dos coeficientes de partição foram realizados estando de acordo com a teoria revisada e, o valor do coeficiente de partição para a gasolina encontrado foi de  $32,7 \pm 2,0$ , que está bem próximo ao valor encontrado por SCHUBERT *et al.* (2007), que foi de  $38,9 \pm 0,9$ .

Para os demais NAPLs estudados os valores entre os dois trabalhos não ficaram próximos, porém tal fato é explicado pela grande diferença de composição dos NAPLs apresentadas para cada região. Contudo o experimento está em conformidade com a teoria apresentada e as medidas mostraram boa precisão e exatidão, que pode ser verificado pelos pequenos erros associados. O conhecimento dos coeficientes de partição, para os combustíveis brasileiros, é de grande importância pois contribui para a determinação da quantidade de NAPL que está afetando um aquífero e/ou solo, bem como o tipo de NAPL presente.

Em solo pôde-se verificar que a metodologia de análise da concentração de radônio como indicador de contaminação do solo é eficaz. A concentração de radônio encontrada na região fora na pluma de contaminação variou de  $16,3 \pm 3,4$  até  $40,2 \pm 4,1$  KBq.m<sup>-3</sup>, valores esperados já que 70% da RMBH apresenta concentração entre

10 e 50 KBq.m<sup>-3</sup>. Na área contaminada essa concentração apresentou uma queda significativa, estando entre  $0,5 \pm 0,04$  e  $5,0 \pm 1,5$  KBq.m<sup>-3</sup>, o que, também, prova a eficácia no uso do radônio como determinador de área contaminada por NAPL.

O experimento em solo pôde comprovar a existência de uma contaminação do solo por diesel e demonstrar que a pluma ainda tende a se modificar, já que foi observado por essa técnica que ela está ligeiramente maior que a pluma apresentada anteriormente em estudos encomendados pelos órgãos ambientais da Secretaria Municipal de Meio Ambiente da PMBH. O uso do radônio na determinação de áreas contaminadas por NAPL, trata-se de uma técnica rápida, de baixo custo, baixo impacto ambiental e não destrutiva, dessa forma ela é de grande relevância na remediação e monitoramento de regiões de alto risco de contaminação por NAPL, assim, este trabalho contribuiu no estudo e validação da metodologia proposta.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Buscar uma região de contaminação onde se possa realizar um maior número de medidas de modo que seja possível uma melhor determinação dos limites da pluma de contaminação na área contaminada. Dessa forma seria possível ações de remediação mais precisas, que pudessem solucionar o problema ou pelo menos parte dele.
- Analisar uma área contaminada onde exista um aquífero que possa ser atingido, de forma a colocar, na prática, a técnica utilizada para água, bem como obter indicações do tipo de contaminante na área estudada através do coeficiente de partição.
- Utilizar a técnica para mensurar quantidade de NAPL presente tanto nas contaminações como em poços de petróleo, na determinação da Saturação Residual de Óleo (SOR), contribuindo de forma direta para o meio ambiente e indústrias do setor petrolífero.

## BIBLIOGRAFIA

AFONSO, Julio Carlos. Radônio. **Química Nova na Escola**. Novembro 2009 vol:32 N°:4 pg:267 -268.

ARTUR, Antônio Carlos et al. Metodologia para a quantificação da exalação do gás radônio em rochas ornamentais. **Geociências. São Paulo**. v. 32, n. 1, p. 166-180. 2013.

ATLAS BRASIL. “Calafate/Nova Suíça/Jardim América, Belo Horizonte, MG. RM - Belo Horizonte”. Disponível em <http://www.atlasbrasil.org.br>. Acesso em 02 de Janeiro de 2018.

AZAMBUJA, Eduardo; et al. Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. **II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul**, p. 185-202. Porto Alegre. 2000.

BARBOSA, Eder Queiroz. Radônio como indicador de contaminação de solos por hidrocarbonetos. **Universidade Estadual Paulista – Unesp**. Rio Claro – SP. 2013.

BARTON, Allan FM. “Solubility parameters”, **Chemical Reviews**, Vol. 75, n. 6, p. 731-753. Wellington, New Zealand, 1975.

BONOTTO, D. M. Radioatividade nas águas: Da Inglaterra ao Guarani. Editora UNESP, São Paulo, 2004.

CANTO, Eduardo L. O que é coeficiente de partição? **Informe-se sobre a química – Edição para professores**, número 55. 2016.

CARDOSO, Eliezer M. Radioatividade. **Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN**. Rio de Janeiro – RJ. 2000.

CASTILLO, Oswaldo Ángel Francisco Robles. Análise experimental do escoamento de emulsões óleo em água através de micro capilares com garganta. Dissertação de mestrado. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio**. Rio de Janeiro, 2011.

CASTRO, Guilherme B. F. Estudo do fluxo e transporte de gasolina pura e misturada com etanol em meios porosos não saturados. Dissertação de Mestrado apresentada ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio**. Rio de Janeiro. 2007.

EISENBERG, Freddi; MCLAUGHLIN, Dennis B. Development of a Data Evaluation / Decision Support System for Remediation of Subsurface Contamination. **United States Environmental Protection Agency**. EPA/600/R-01/044. Estados Unidos. 2001.

FAN, K., et al. Radon distribution in a gasoline-contaminated aquifer. **Radiation measurements** 42.3 (2007): 479-485.

FEAM. Inventário de áreas contaminadas em Minas Gerais: 2016. Disponível em: [http://www.feam.br/images/stories/2016/AREAS\\_CONTAMINADAS/INVENT%C3%81RIO\\_2016.pdf](http://www.feam.br/images/stories/2016/AREAS_CONTAMINADAS/INVENT%C3%81RIO_2016.pdf). Acesso em 9 de janeiro de 2017.

FOGAÇA, Paulo H. C. Contaminação do lençol freático por hidrocarbonetos na região de Avaré-SP. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Engenharia Civil e Ambiental da **Universidade Estadual Paulista**. Bauru – SP. 2015.

GALHARDI, J. A. "O  $^{222}\text{Rn}$  em área contaminada por hidrocarbonetos na região de Santa Bárbara D'Oeste (SP)." (2012): 131-f.

GESELL, Thomas F.; LOWDER, Wayne M. **Natural radiation environment III**. Department of Energy, Oak Ridge, TN (USA). Technical Information Center, 1980.

HULING, Scott G. et al. Dense Nonaqueous Phase Liquids. Ground Water Issue. **United States Environmental Protection Agency**. EPA/540/4-91-002. 1991.

HUNKELER, Daniel et al.  $^{222}\text{Rn}$  as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations. **Environmental science & technology**, v. 31, n. 11, p. 3180-3187, 1997.

HÜSERS, Norbert et al. **Águas Subterrâneas**. Innovative site investigation tool for NAPL contaminated areas in Brazil. 2011.

KNOLL, Glenn F. **Radiation detection and measurement**. John Wiley & Sons. 3ed. Michigan, EUA. 1999.

LARA, E.; ROCHA, Z.; PALMIERI, H. E. L.; SANTOS, T. O.; RIOS, F. J.; & OLIVEIRA, A. H. "Radon concentration in soil gas and its correlations with pedologies, permeabilities and  $^{226}\text{Ra}$  content in the soil of the Metropolitan Region of Belo Horizonte–RMBH, Brazil". **Radiation Physics and Chemistry**, 116, 317-320. 2015.

LARA, Evelise Gomes. “Radônio nos gases do solo: distribuições e correlações com litologias e pedologias da RMBH-Região Metropolitana de Belo Horizonte”. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Nuclear - **Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG**. 2013.

MARANHÃO, D.; TEIXEIRA, C. A.; TAIXEIRA, T. M. A. Procedimentos de Investigação e Avaliação da Contaminação em Postos de Gasolina, Utilizando Metodologias de Análise de Risco: Aplicação da ACBR em Estudo de Caso na RMS. **Universidade Federal da Bahia – UFBA**. Salvador. 2007.

MATEUS, Crislene et al. Radônio como indicador de contaminação ambiental por hidrocarbonetos em fase livre. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN**. Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo – USP. 2016.

MORAES, Marco Antônio Proença Vieira. Detecção de radônio em solos por meio da “Técnica de detectores de traços nucleares de estado sólido”. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 1982.

NAZAROFF, William W. Radon transport from soil to air. **Reviews of geophysics**, v. 30, n. 2, p. 137-160, 1992.

NEWELL, Charles J. et al. Light Nonaqueous Phase Liquids. Ground Water Issue. **United States Environmental Protection Agency**. EPA/540/S-95/500. 1995.

PBH. Prefeitura de Belo Horizonte. Região Oeste de BH. Disponível em: [http://portalpbh.pbh.gov.br/pbh/ecp/comunidade.do?evento=portlet&pIdPlc=ecpTaxonomiaMenuPortal&app=regionaloeste&tax=6604&lang=pt\\_BR&pg=5483&taxp=0&](http://portalpbh.pbh.gov.br/pbh/ecp/comunidade.do?evento=portlet&pIdPlc=ecpTaxonomiaMenuPortal&app=regionaloeste&tax=6604&lang=pt_BR&pg=5483&taxp=0&). Acesso em 27 de dezembro de 2017.

RABELO, Antonio MA; BITTENCOURT, André VL; MANTOVANI, Luiz E. Modelos de exalação de radônio em paisagens tropicais úmidas sobre granito. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 52, 2003.

SAKODA, Akihiro; ISHIMORI, Yuu; YAMAOKA, Kiyonori. A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, n. 10, p. 1422-1435, 2011.

SANTOS, Talita de Oliveira. Distribuição da concentração de radônio em residências e outras construções da Região Metropolitana de Belo Horizonte-RMBH. Dissertação de Mestrado. **Departamento de Engenharia Nuclear - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)**. Belo Horizonte. 2010.

SAPHYMO. The reference in professional radon measurement. AlphaGUARD. Frankfurt. 2009. Disponível em: [http://www.radtech.it/Data/Sites/1/media/documents/products/ag\\_pm\\_gb\\_12\\_144dpi\\_ebook.pdf](http://www.radtech.it/Data/Sites/1/media/documents/products/ag_pm_gb_12_144dpi_ebook.pdf). Acesso em 1 de janeiro de 2018.

SCHUBERT, M. et al. "Using the soil gas radon as an indicator for ground contamination by non-aqueous phase-liquids". *Journal of Soils and Sediments*, Vol. 1, n. 4, p. 217-222, 2001.

SCHUBERT, M., PASCHKE, A., LAU, S., GEYER, W., KNÖLLER, K. "Radon as a naturally occurring tracer for the assessment of residual NAPL contamination of aquifers". *Environmental Pollution*, 145(3), 920-927. 2007.

SCHUBERT, M.; LEHMANN, K.; PASCHKE, A. "Determination of radon partition coefficients between water and organic liquids and their utilization for the assessment of subsurface NAPL contamination". *Science of the total environment*, Vol. 376, n. 1, p. 306-316, 2007.

SCHUBERT, M. Using radon as environmental tracer for the assessment of subsurface Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) contamination—A review. *The European Physical Journal Special Topics* 224.4 (2015): 717-730.

SCHUMANN, R. Randall; et al. Geologic and climatic controls on the radon emanation coefficient. *Environment International*, v. 22, p. 439-446, 1996.

SEMPRINI, L. et al. Laboratory, Field and Modeling Studies of Radon-222 as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Contamination. *Transport in Porous Media* 38.1-2 (2000): 223-240.

SUITA, Júlio Cesar. Câmara de Ionização. Instrumentação Nuclear. Instituto de Engenharia Nuclear – IEN. 2013. Disponível em: <http://carpedien.ien.gov.br/bitstream/ien/645/1/Instr%20Nucl%202.pdf>. Acesso em 05 de janeiro de 2018.

TANNER, A. B. Radon migration in the ground: a review. *Natural Radiation Environment III*, v. 3, University of Chicago Press, p. 161 - 190, Chicago, Estados Unidos, 1964.

TANNER, A. B. Radon migration in the ground: a supplementary review. **Natural Radiation Environment III**, v. 1, p. 5 - 56, Springfield, Estados Unidos, 1980.

TAUHATA, Luiz et al. Radioproteção e dosimetria. **Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD**. 10ª Revisão. Rio de Janeiro. 2014.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation. UNSCEAR, **Report to the United Nations General Assembly**. 1993.