

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS - IPH
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO
AMBIENTAL

SOLUÇÕES ANALÍTICAS PARA TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA: AVALIAÇÃO DETERMINÍSTICA E
PROBABILÍSTICA DO RISCO À SAÚDE HUMANA

TIRZAH MOREIRA DE MELO

ORIENTADOR: DR. NELSON O. LUNA CAICEDO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Porto Alegre
Março/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS - IPH

**SOLUÇÕES ANALÍTICAS PARA TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS DO
PETRÓLEO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA: AVALIAÇÃO DETERMINÍSTICA E
PROBABILÍSTICA DO RISCO À SAÚDE HUMANA**

TIRZAH MOREIRA DE MELO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: Dr. Nelson Oswaldo Luna Caicedo

Banca Examinadora:

Dr. Júlio Gomes

Dr. José Antônio Saldanha Louzada

Dr. Olavo Correa Pedrollo

UFPR/Universidade Positivo

UFRGS

UFRGS

Porto Alegre

Março/2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me permitido concluir este trabalho, contribuindo para meu aprendizado e permitindo que eu encontrasse forças em todos os momentos que encontrei dificuldades.

Agradeço à minha família que me apoiou e me inspirou, principalmente quando eu precisei descansar para que pudesse dar prosseguimento ao meu trabalho.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Nelson Oswaldo Luna Caicedo, por toda a compreensão e paciência, por ter permitido que eu conduzisse este trabalho de acordo com as minhas próprias condições e necessidades, me incentivando quando eu pensava que não conseguiria realizar alguma etapa.

Agradeço, com minha profunda admiração, ao Prof. Dr. Olavo Pedrollo que desempenhou papel fundamental na fase final deste trabalho, e por ter demonstrado imensa dedicação e disponibilidade para me ajudar.

Agradeço aos meus amigos do IPH que me ajudaram em pontos críticos da dissertação, quando me deram o incentivo inicial para que eu pudesse prosseguir sozinha.

E a todos aqueles cujos nomes são incontáveis, mas que às vezes bastava uma única palavra, um único conselho, para me sentir reconfortada.

A todos, meus sinceros agradecimentos!!!

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo de caso de contaminação de solo e água subterrânea por derivados do petróleo em uma refinaria da região Sudeste do país, para o qual foram aplicados todos os níveis ou *tiers* da metodologia RBCA de avaliação de risco à saúde humana. Diferentes vias de exposição foram consideradas ao longo de toda a metodologia, a qual foi dividida em determinística, compreendendo os dois primeiros níveis, e estocástica, no caso do terceiro nível.

Sobre a abordagem determinística, o modelo de Domenico (1987) para transporte de contaminantes em água subterrânea foi substituído por um conjunto de soluções analíticas que considera diferentes geometrias de fonte de contaminação para casos instantâneos e contínuos de liberação de contaminantes, permitindo que a metodologia RBCA também possa ser empregada mesmo quando o modelo de Domenico (1987) não se aplica.

A comparação deste conjunto de soluções com outro utilizado apenas para comparar e confirmar a validade dos modelos escolhidos demonstrou grande estabilidade nas soluções, enquanto os modelos de comparação apresentaram instabilidade nas soluções para altos valores da variável tempo. Tal fato comprovou a viabilidade do emprego do conjunto de soluções analíticas proposto para avaliação de risco à saúde humana.

No contexto da abordagem estocástica da estimativa do risco, o método de Monte Carlo foi empregado para propagação das incertezas sobre uma das soluções analíticas citadas anteriormente, da qual, por sua vez, foram extraídos os resultados para a simulação estocástica do risco para a via de contato dermal com água superficial contaminada por Benzeno.

Os resultados da simulação estocástica demonstraram uma correlação muito grande do risco com a variável C (concentração do contaminante), a qual, por sua vez, foi modelada pela simulação estocástica da condutividade hidráulica. Logo, pode-se concluir que a condutividade hidráulica afeta a estimativa do risco, para o qual observou-se uma diferença de seis ordens de magnitude entre o valor mínimo e o máximo simulados e duas ordens de magnitude para o valor real do risco.

Palavras-chave: metodologia RBCA, soluções analíticas, simulação estocástica, risco à saúde humana.

ABSTRACT

This dissertation presents a case study on soil and ground water contamination by components derived from petroleum in a refinery located in the Southeast region of Brazil. All of the RBCA health risk assessment methodology tiers were applied in this study. Different exposure pathways were considered throughout the methodology. Firstly, the deterministic approach which encompasses the first two tiers and secondly, the stochastic approach which addressed the third tier.

Regarding the deterministic approach, the Domenico (1987) ground water contaminant transport model was replaced by a new set of analytical solutions that consider different geometries of contamination sources used in cases of instantaneous and continuous release of contaminants. This replacement allowed for the utilization of the RBCA methodology whenever the Domenico (1987) analytical model does not apply.

A comparison between this set of analytical solutions with another set used to validate and testify the chosen set only, showed great solution stability response; whereas, the models of comparison have demonstrated instability for high values of the time variable. Such a fact proved the validity of the use of the proposed set of analytical solutions inserted in a health risk assessment context.

In the context of the stochastic approach of risk estimation, the Monte Carlo method was employed to propagate uncertainties over one of the analytical solutions mentioned above, from which results were obtained to simulate dermal contact with contaminated surface water while swimming exposure pathway.

The results of the stochastic simulation demonstrated a high correlation between the risk and the variable C (contaminant concentration), which was modeled by the hydraulic conductivity stochastic simulation. Hence, it may be concluded that the hydraulic conductivity affects the risk estimation, for which a difference of six orders of magnitude between the minimum and maximum simulated values and two orders of magnitude for the real risk value was observed.

Keywords: RBCA methodology, analytical solutions, stochastic simulation, health risk.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xi
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	01
1.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	03
1.3 PROBLEMÁTICA E METODOLOGIA.....	04
2. AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA	07
2.1 CONCEITO DE RISCO.....	07
2.2 AVALIAÇÃO DE RISCO.....	09
2.2.1 Avaliação de Risco à Saúde Humana	12
2.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO.....	17
2.4 METODOLOGIA <i>RBCA</i> PARA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA: AÇÃO CORRECTIVA BASEADA NO RISCO.....	19
2.4.1 Princípios Fundamentais	19
2.4.2 Etapas na Metodologia RBCA	22
2.5 AVALIAÇÃO DE RISCO PROBABILÍSTICA: ANÁLISE DAS INCERTEZAS E VARIABILIDADE.....	22
2.5.1 Incerteza e Variabilidade	24
2.5.2 Avaliação de Risco Probabilística	25
2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 2.....	29
3. AVALIAÇÃO DE RISCO DETERMINÍSTICA – TIER 1	36
3.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA CONTAMINADA.....	36
3.2 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....	38

3.2.1	Riscos à Saúde Humana por Ingestão de Água Subterrânea Contaminada	41
3.2.1.1	<i>Ingestão de Água Subterrânea Contaminada</i>	45
3.2.1.2	<i>Ingestão de Água Subterrânea Contaminada a Partir da Lixiviação do Solo Subsuperficial</i>	48
3.2.2	Concentrações Máximas Admissíveis por Contaminante em Água Subterrânea (RBSLs)	53
3.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 3.....	56
4.	AVALIAÇÃO DE RISCO DETERMINÍSTICA – TIER 2	58
4.1	AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....	58
4.1.1	Modelo de Domenico	61
4.1.2	Soluções Analíticas para Processos de Transporte de Contaminantes em Meio Poroso Saturado	63
4.1.3	Soluções Analíticas para o Cálculo dos Fatores de Atenuação por Dispersão Lateral (DAF)	67
4.1.3.1	<i>Liberação Instantânea de Contaminantes em Água Subterrânea</i>	69
4.1.3.2	<i>Liberação Contínua de Contaminantes em Água Subterrânea</i>	75
4.1.4	Determinação dos Valores de SSTLs e dos Riscos	78
4.1.5	Implicações sobre o Uso das Fontes de Contaminação com Geometrias de Plano Vertical e Prisma em Avaliação de Risco à Saúde Humana	86
4.2	CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 4.....	90
5.	AVALIAÇÃO DE RISCO PROBABILÍSTICA – TIER 3	95
5.1	APROXIMAÇÃO PROBABILÍSTICA NA PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS.....	95
5.2	MÉTODO DE MONTE CARLO.....	99
5.3	ESTUDO DE CASO.....	104
5.3.1	Simulação Estocástica da Concentração de Benzeno em Água Subterrânea	106
5.3.2	Peculiaridades do Modelo Estocástico de C de Equilíbrio	112
5.3.3	Simulação Estocástica do Risco	114
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 5.....	119

6. CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES.....	123
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Sistema conceitual do risco.....	09
Figura 2.2: Processo de análise de risco.....	11
Figura 2.3: Perfil da contaminação no solo e água subterrânea para contaminantes do tipo LNAPL.....	17
Figura 2.4: Fluxograma da Ação Corretiva Baseada no Risco.....	23
Figura 3.1: Curvas de dose-resposta para efeitos tóxicos e efeitos carcinogênicos.....	45
Figura 3.2: Modelo conceitual utilizado para elaboração do termo LF.....	49
Figura 4.1: Geometria da migração do contaminante segundo o modelo de Domenico (1987).....	62
Figura 4.2: Ilustrações de alguns modelos de soluções analíticas para transporte de contaminantes em meio poroso saturado.....	66
Figura 4.3: Entrega instantânea de contaminantes.....	69
Figura 4.4: <i>Line source</i> infinita paralela ao eixo z e localizada em (x',y')	71
Figura 4.5: <i>Line source</i> finita paralela ao eixo z e localizada em (x',y')	73
Figura 4.6: <i>Plane source</i> finito normal ao fluxo subterrâneo.....	74
Figura 4.7: Exemplos de fontes contínuas de contaminantes.....	76
Figura 4.8: Evolução da pluma de contaminação do Benzeno a 200 m da fonte no período de 70 anos considerando a geometria da fonte como o plano normal ao fluxo subterrâneo.....	82
Figura 4.9: Comparação entre as geometrias de prisma e plano vertical considerando $R = 1$ e $\mu = 0$ para o Benzeno.....	87
Figura 5.1: Exemplo de distribuição de risco – curva de não excedência.....	97
Figura 5.2: Representação esquemática do método de Monte Carlo.....	101
Figura 5.3: Esquema ilustrativo das simulações estocásticas.....	106
Figura 5.4: Inspeção visual das distribuições de probabilidades acumuladas e dos histogramas de K e de $\ln K$ (para os valores padronizados).....	108
Figura 5.5: Histograma das 5.000 simulações de C de equilíbrio e dos 5.000 valores aleatórios de K	110
Figura 5.6: Funções de probabilidades acumuladas para a possível distribuição de C de equilíbrio.....	111

Figura 5.7: Verificação da validade dos modelos determinístico e estocástico.....	112
Figura 5.8: Variabilidade nos resultados da simulação estocástica de C.....	113
Figura 5.9: Histograma de frequências e de frequências acumuladas do risco.....	116
Figura 5.10: Gráfico tornado de correlação entre as variáveis de entrada e o risco.....	117
Figura 5.11: Riscos resultantes para simulação considerando a menor ordem de magnitude de C de equilíbrio simulado (10^{-14}).....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Caminhos de exposição típicos para uso industrial e residencial do solo.....	15
Tabela 2.2: Sistema de classificação para carcinogenicidade em seres humanos.....	18
Tabela 3.1: Parâmetros utilizados para implementação do <i>Tier 1</i>	38
Tabela 3.2: Classificação do sítio e possíveis ações-resposta iniciais.....	39
Tabela 3.3: Nomenclatura dos parâmetros gerais para cálculo dos riscos.....	41
Tabela 3.4: Parâmetros gerais utilizados nos cálculos dos riscos por via de contato.....	42
Tabela 3.5: Concentrações dos contaminantes no solo e água subterrânea.....	42
Tabela 3.6: Riscos e quocientes de perigo para ingestão de água subterrânea contaminada.....	47
Tabela 3.7: Riscos e quocientes de perigo para ingestão de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial.....	50
Tabela 3.8: Risco carcinogênico e índice de perigo para múltiplos caminhos de exposição por inalação.....	52
Tabela 3.9: Valores de RBSL aplicáveis para os contaminantes presentes no solo e água subterrânea.....	55
Tabela 4.1: Resumo dos processos associados com transporte de solutos dissolvidos e seus impactos.....	68
Tabela 4.2: Dados utilizados para obtenção das concentrações no ponto de exposição.....	79
Tabela 4.3: Dados do Benzeno para cálculo dos valores de SSTLs.....	83
Tabela 4.4: Valores de SSTLs para o Benzeno para $t = 70$ anos e fonte sendo o plano vertical normal ao fluxo subterrâneo.....	84
Tabela 4.5: Riscos de câncer e perigo de efeitos tóxicos para o Benzeno em água subterrânea e superficial por meio de ingestão e contato dermal.....	85
Tabela 4.6: Valores de SSTLs para o Benzeno	88
Tabela 4.7: Riscos de câncer e perigo de efeitos tóxicos para o Benzeno em água subterrânea e superficial por meio de ingestão e contato dermal (prisma).....	89
Tabela 5.1: Valores de condutividade hidráulica amostrados.....	107
Tabela 5.2: Sumário estatístico de K e de $\ln K$	107
Tabela 5.3: Parâmetros e distribuições das variáveis para a simulação de Monte Carlo do risco à saúde humana por contato dermal com água superficial.....	115

Tabela 5.4: Sumário estatístico para as variáveis do modelo do risco correspondente às 65.000 simulações.....	116
---	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

C - Concentração de um contaminante

C_o - Concentração de um contaminante na fonte

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

C_{POE} - Concentração de um contaminante no ponto de exposição

DAF - Fator de atenuação por diluição lateral da água subterrânea (*Dilution Attenuation Factor*)

GSA - *Global Sensitivity Analysis*

GUM - *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*

HI - Índice de perigo (*Hazard Quocient*)

I_n - Dose de ingresso (*Intake*)

IRIS - Sistema Integrado de Informação sobre Risco (*Integrated Risk Information System*)

K - Condutividade Hidráulica

LHS - Amostragem do Hipercubo Latino (*Latin Hypercube Sampling*)

LNAPL - Fase líquida não-aquosa menos densa que a água (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*)

MC - Método de Monte Carlo

MRBCA - Ação Corretiva Baseada no Risco de Missouri (*Missouri Risk-Based Corrective Action*)

NAF - Fator de Atenuação Natural (*Natural Attenuation Factor*)

NCR - *National Research Council*

NOAEL - Máxima concentração em que nenhum efeito adverso ao organismo é observado (*Non Observed Adverse Effect Level*)

NRBCA - Ação Corretiva Baseada no Risco de Nebraska (*Nebraska Risk-Based Corrective Action*)

PBA - *Probability Bounds Analysis*

PRA - *Probabilistic Risk Assessment*

q - Velocidade de Darcy

R - Risco à saúde humana

RAIS - Sistema de Informação de Avaliação de Risco (*Risk Assessment Information System*)

RBCA - Ação Corretiva Baseada no Risco (*Risk-Based Corrective Action*)

RBSL - Níveis Aceitáveis Baseados no Risco (*Risk Based Screening Level*)

RfD - Dose de Referência (*Reference Dose*)

R_T - Risco Total

SEC - Programa Simulação Estocástica da Concentração

SF - Fator de Carcinogenicidade (*Slope Factor*)

SGS - Simulação Gaussiana Sequencial (*Sequential Gaussian Simulation*)

SSTL - Níveis Aceitáveis Específicos da Área (*Site Specific Target Level*)

TCMS - Programa Transporte de Contaminantes em Meio Saturado

TR - Meta para Risco Carcinogênico (*Target Risk*)

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

v - Velocidade de fluxo subterrâneo

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A contaminação de solo e águas subterrâneas tem recebido especial atenção nos últimos anos devido à grande quantidade de vazamentos e derrames de petróleo e seus derivados no meio ambiente. Segundo Takeuchi (2008), os vazamentos e derramamentos por derivados de petróleo representam a maior parte dos acidentes ambientais registrados no país e no exterior.

Estima-se que existam no Brasil cerca de 20 mil áreas contaminadas por este tipo de contaminante com população exposta ao risco (Abdanur, 2005). A contaminação das águas subterrâneas é um fato alarmante, sendo que muitas vezes a remediação é uma etapa difícil e complexa. Sobre este fato, existe um consenso de que estas substâncias, quando presentes no meio ambiente (água, ar e solo), representam algum risco à saúde humana.

A grande preocupação ambiental nos dias atuais recai, principalmente, sobre a contaminação de solo e água subterrânea provenientes de refinarias, pólos petroquímicos, indústrias químicas e postos de abastecimento de combustíveis derivados do petróleo. Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2007), existem no Brasil mais de 35 mil postos de abastecimento, sendo que aproximadamente 15.000 situam-se na Região Sudeste, além de 15 refinarias sob responsabilidade da Petrobrás. Estima-se ainda, conforme apresentado pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2005), que 15,6 % dos domicílios brasileiros dependem exclusivamente de água subterrânea.

Por ser muitas vezes de difícil implementação, a remediação torna-se onerosa, podendo ser também insuficiente, dependendo dos resíduos de contaminação que ainda permanecem no meio ambiente, mesmo após severas medidas de remediação. Este fato despertou na comunidade científica a necessidade de associar aos planos de remediação de áreas contaminadas uma avaliação do risco ao qual os seres humanos estão expostos. Desta forma, desde as décadas de 80 e 90 se discute muito a respeito de *avaliação de risco à saúde humana* inserida num contexto de remediação de áreas contaminadas.

Atualmente, a metodologia mais utilizada para avaliação de risco à saúde humana foi desenvolvida pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), inicialmente elaborada para hidrocarbonetos e posteriormente estendida a outras substâncias. Tal

metodologia tem sido largamente aplicada e já aceita em muitos países como instrumento de legislação ambiental, denominando-se *Risk Based Corrective Action* (RBCA), traduzida como Ação Corretiva Baseada no Risco.

A metodologia RBCA alcançou grande aceitabilidade inicialmente nos Estados Unidos, seguida por sua utilização também por muitos países na Europa. No Brasil, alguns Estados já aceitam esta ferramenta como meio legal de avaliação ambiental de sítios contaminados, como é o caso de São Paulo e Rio Grande do Sul.

No escopo desta metodologia, tanto a variabilidade individual, espacial e temporal também podem ser consideradas, bem como as incertezas dos dados que serão utilizados na estimativa do risco, os quais podem ser resultantes do emprego de modelos simplificados e conservadores, entre outros fatores.

Segundo o Conselho Nacional de Pesquisas dos Estados Unidos (NRC, 1994) “(...) *a análise de incertezas é o único meio de combater o ‘falso senso de certeza’, o qual é causado por uma rejeição para reconhecer e (tentar) quantificar a incerteza nas predições do risco*”.

No que concerne à contaminação de solo e água subterrânea, o parâmetro mais importante a ser avaliado com relação à sua variabilidade espacial e incertezas certamente é a condutividade hidráulica, uma vez que exerce grande influência sobre o fluxo e o transporte de contaminantes no meio saturado.

A importância que começou a ser dada para esta abordagem estocástica resultou na criação de um novo ramo dentro da análise de risco, denominada *avaliação de risco probabilística*. Métodos inseridos neste contexto lidam com a variabilidade e as incertezas dos parâmetros nos modelos de avaliação de risco como sendo distribuições probabilísticas. O resultado deste processo é que o risco é estimado distribuindo-se em uma série de valores prováveis de ocorrerem.

Sua ampla aplicabilidade e habilidade de representar caso a caso os problemas de contaminação fizeram com que esta metodologia se tornasse o embasamento científico para o processo de tomada de decisões. Como resultado, evita-se que grandes quantias de recursos financeiros sejam empregados visando alcançar padrões de remediação muitas vezes inatingíveis sob o ponto de vista tecnológico, o que justifica sua importância para a comunidade ambiental.

1.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A metodologia RBCA contempla uma série de passos desde a coleta de dados até uma análise estocástica dos modelos empregados e o término da avaliação de risco com um contínuo monitoramento da área enquanto se fizer necessário. No entanto, os Softwares disponíveis para avaliação de risco dificilmente incorporam os aspectos probabilísticos, os quais permitem contabilizar, ao menos em parte, a variabilidade e as incertezas dos fenômenos físicos.

Os resultados determinísticos obtidos pela avaliação de risco proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) podem ser considerados como uma estimativa muito conservadora do risco, implicando que a chance de subestimar o risco verdadeiro é minimizada, enquanto a chance de superestimá-lo pode ser grande (Hammonds *et al.*, 1994).

Tendo em vista os fatores mencionados acima, considerou-se importante abordar tais aspectos em um estudo de caso real, por meio da implementação computacional de programas distintos que: (1) representem a avaliação de risco no seu nível ou *tier 1*, (2) resolvam problemas de transporte de contaminantes em meio saturado para execução do *tier 2* e (3) simulem o comportamento estocástico de algumas variáveis, propagando as incertezas sobre o modelo do risco, completando a metodologia em seu último nível, o *tier 3*.

O objetivo geral do trabalho consiste em: *avaliar se as estimativas de risco à saúde humana são influenciadas significativamente pela variabilidade da condutividade hidráulica*, sendo dois os objetivos específicos:

1. Incorporar à avaliação de risco à saúde humana novas soluções analíticas para transporte de contaminantes em água subterrânea que contemplem outras situações nas quais o modelo de Domenico (1987) não se aplica, e;
2. Implementar a componente estocástica da análise de risco, sob a hipótese de que parâmetros tais como a condutividade hidráulica (K) influenciam na predição do risco, agregando incertezas incidentes sobre os modelos determinísticos.

Para tanto, a sequência de atividades metodológicas consiste em:

1. Avaliação dos dados existentes sobre o local e caracterizar a área, buscando retratar a situação atual da contaminação;
2. Identificação da(s) fonte(s) de contaminação, vias de exposição, potenciais receptores e os meios de contato com os contaminantes, bem como a identificação do perigo oferecido pela contaminação (efeitos adversos à saúde humana);
3. Implementação computacional dos modelos que representem, dentro da metodologia RBCA, o risco ao qual os receptores estão expostos quando considerados sobre a fonte de contaminação ou em seus reais pontos de exposição, isto é, implementação matemática e computacional dos *Tier 1 e 2*;
4. Avaliação estatística dos dados existentes de condutividade hidráulica para dar início à implementação do *Tier 3*;
5. Execução do método de Monte Carlo para geração da distribuição de probabilidades do risco;
6. Interpretação e apresentação dos resultados, descrevendo o grau de contaminação da área e o risco oferecido pela contaminação.

1.3 PROBLEMÁTICA E METODOLOGIA

A grande dificuldade em avaliar o grau de contaminação por derivados de petróleo resume-se basicamente na quantidade insuficiente de dados representativos do sítio contaminado, bem como na aplicação de modelos demasiado conservadores para quantificarem os efeitos adversos à saúde humana.

As incertezas geradas na execução das etapas mais comumente empregadas pela metodologia RBCA, a saber, *tiers 1 e 2*, exigem que maior significância seja dada à última etapa (*tier 3*), dentro da qual a avaliação de risco é abordada sob um aspecto estocástico e não mais determinístico.

O problema apresentado no presente trabalho consiste na avaliação de risco à saúde humana em um estudo de caso referente ao depósito de resíduos oleosos de uma Refinaria localizada na Região Sudeste do Brasil, a qual terá seu nome preservado por razões éticas. Esta avaliação de risco será implementada buscando executar todos os cálculos pertinentes para as etapas correspondentes aos *Tiers 1, 2 e 3*.

Desta forma, a hipótese que embasa o trabalho é:

Hipótese: O risco à saúde humana é influenciado pela heterogeneidade da condutividade hidráulica de saturação, uma vez que ele depende da concentração do contaminante no meio de contato, cuja estimativa está diretamente associada aos valores de condutividade hidráulica.

Desta forma, pretende-se demonstrar que tal influência pode ser verificada por meio da análise estocástica do parâmetro mencionado, explicitando de que forma os modelos utilizados podem influenciar na predição do risco quando comparados com os métodos determinísticos empregados.

Para comprovar tal hipótese, a presente dissertação foi estruturada em capítulos independentes, cada um abordando um nível ou *Tier* da metodologia RBCA e procurando fornecer contribuições ao processo de avaliação de risco à saúde humana. Cada capítulo apresenta sua revisão bibliográfica específica necessária para o entendimento da metodologia aplicada. Os capítulos foram organizados como segue:

- CAPÍTULO 1: Introdução e inserção do tema abordado sob o enfoque de avaliação de risco à saúde humana, apresentando os objetivos e justificativas do trabalho;
- CAPÍTULO 2: Revisão bibliográfica geral sobre os assuntos mais importantes que serão tratados ao longo do trabalho;
- CAPÍTULO 3: Avaliação do risco à saúde humana no seu nível mais conservador e determinístico (*Tier 1*), buscando apresentar e caracterizar as vias de exposição, receptores e contaminantes, bem como os valores de risco obtidos por tal análise determinística;
- CAPÍTULO 4: Avaliação de risco à saúde humana em um nível menos conservador, porém ainda determinístico (*Tier 2*), cuja principal contribuição é a inserção de um conjunto de soluções analíticas para transporte de contaminantes em meio saturado as quais podem ser aplicadas a diferentes geometrias de fontes de contaminação;
- CAPÍTULO 5: Avaliação de risco à saúde humana em seu nível menos conservador e agora probabilístico (*Tier 3*), através da implementação do método de Monte Carlo para simulação estocástica da concentração do contaminante e do risco à saúde humana;

- CAPÍTULO 6: Apresentação das conclusões finais e recomendações para trabalhos futuros baseando-se nos resultados encontrados ao longo do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ABDANUR, A. Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Curitiba: Setor de Ciências Agrárias, 2005.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. Caderno de Recursos Hídricos, 2005. Disponível em <<http://www.ana.gov.br>> Acessado em 25 de março de 2009.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Dados Anuais sobre o Desempenho sobre os setores de petróleo e de gás natural brasileiros. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2007. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>> Acessado em 25 de março de 2009.
- DOMENICO, P.A. An Analytical Model for Multidimensional Transport of a Decaying Contaminant Species. *Journal of Hydrology*. v. 91, p. 49-58, 1987.
- HAMMONDS, J. S., HOFFMAN, F. O., BARTELL, S. M. An Introductory Guide to Uncertainty Analysis in Environmental and Health Risk Assessment. Oak Ridge, Tennessee, 1994.
- NRC. National Research Council (1994): Science and judgment in risk assessment. National Academy Press, Washington DC.
- TAKEUCHI, E. Aplicação da metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Curso de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2008.

2 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

Este segundo capítulo tem por objetivo apresentar conceitos básicos sobre risco e avaliação de risco com o enfoque na saúde humana, abordados sob um contexto de contaminação de solo e água subterrânea.

Serão discutidos conceitos a respeito das definições de risco sob vários pontos de vista científicos, bem como os processos que estão relacionados com a avaliação deste risco. Também serão apresentados e discutidos brevemente outros tópicos relativos aos métodos de avaliação do risco sob a ótica estocástica.

Aspectos mais detalhados sobre alguns destes itens serão apresentados nos capítulos subseqüentes, quando se fizerem necessários.

2.1 CONCEITO DE RISCO

Antes de discutir definições do que representa o risco, é importante compreender de onde provém a idéia deste termo. O risco procede da necessidade dos seres humanos de se sentirem adequadamente seguros e protegidos contra eventos indesejáveis, isto é, reporta-se à necessidade de segurança, a qual por sua vez consiste tanto de subjetividade quanto de objetividade. Isso implica que quando uma pessoa se sente segura sob um ponto de vista psicológico, não significa que ela esteja automaticamente segura sob um ponto de vista matemático (Suddle, 2009).

Suddle (2009) ainda acrescenta que, para que seja possível determinar se uma pessoa está segura ou não, torna-se necessário conectar segurança ao risco, uma vez que a segurança não pode ser quantificada. Assim sendo, um nível máximo de segurança remete a inexistência de risco, enquanto um baixo nível de segurança está associado a um risco de quase 100%. A grande vantagem desta associação é que o risco pode ser visto sob um ponto de vista de aceitabilidade, enquanto a segurança não.

Existem muitas definições para o termo risco, sendo que a definição que será empregada na presente dissertação é a exposta por Kolluru (1996b) como: “*a medida da probabilidade e magnitude de efeitos adversos, incluindo dano, doenças ou perdas econômicas (perigo e toxicidade não significam risco per se)*”, podendo ser medido, controlado e gerenciado.

Thompson (1986), apud Althaus (2005), explica que o risco pode ser filosoficamente definido de diferentes formas, a saber:

- (1) Risco Subjetivo (*Subjective Risk*): associado ao estado mental de um indivíduo que tem a experiência de incerteza, dúvida ou preocupação sobre o resultado de um dado evento;
- (2) Risco Objetivo (*Objective Risk*): variação que ocorre quando perdas atuais diferem das perdas esperadas;
- (3) Risco Real (*Real Risk*): combinação da probabilidade e das consequências negativas que existem no mundo real;
- (4) Risco Observado (*Observed Risk*): valoração da combinação obtida pela construção do mundo real, e;
- (5) Risco Percebido (*Perceived Risk*): estimativa grosseira do risco real realizada por um membro não treinado do público geral.

Sob um ponto de vista matemático, o risco é uma função de probabilidade, a qual pode ser derivada de estatísticas. Desta forma, a contribuição da ótica matemática é a noção de que o risco é passível de ser calculado (Althaus, 2005). Suddle (2009) apresenta uma equação genérica para a definição do risco sob este ponto de vista:

$$R = P_f \cdot C_f \quad (2.1)$$

onde: R é o risco (ex.: fatalidades por ano), P_f é a probabilidade de falha (ex.: por ano) e C_f é a consequência de um evento indesejado (ex.: número provável de fatalidades).

Althaus (2005) ainda cita que Frank Knight (1921) foi o primeiro a tratar a diferença existente entre risco e incerteza. Segundo Knight (1921): “*a habilidade de agregar medidas de probabilidade a resultados desconhecidos distingue risco de incerteza*”. Isto porque Frank Knight definiu o risco como uma incerteza mensurável, enquanto a incerteza propriamente dita é imensurável, retificando o uso incorreto destes dois termos como tendo a mesma conotação.

Sob o aspecto da natureza do risco, o termo *risco* adquire diferentes significados e enfoques, como demonstrado na Figura 2.1; e sob um eixo imaginário de aceitabilidade, o risco pode ser visto como aceitável ou não aceitável (WHO, 2004).

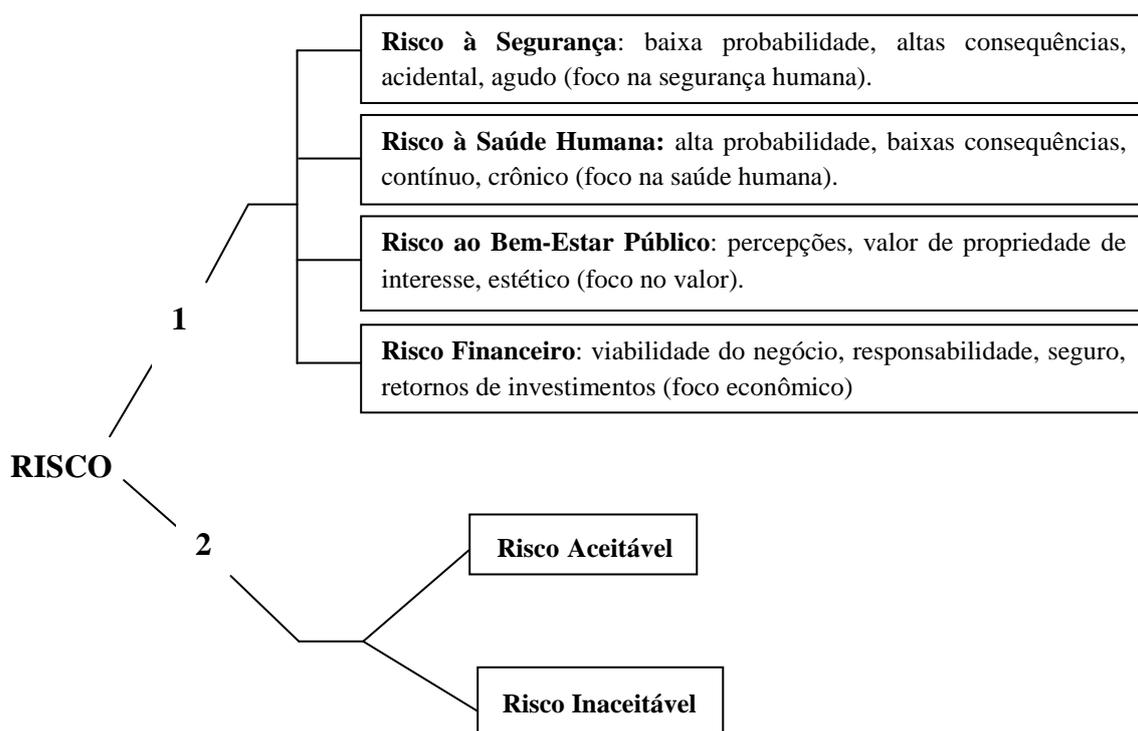


Figura 2.1: Sistema conceitual do risco (Adaptado: Kolluru, 1996a; WHO, 2004).

Embora muitas definições tenham sido aqui apresentadas, não seria adequado definir um único conceito de risco para todos os campos científicos e que pudesse englobar todas as representações associadas ao termo. Dentro de um enfoque mais específico, avaliação de risco à saúde humana, Carter *et al.* (2003) explicam que o risco somente pode ser completamente definido pela identificação de todos os possíveis eventos na área de perigo capazes de expor uma população a efeitos indesejáveis.

2.2 AVALIAÇÃO DE RISCO

Da mesma forma que o risco, o conceito de avaliação de risco difere para cada área de aplicação na ciência, implicando em diferentes metodologias de avaliação, diferentes abordagens (econômica, segurança, ambiental, saúde humana, etc.) bem como diferentes resultados e seus critérios de avaliação. Não obstante, ainda encontram-se na literatura divergências a respeito da definição de *avaliação de risco* quando utilizada com o mesmo significado de *análise de risco*.

Para melhor compreender o significado de ambos os termos, segue a definição apresentada por Kolluru (1996b) para avaliação de risco: “*processo de estimativa da probabilidade de ocorrência de um evento indesejado e a provável magnitude de suas consequências durante um determinado período de tempo*”. Crawford-Brown (1999) ainda acrescenta que este é um processo puramente técnico, consistindo na aplicação de métodos que avaliem ou predigam o risco para situações específicas.

Em contrapartida, o mesmo autor apresenta a *análise de risco* como uma atividade científica e filosófica. Científica porque é vista como uma análise de processos e condições físicas que causam risco e dos meios pelos quais podem ser medidos, predizendo e quantificando o risco; e filosófica devido aos processos pelos quais se definem as características do risco e os meios pelos quais essas características são combinadas para definir o significado de “risco”.

Análise de risco, portanto, pode ser entendida como o processo de controle de situações onde um organismo, sistema, ou (sub) população podem estar expostos a algum perigo. Portanto, é muito mais abrangente por ser um objeto de estudo que pode ser dividido em partes, visando capturar seus determinantes e caracterizá-los tão precisamente quanto possível e necessário, com o intuito de compreender suas relações (WHO, 2004).

Embora muitas vezes exposto segundo esta definição na literatura, é possível encontrar divergências sobre o que realmente significam *análise* e *avaliação de risco*. Schlechter (1995), ao apresentar sua definição sobre avaliação de risco, induz ao entendimento de que, ao contrário do que foi dito anteriormente, a avaliação de risco é um processo que *depende* de resultados prévios provenientes de uma análise de risco.

Os principais objetivos de uma avaliação de risco, segundo descrito por Kolluru (1996a), consistem em: obtenção de perspectivas sobre diferentes fontes e naturezas do risco, identificação dos piores riscos e dos riscos sensíveis ao tempo e a investimentos, bem como busca uma estrutura sistemática para uma alocação de recursos (tempo, dinheiro, profissionais, etc.) para evitar ou controlar o risco.

De modo geral, o processo de avaliação de risco é uma das etapas integrantes da análise de risco, a qual é composta por mais duas etapas: gerenciamento e comunicação do risco (Figura 2.2). Estes três elementos apresentam suas características próprias enquanto inseparáveis uns dos outros (MacCallum e Santos, 1996).

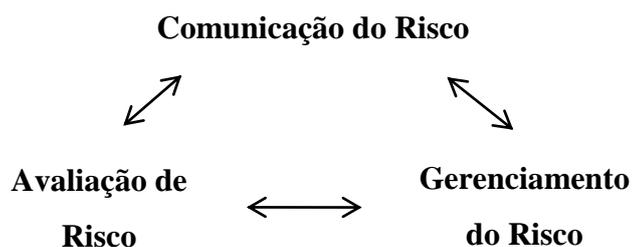


Figura 2.2: Processo de análise de risco (McCallum e Santos, 1996).

Avaliar o risco, principalmente associado à saúde humana, tornou-se prática corrente a partir de 1980 pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) através do desenvolvimento de guias de qualidade de água. Entretanto, no período entre 1973 a 1982, um número muito grande de agências federais norte-americanas já haviam criado políticas e guias de avaliação para efeitos carcinogênicos que incorporassem a avaliação de risco (Soliman *et al.*, 1997). Dessa forma, a aplicação destes conceitos de risco, avaliação de risco e análise de risco datam de aproximadamente quatro décadas.

Como apresentado por vários autores (Schlechter, 1995; McCallum e Santos, 1996; Kolluru, 1996b; Carter *et al.*, 2003; Öberg e Bergbäck, 2005) a avaliação de risco é a primeira etapa de uma análise de risco compreendida, segundo o National Research Council (NRC, 1983), por: identificação do perigo, avaliação da dose-resposta, avaliação da exposição e caracterização do risco. Estas etapas serão discutidas separadamente no item seguinte e representam uma série de passos a serem cumpridos desde a coleta de dados até a determinação de níveis aceitáveis de risco até os quais são requeridas medidas de remediação sobre a área contaminada.

Outra importante componente de uma análise de risco é a fase de gerenciamento do risco, definida como o processo de valoração e, se necessário, controle das fontes de exposição e risco (Kolluru, 1996a), ao mesmo tempo que pode ser vista como o processo de valoração de ações regulatórias alternativas seguida da seleção entre elas (a mais adequada). Isso implica em considerar informações de ordem política, social, econômica e de engenharia associando-as às informações obtidas da avaliação de risco e objetivando desenvolver, analisar e comparar as opções regulatórias, o que resulta na seleção da solução apropriada para um potencial perigo à saúde humana (NRC, 1983).

Embora sejam etapas analiticamente distintas, avaliação e gerenciamento do risco devem interagir, por serem interdependentes uma da outra. Isso quer dizer que não se pode

gerenciar o risco sem uma prévia exposição quantitativa ou qualitativa do risco potencial, ao passo que avaliar o risco por si só não resolve por completo um problema de contaminação e exposição a receptores humanos se, por conseguinte, não forem planejadas medidas de redução deste risco até níveis aceitáveis.

Por fim, a *comunicação do risco* vem a ser a troca de informações entre as partes interessadas sobre a natureza, magnitude, significância ou controle de um risco. Esta troca de informações pode ocorrer entre agências governamentais, corporações ou grupos industriais, uniões, meio científico, organizações profissionais, grupos especiais interessados, comunidades e cidadãos individuais, por meio de uma variedade de canais de comunicação (Covello, 1996). Segundo NRC (1994), existem dois tipos de comunicação do risco: comunicação entre o assessor e o gerente de risco, e comunicação entre o time de gerenciamento de avaliação de risco e o público. Em geral o público recebe menor quantidade de informações, as quais raramente expõem o seu grau de incerteza.

Tão importante como comunicar sobre o risco é escolher uma forma adequada de apresentar as informações para que o público interessado possa compreendê-la adequadamente. Visschers *et al.* (2009) apresentam em seu trabalho uma análise de qual é a melhor forma de expor ao público a probabilidade de um risco, caracterizando o estudo em diferentes formatos de apresentação: frequências, porcentagens, taxas base e proporções, probabilidades cumulativas, entre outras formas, argumentando que os receptores processam melhor a informação heurísticamente do que sistematicamente.

2.2.1 Avaliação de Risco à Saúde Humana

Em 1983, o Conselho Nacional de Pesquisas dos Estados Unidos (National Research Council, NRC) lançou o relatório intitulado Avaliação de Risco no Governo Federal: Gerenciando o Processo (*Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process*), fornecendo a estrutura para que fossem conduzidas as avaliações de risco neste país, sendo por eles definida como “*a caracterização qualitativa ou quantitativa dos potenciais efeitos adversos à saúde humana de determinadas substâncias sobre indivíduos ou populações*” (NRC, 2007). A partir deste momento, passou a ser mais difundido pelo mundo o processo de avaliação de risco à saúde humana com todas as suas ações regulatórias.

A ASTM (1995) (*American Society of Testing and Materials*) incorpora na sua definição os objetivos de uma avaliação de risco: “[...] *determinar a necessidade de ações remediativas ou o desenvolvimento de níveis-alvo até os quais a remediação é requerida*”. E é claro que o risco a ser avaliado engloba todas as possíveis definições, sejam em termos de um valor único, sejam em termos de um risco visto sob a forma de uma distribuição de probabilidades.

Um melhor entendimento do conceito de avaliação de risco à saúde humana pode ser alcançado pela análise prévia de algumas questões acerca do risco, descritas por Carter *et al.* (2003), a saber:

(1) Risco de onde? (*Risk from what?*): é preciso definir qual sistema está sob impacto, incluindo as circunstâncias nas quais ele opera;

(2) Riscos para quem (quem)? (*Risks to what?*): Neste ponto, não somente as pessoas que se encontram sob o local a ser avaliado devem ser descritas, mas também aquelas transientes e talvez até possa ser interessante a avaliação de um receptor fictício;

(3) Riscos de quê? (*Risks of what?*): Deve-se definir claramente quais são as medidas de exposição e perigo que se deseja avaliar (ex.: fatalidades, intoxicação, câncer, etc.);

(4) E então? (*So what?*): O propósito da avaliação de risco deve estar bem definido e estar diretamente associado a critérios que serão tomados como base para o processo de tomada de decisões.

As respostas a todas estas questões podem ser obtidas de um conjunto de quatro etapas bem definidas e que compreendem o processo de avaliação de risco à saúde humana. Embora existam muitas maneiras de definir as componentes de um processo de avaliação de risco à saúde humana, as etapas descritas por NRC (1994) são as mais amplamente utilizadas para representá-las.

A primeira fase deste processo consiste na identificação do perigo. Nesta etapa procura-se determinar se a exposição a um agente pode causar a incidência de efeitos adicionais adversos à saúde humana, tais como câncer. Ao mesmo tempo, se procede à caracterização da natureza e força da evidência de causalidade, buscando relações de causa e efeito entre o contaminante e o receptor (NRC, 1994).

É neste ponto que se conecta um agente de risco a efeitos adversos (Soliman *et al.*, 1997) e se faz a pergunta: “o que é de interesse?” (Kolluru, 1996b). Desta forma, as sub-etapas consistem na obtenção de dados que identifiquem os contaminantes, determinação das concentrações em que se apresentam na fonte e na região de interesse, características das fontes de contaminação, bem como as características da área, as quais podem afetar o destino e transporte de contaminantes até atingir um potencial receptor (Michels, 2005).

Na etapa seguinte, a pergunta que se faz é: “como a dose está relacionada com efeitos adversos?” (Kolluru, 1996b). Para responder a esta pergunta procede-se a fase de avaliação da dose-resposta, a qual tem por objetivo caracterizar a relação entre a exposição ou a dose de um contaminante e a ocorrência e severidade de possíveis efeitos adversos.

Geralmente, desenvolvem-se dois tipos de avaliação de dose-resposta, uma para o caso de contaminantes carcinogênicos e outra para o caso de contaminantes não carcinogênicos. Esta etapa torna-se uma fonte de incerteza para a determinação do risco de exposição, por envolver extrapolações das respostas a altas doses para respostas a baixas doses, bem como a extrapolação dos resultados obtidos com animais como sendo válidos para seres humanos (NRC, 1994).

Na etapa de avaliação da exposição a questão de interesse é: “quem está ou é provável estar em contato?” (Kolluru, 1996b). Segundo Rice *et al.* (2008), esta etapa consiste na avaliação quantitativa da intensidade, frequência e duração de um contato químico, da rota de exposição (ex.: dermal, oral ou respiratória), das taxas (ingestão ou captação), da quantidade de contaminante que efetivamente atravessa as limitações corpóreas, bem como a dose interna absorvida.

Uma vez estabelecidos os potenciais receptores já determinados na primeira etapa (identificação do perigo), é possível avaliar que vias de exposição estão completas até um receptor. Além destes fatores, ainda é crucial determinar todas as fontes de contaminação, mecanismos de liberação de contaminantes, seu transporte e transformação no meio ambiente, bem como a natureza, localização e padrões de atividade da população exposta, completando o ciclo pelo qual um agente perigoso percorre desde a fonte de contaminação até os receptores (Kolluru, 1996b). Abaixo estão apresentados os principais caminhos de exposição de um contaminante considerando dois tipos diferentes de ocupação do solo.

Tabela 2.1: Caminhos de exposição típicos para uso industrial e residencial do solo.

Meio	Caminhos de Exposição, assumindo:	
	Uso residencial da área	Uso industrial da área
Água Subterrânea	Ingestão de água Inalação de vapores Absorção dermal pelo banho Imersão – externa *	Ingestão de água Inalação de vapores Absorção dermal
Água Superficial	Ingestão de água Inalação de vapores Absorção dermal pelo banho Ingestão durante a natação Ingestão de peixe contaminado Imersão – externa *	Ingestão de água Inalação de vapores Absorção dermal
Solo	Ingestão Inalação de particulados Inalação de vapores Exposição externa direta * Exposição a água subterrânea contaminada por lixiviação do solo Ingestão de plantas	Ingestão Inalação de particulados Inalação de vapores Exposição externa direta * Exposição a água subterrânea contaminada por lixiviação do solo Inalação de vapores de caminhões e equipamentos pesados
	Absorção dermal por jardinagem	

Fonte: Adaptado de USEPA (1991)

* Aplica-se a radionucleotídeos apenas.

Caracterização do risco é a etapa final, a qual pode ser vista como o processo de descrição da natureza e magnitude do risco à saúde humana, incluindo, simultaneamente, as incertezas (NRC, 1983). A questão neste ponto é: “quem é afetado e quais são os prováveis efeitos?” (Kolluru, 1996b). Por ser a etapa final, ela integra os resultados obtidos da identificação do perigo com os da avaliação da exposição, descreve os riscos aos indivíduos e populações em termos de natureza, extensão e severidade dos potenciais riscos adversos à saúde humana, comunica os resultados da avaliação de risco ao gerente de risco e fornece informações-chave para a comunicação do risco (NPHP, 2002).

Kolluru (1996b) ainda acrescenta a etapa de análise de incertezas e sensibilidade às quatro descritas acima, devido ao fato de que as etapas anteriores fornecem significativas fontes de incertezas para a predição do risco. Estas fontes de incertezas incluem variabilidade natural, validação do modelo, além de simples ignorância sobre os processos

e entendimento das informações que se tem. O objetivo desta etapa adicional seria considerar as limitações e a significância das estimativas do risco.

De maneira mais ampla, vários componentes são geralmente aceitos como críticos para o processo de avaliação de risco. É possível encontrar algumas vezes na literatura (Soliman *et al.*, 1997; NPHP, 2002) a etapa de gerenciamento de risco como integrante do processo de avaliação, indicando que avaliar o risco também compromete a apresentação de um planejamento de ações regulatórias que visem à redução do mesmo, quando este existir. Estas etapas, como descritas por Soliman *et al.* (1997), são:

- *Identificação do risco e do perigo*: identificação da probabilidade de que agentes perigosos resultem em risco e da natureza dos agentes de risco;

- *Estimativa do risco*: etapa de quantificação dos tipos e magnitudes dos riscos aos seres humanos;

- *Aceitabilidade do risco*: determinação da aceitabilidade dos níveis de risco para sociedade e indivíduos;

- *Valoração do risco*: valoração das ramificações econômicas e sociais dos riscos associados com uma atividade, considerando os custos e benefícios dos riscos;

- *Gerenciamento do risco*: elaboração e implementação de um sistema de tomada de decisões que une elementos analíticos do processo de avaliação de risco com fatores jurídicos e institucionais.

Kolluru (1996a) descreve uma série de vantagens e limitações existentes no processo de avaliação de risco. As vantagens estão associadas ao fato de que é possível criar uma base de interesses acerca de saúde pública e segurança abordados com uma linguagem comum, aplicável em uma grande variedade de casos. Outra vantagem é que o processo sistematiza uma estrutura que prioriza problemas, aloca recursos e evita futuros problemas, além de ser a base de informações para o gerenciamento do risco.

Em contrapartida, suas desvantagens podem resultar da falta de recursos a serem aplicados na obtenção de maior número de dados, promovendo um amplo desacordo sobre o propósito da avaliação, sobre as aproximações dos modelos ou dos resultados; dados inadequados, bem como a natureza especulativa das premissas assumidas. O mesmo autor ainda cita desvantagens como a falta de profissionais qualificados e a multiplicidade de casos e de interesses.

2.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura líquida de uma grande quantidade de substâncias, sendo em sua maioria formadas por carbono e hidrogênio (93 % a 99 %) e apenas uma pequena porção de outros elementos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio (1 % a 7 %). Dentre estas substâncias, os hidrocarbonetos são os que apresentam maior potencial para migração e para causar danos ao meio ambiente como um todo, devido às suas propriedades, tais como: solubilidade aquosa, volatilidade, coeficiente de partição octanol-água e do carbono orgânico, coeficiente de partição entre o solo/sedimento e água (Fatorelli, 2005), peso molecular, densidade, polaridade, pressão de vapor, constante da Lei de Henry (Paludo, 2007).

Em uma área contaminada por derivados do petróleo, os hidrocarbonetos podem se apresentar em quatro diferentes formas, como descritas abaixo. A presente dissertação foca o estudo sobre contaminantes do tipo LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*), que são contaminantes menos densos que a água e, por isso, contaminantes do tipo DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) não estão representados na Figura 2.3.

- *Fase dissolvida*: dissolvidos na água;
- *Fase residual*: sorvidos na matriz do solo;
- *Fase vapor*: volatilizados na fração gasosa do solo;
- *Fase LNAPL*: acúmulo acima do nível do lençol freático.

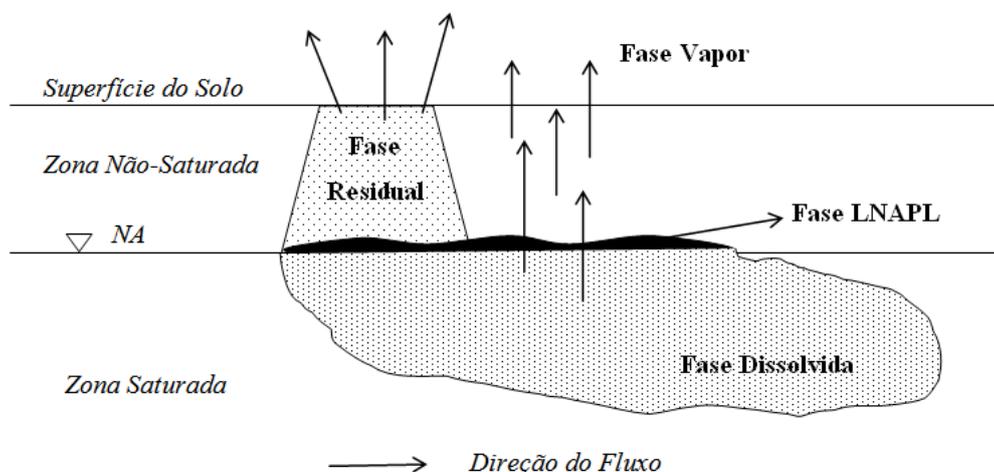


Figura 2.3: Perfil da contaminação no solo e água subterrânea para contaminantes do tipo LNAPL (adaptado de Domenico e Schwartz, 1990).

Os primeiros componentes a atingirem a água subterrânea são os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e orto e meta xilenos), pois apresentam maior solubilidade em água (Corseuil e Marins, 1997). Estes compostos são também os mais tóxicos e seu risco para a saúde humana deve ser considerado em todos os meios contaminados: água, solo e ar; sendo que em água, atingem equilíbrio em concentração superior àquela permitida para o consumo humano (Nunes, 2006).

Exemplos de efeitos adversos à saúde humana provocados por hidrocarbonetos de petróleo, tais como o benzeno, são: distúrbios sobre o sistema nervoso, a medula óssea, dores de cabeça, náuseas, anemia e leucemia (Abdanur, 2005; Corseuil e Marins, 1997).

Em termos de contaminação de solo e água subterrânea avaliada com relação aos efeitos adversos que podem ser causados à saúde humana, os contaminantes são divididos em dois grupos principais: carcinogênicos e não-carcinogênicos. As subdivisões destes dois tipos estão apresentadas na Tabela 2.2, sendo de extrema importância saber à priori a qual a classe os compostos de interesse pertencem.

Tabela 2.2: Sistema de classificação para carcinogenicidade em seres humanos.

Grupo	Descrição
A	Carcinogênico.
B1 ou B2	Prováveis carcinogênicos. B1: indica dados limitados disponíveis para seres humanos; B2: indica evidência suficiente para animais, mas inadequada ou nenhuma evidência para seres humanos.
C	Possível carcinogênico
D	Não classificável para carcinogenicidade em seres humanos.
E	Evidência de não carcinogenicidade para seres humanos.

Fonte: Adaptado de USEPA (1989).

O grande problema encontrado em casos de contaminação de solo e água subterrânea por este tipo de contaminantes, especialmente os hidrocarbonetos, reside no fato de serem poluentes hidrofóbicos, tendendo a ficar fortemente retidos na matriz do solo, além de serem imiscíveis em água. Isso implica em maiores dificuldades de remediação devido à permanência de uma fase residual, além de que a fase não solúvel comporta-se como uma fonte contínua de contaminação, dissolvendo-se lentamente na água ou volatilizando-se para a atmosfera.

Como citado por Gomes (2008), outro grande problema é o comportamento a longo prazo de um contaminante. Assim, derrames ou vazamentos ocorridos há muito tempo

ainda podem ser fonte potencial de riscos à saúde humana, não somente para receptores sobre o sítio contaminado, mas também àqueles distantes deste ponto. Isso devido à grande extensão que a contaminação pode assumir, seja através de transporte pelo fluxo subterrâneo, seja pela liberação e dispersão de vapores para a atmosfera.

2.4 METODOLOGIA RBCA PARA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA: AÇÃO CORRETIVA BASEADA NO RISCO

Até o momento foram discutidos aspectos gerais sobre avaliação de risco, mas nada se especificou sobre *como* alcançar os objetivos de cada etapa. Neste item será apresentada a metodologia para avaliação de risco à saúde humana mais efetiva e amplamente utilizada no mundo (Avagliano e Parrella, 2009), a qual foi desenvolvida pela ASTM, resultante da norma E 1739-95: Guia Padrão para Ação corretiva Baseada no Risco Aplicada a Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*) (ASTM, 1995).

Embora este guia padrão tenha sido desenvolvido inicialmente para vazamentos de petróleo e seus derivados, hoje a metodologia resultante estende-se para uma gama muito maior de compostos, não necessariamente orgânicos. Além disso, mesmo tendo sido derivada de uma norma, a metodologia RBCA não é uma lei, permitindo que seja adaptada a situações ainda mais específicas de uma região, estado ou país, como por exemplo, foi o caso de Missouri e Nebraska (EUA) que criaram as metodologias MRBCA e NRBCA, respectivamente (MDNR, 2006; NDEQ, 2009), e da Associação Européia das Companhias de Petróleo que, conforme citado em Takeuchi (2008), desenvolveu uma versão européia da metodologia RBCA.

2.4.1 Princípios Fundamentais

A metodologia RBCA, segundo a ASTM (1995), é vista como um meio consistente do processo de tomada de decisões na avaliação e resposta à liberação indesejada de petróleo, baseada na proteção da saúde humana e ambiental. Dessa forma, o processo consiste numa série de etapas a serem cumpridas e que visem fornecer informações para

que a melhor solução seja aplicada ao sítio contaminado, evitando investimentos desnecessários de recursos (tempo, dinheiro, profissionais qualificados, etc.).

Adicionalmente, essa melhor alocação de recursos é alcançada devido à estrutura em níveis (*tiers*) da metodologia, indicando que o processo de avaliação de risco pode ser concluído em qualquer um destes níveis, uma vez que se constate que já existem informações suficientes para o processo decisório.

Essa estruturação implica que à medida que se passa de uma etapa para outra, maiores níveis de sofisticação são exigidos, bem como maior quantidade de dados e informações específicas do local. Dessa forma, pode-se finalizar a metodologia uma vez que se considere menos oneroso remediar o sítio com as informações que se tem, do que adquirir maior quantidade de informações para seguir à próxima etapa. Obviamente, uma decisão baseada neste paradigma exige que as informações em posse sejam suficientemente representativas para predição do risco.

Esta metodologia fornece como resultado final, sob um ponto de vista quantitativo, além dos riscos, os limites toleráveis das concentrações de contaminantes no sítio contaminado em cada ponto de exposição considerado para cada tipo de receptor e via de exposição. Estes valores devem então ser comparados com os valores obtidos na amostragem da área contaminada, seja para solo ou para água subterrânea. Se as concentrações amostradas superarem os valores obtidos pela metodologia, então existe risco e alguma medida remediativa é necessária até que se atinjam os níveis aceitáveis.

Na etapa ou tier 1, esses valores limites são denominados RBSL (*Risk-Based Screening Level*), ou Níveis Aceitáveis Baseados no Risco, sendo obtidos por meio de modelos matemáticos analíticos que utilizam dados não específicos do local, isto é, os dados podem ser regionais ou sugeridos por algum órgão ambiental. Desta forma, devem ser obtidos valores de RBSL para cada combinação composto de interesse/via de exposição/tipo de receptor.

Outro fator importante é que o conservadorismo desta primeira etapa se caracteriza também pela adoção de um modelo conceitual que considera apenas os receptores sobre a fonte de contaminação. Dessa forma, teoricamente, se não for constatado risco para estes receptores, não há necessidade de estender a avaliação para receptores fora da área onde se localiza a fonte de contaminação.

Uma vez que tenham sido obtidos os valores de RBSL, procede-se ao primeiro processo de tomada de decisões, onde se define se alguma medida remediativa irá ser

adotada e qual será, ou se as informações obtidas ainda não são suficientes para tomar alguma decisão sobre a área contaminada. Neste último caso, opta-se então, por seguir para a próxima etapa. A ASTM (1995) indica que os resultados obtidos nesta etapa não sejam utilizados no planejamento e gerenciamento de um plano de remediação, provavelmente por ser menos oneroso e mais confiável passar ao nível subsequente.

A etapa ou tier 2 consiste na obtenção de valores alvo semelhantes aos obtidos na etapa anterior e agora denominados SSTL (*Site Specific Target Level*) ou Níveis Aceitáveis Específicos da Área que, no entanto, como o próprio nome diz, consideram dados específicos do local, o que reduz o grau de conservadorismo e fornece maior confiança nos resultados.

Nesta fase são incluídos modelos analíticos de transporte e destino de contaminantes no solo, água subterrânea e atmosfera, bem como de atenuação natural e biodegradação dos mesmos. As equações utilizadas nesta etapa são as mesmas que na etapa anterior, diferenciando-se apenas por aplicarem parâmetros específicos do local e considerarem o transporte dos contaminantes até o ponto de exposição.

Como na *tier 1*, os valores de SSTL são comparados com as concentrações amostradas do sítio contaminado. Em geral, os resultados obtidos por esta etapa têm sido utilizados para o processo de tomada de decisões inserido num contexto de gerenciamento de risco, porque seria mais oneroso seguir para etapa 3, por esta exigir modelos mais sofisticados, além de maior quantidade de dados específicos do local.

A etapa ou tier 3 procede de forma muito semelhante a anterior por também considerar dados específicos do local, porém em quantidade muito maior. Como recomendado pela ASTM (1995), os modelos nesta etapa deixam de ser somente analíticos, podendo (ou devendo) ser também numéricos, muitas vezes incorporando aspectos probabilísticos dos parâmetros de entrada. Neste último caso, os valores de risco obtidos nesta etapa podem ser vistos como distribuições de probabilidades, e não mais como um único valor a ser comparado com as concentrações amostradas. Isso implica em informação adicional ao tomador de decisões, uma vez que ele pode avaliar a incerteza dos modelos e dados utilizados para reproduzir o valor do risco.

2.4.2 Etapas na Metodologia RBCA

Como dito anteriormente, a metodologia RBCA está estruturada em uma série de passos que compreendem desde a coleta inicial de dados até medidas de remediação necessárias para que sejam atingidos os limites toleráveis de alguma substância no meio ambiente, permitidos pela legislação. A representação esquemática de todo o conjunto de etapas ou passos da metodologia RBCA está apresentado na Figura 2.4. No item anterior, foram descritos 3 destes passos, os quais representam a avaliação quantitativa do risco propriamente dita.

Por serem mais relevantes, neste capítulo foram descritas apenas as etapas de cálculo da metodologia, representadas pelas etapas 3, 5 e 7 da Figura 2.4. No entanto, nos capítulos seguintes serão apresentados maiores detalhes das demais etapas quando a metodologia RBCA estiver sendo aplicada ao estudo de caso e se fizer necessário descrever todas as informações admitidas em cada etapa.

2.5 AVALIAÇÃO DE RISCO PROBABILÍSTICA: ANÁLISE DAS INCERTEZAS E VARIABILIDADE

Embora esteja sendo amplamente utilizada no mundo todo, a metodologia RBCA, quando limitada à utilização de parâmetros e modelos estritamente determinísticos, torna-se uma fonte potencial de incertezas sobre os resultados do risco e a possível caracterização de seus efeitos adversos.

A dificuldade sobre a confiança que se tem no emprego dos modelos relaciona-se com a capacidade que o modelo tem de capturar os processos físicos, químicos e biológicos acerca do fenômeno de contaminação (Avagliano e Parrella, 2009). A partir desta limitação, entre outras, surgiu a necessidade de determinar o risco incorporando as incertezas sobre o valor que irá se assumir no processo de tomada de decisões.

Este item tem por objetivo apresentar os conceitos básicos sobre avaliação de incertezas e variabilidades associadas ao risco, bem como expor as metodologias mais utilizadas atualmente inseridas no contexto de avaliação de risco à saúde humana.

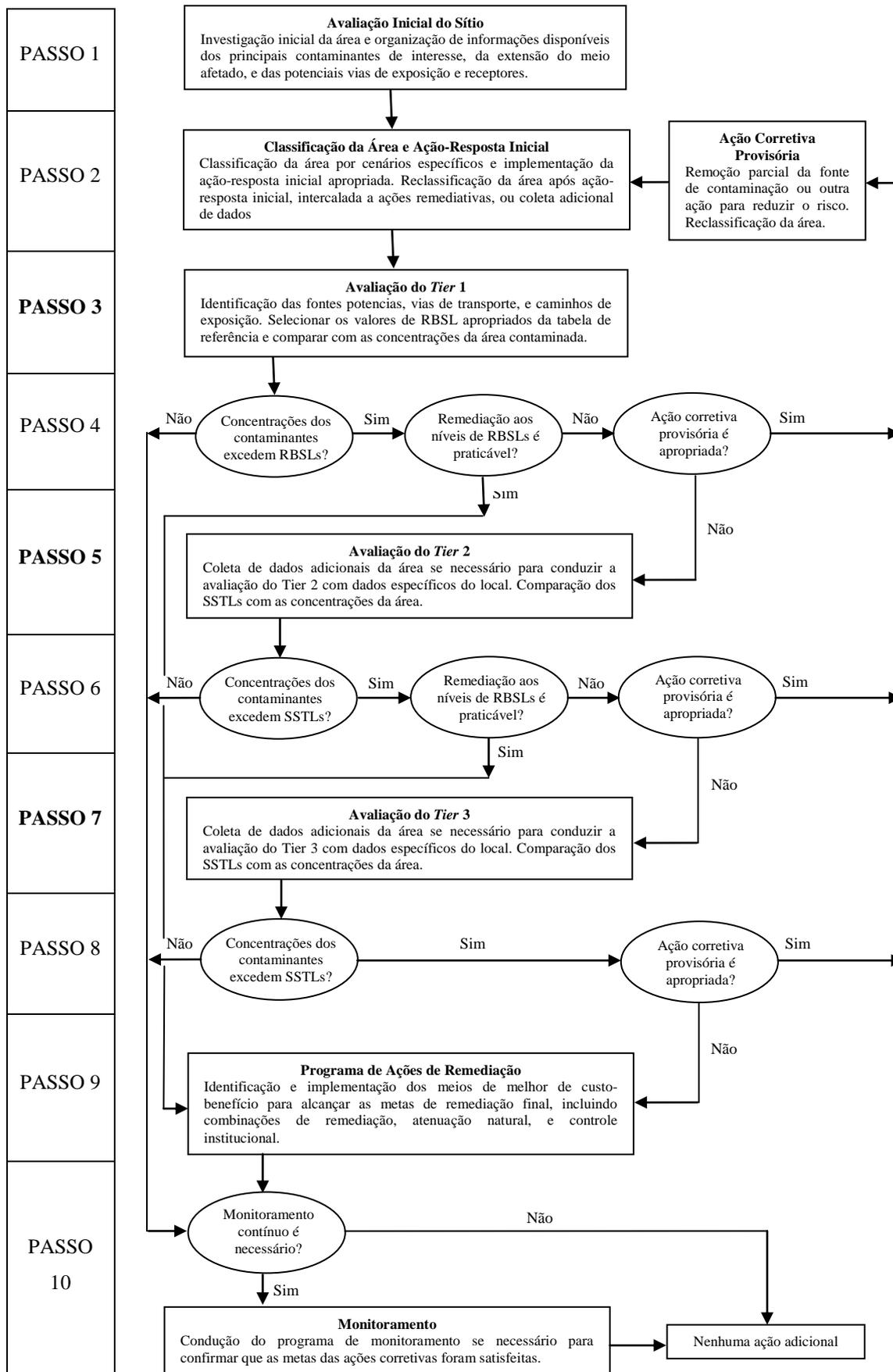


Figura 2.4: Fluxograma da Ação Corretiva Baseada no Risco (Adaptado: ASTM, 1995).

2.5.1 Incerteza e Variabilidade

Geralmente, em uma avaliação de risco à saúde humana, os parâmetros de entrada dos modelos são definidos em termos da estimativa mais provável, ignorando as incertezas associadas à utilização de um limitado número de dados para tais estimativas. Conseqüentemente, estes modelos não podem prever ou estimar a incerteza do risco obtido, podendo influenciar na seleção da melhor alternativa de remediação (Copty e Findikakis, 2000).

Em termos gerais, a incerteza representa a falta de conhecimento sobre fatores que afetam a exposição ou risco, enquanto a variabilidade emerge da heterogeneidade entre pessoas, lugares e tempo (variabilidade individual, espacial e temporal) (USEPA, 1997). Isso implica que a incerteza conduz a estimativas imprecisas ou tendenciosas, enquanto a variabilidade pode afetar a precisão das estimativas e o grau para o qual elas podem ser generalizadas (Sassi *et al.*, 2007). Sander *et al.* (2006) citam vários tipos de incertezas, tais como: erros de medidas, erro sistemático, imprecisão lingüística, julgamento subjetivo, variabilidade e aleatoriedade inerente.

A forma de lidar com incertezas e variabilidade é tentando reduzi-las ou quantificá-las quando não for possível eliminá-las. Desta maneira, enquanto a incerteza pode ser reduzida adquirindo-se maior quantidade de dados representativos do fenômeno ou empregando-se modelos não tão simplificados ou conservadores, a variabilidade sempre estará presente devido à natureza aleatória do fenômeno de contaminação.

Bolster e Tartakovsky (2008) referem-se a estes dois termos como tipos diferentes de incertezas, a saber: epistêmica (sistêmica) e aleatória. A primeira refere-se à incerteza introduzida pelo conhecimento incompleto sobre os parâmetros do sistema, modelos conceituais ou sobre as condições iniciais e de contorno. A segunda designa a incerteza associada com a natureza aleatória de um fenômeno, que é inerente ao sistema e não pode ser removida. Daneshkhah (2004) ainda acrescenta que nem mesmo a experiência profissional pode reduzir a incerteza aleatória, embora seu conhecimento possa auxiliar na quantificação.

As fontes de incertezas relacionadas à avaliação de risco à saúde humana podem estar associadas a todas as etapas da metodologia, sob a forma de dados imprecisos, parâmetros mal atribuídos, modelos muito simplificados, etc. Este é o motivo pelo qual tem-se adotado cada vez mais frequentemente na comunidade científica métodos

probabilísticos que quantifiquem as incertezas associadas à estimativa do risco, oferecendo informação adicional ao gerenciamento do risco.

2.5.2 Avaliação de Risco Probabilística

Numa avaliação de risco, tanto a variabilidade quanto as incertezas inerentes aos dados e aos modelos utilizados devem ser analisadas objetivando evitar sub ou super-estimativas do risco, tampouco mantê-lo sob um ponto de vista muito conservador.

A quantificação das incertezas lida com a estimativa de um nível de confiança no qual o risco esteja abaixo de um valor limite de aceitabilidade (Sassi *et al.*, 2007), uma vez que o risco passa a ser visto sob a forma de uma distribuição probabilística, e não mais como um único valor.

O processo que incorpora e quantifica estas incertezas denomina-se Avaliação de Risco Probabilística (*Probabilistic Risk Assessment, PRA*), tendo sido inicialmente desenvolvido para o ramo da indústria nuclear e hoje muito difundido nas mais diversas áreas da ciência. Segundo Öberg e Bergbäck (2005), o propósito deste tipo de avaliação de risco é encontrar um método racional e científico justificável para lidar com incertezas e variabilidades.

Serbanescu (2008) descreve a análise de incertezas como sendo o processo de quantificação da imprecisão da avaliação de risco, a qual identifica as fontes de incertezas nos modelos probabilísticos e caracteriza seus impactos sobre todos os resultados da avaliação.

Muitos órgãos de proteção ambiental aprovam a utilização de muitos aspectos da avaliação de risco probabilística, embora sua aplicação sítio-específica tenha estado limitada a grandes projetos ou áreas (Lester *et al.*, 2007), devido à necessidade de uma quantidade maior de informações específicas do local contaminado, exigindo a aplicação de mais recursos. Este é o motivo pelo qual muitas vezes a avaliação de risco é finalizada no seu segundo nível (*Tier 2*).

Dentro da metodologia RBCA, este tipo de avaliação de risco insere-se no nível ou *Tier 3* que, como exposto em item anterior, prevê a utilização de modelos probabilísticos e também mais sofisticados, vindo a ser a complementação das informações das etapas anteriores (*Tiers 1 e 2*), quando julgadas insuficientes para o processo decisório.

Nesta abordagem estocástica, tipicamente determina-se um intervalo de confiança de 90% para o risco, variando de 5 (limite inferior de confiança) a 95 % (limite superior de confiança). Similarmente, os momentos da sua distribuição probabilística podem ser determinados, tais como média, desvio-padrão, etc., sendo especificamente aplicados para indicar como a distribuição muda se suposições particulares são invocadas, como parte de um modelo de sensibilidade, ou em resposta a um novo conhecimento considerando algum suporte científico (Small, 2008).

Exemplos de aplicações deste método podem ser encontrados na publicação de Lester *et al.* (2007), os quais realizaram uma exaustiva revisão bibliográfica a respeito do tema para o período de 2000 a 2007, citando trabalhos na área de avaliação da exposição a contaminantes, avaliação de efeitos à saúde humana, caracterização do risco, entre outros.

Na abordagem estocástica, as equações da metodologia RBCA não podem ser diretamente aplicadas para calcular valores de risco porque variáveis aleatórias não seguem as mesmas regras da álgebra comum (Bonomo *et al.*, 2000), em geral, porque métodos de amostragem e geração de números aleatórios estão envolvidos no processo. Além disso, os parâmetros de entrada dos modelos são vistos como distribuições de probabilidades e não mais como valores médios únicos. Como resultado final, o risco gerado também se apresenta como uma distribuição de valores que foram simulados.

Dentro de um contexto hidrogeológico, especificamente contaminação de água subterrânea, a importância de avaliar o risco sob um aspecto estocástico está diretamente associada à descontinuidade espacial da condutividade hidráulica (K) (entre outros parâmetros como porosidade, transmissividade, etc.), a qual influencia fortemente os processos de fluxo e transporte de contaminantes no meio subterrâneo. Desconsiderar esta característica intrínseca de heterogeneidade do meio físico implica em estimativas pouco confiáveis do risco.

Os métodos empregados para propagação de incertezas envolvem tanto equações analíticas para modelos simples como aproximações numéricas envolvendo o uso do computador para modelos mais complexos (Hammonds *et al.*, 1994). Dentre os modelos analíticos pode-se citar o método de propagação da variância (*variance propagation*). Este método se divide em modelo aditivo e modelo multiplicativo.

No caso do *modelo aditivo*, o valor da média de um resultado (μ_R) é igual à soma dos valores das médias dos parâmetros do modelo (μ_i), ao passo que a variância do resultado (σ_R^2), assumindo independência estatística dos parâmetros, é igual à soma das

variâncias dos parâmetros (σ_i^2). O *modelo multiplicativo* é a forma básica dos modelos de avaliação de risco da USEPA, e, portanto devem ser reduzidos a um modelo aditivo por meio de uma transformação logarítmica das variáveis. Neste caso, o valor da média é simplesmente a exponencial da soma (e/ou subtração) dos valores das médias dos logaritmos para os parâmetros dos modelos.

Dentre os modelos numéricos, o método de simulação de Monte Carlo (MC) tem se apresentado como o mais utilizado em avaliações de risco probabilísticas por ser mais simples e genérico. Este método foi inicialmente desenvolvido em 1940 e utiliza técnicas de amostragem estatística visando obter uma aproximação probabilística para a solução de uma equação matemática ou modelo, sendo uma de suas principais aplicações avaliar a probabilidade particular dos dados de saída de um modelo de avaliação de risco (Hayse, 2000).

Poulter (1998) ainda cita que o Método de Monte Carlo permite, em estágio mais complexo, avaliar a incerteza e variabilidade separadamente, sendo possível usar os resultados obtidos da simulação para selecionar tanto o segmento da população a ser protegida quanto o grau de confiança em que o desejado nível de proteção será atingido. Este método será descrito em maiores detalhes no capítulo 5, quando sua utilização se fizer necessária na presente dissertação.

Existem muitos trabalhos atuais que aplicam o conceito de avaliação de risco probabilística na obtenção da dimensão mais realística dos efeitos adversos à saúde humana através de outros métodos. Zhao *et al.* (2007) utilizaram em seu trabalho o método de simulação gaussiana seqüencial (SGS) para gerar a distribuição espacial da probabilidade da concentração de Cu e Pb estar acima de um determinado valor limite.

Sassi *et al.* (2007) aplicaram a metodologia apresentada no Guia para Expressão da Incerteza em Medições (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM*) para estimar as incertezas do risco à saúde humana e a contribuição de cada variável para estas incertezas. Avagliano e Parrella (2009) apresentam o método de análise de sensibilidade global (*global sensitivity analysis, GSA*) como um meio de auxiliar na investigação das fontes de incerteza e variabilidade dos modelos de avaliação da exposição por inalação de vapores.

Copty e Findikakis (2000) apresentam o método da aproximação de pequena perturbação (*small perturbation approximation*), no qual os parâmetros de fluxo, como condutividade hidráulica, são recolocados na equação de fluxo por sua média mais um

termo da média gerada pela perturbação. Comparado ao método de Monte Carlo, o método citado apresenta a vantagem de menor esforço computacional, ao passo que está limitado a casos onde a variância dos termos da perturbação for pequena.

Outro trabalho significativo foi desenvolvido por Vasquez e Whiting (2006), os quais propuseram um método para analisar os efeitos dos erros aleatórios e sistemáticos na propagação de incertezas dos modelos computacionais, os quais estão direta ou indiretamente relacionados com a obtenção experimental dos dados. Seus resultados apontaram para o fato de que os efeitos destes dois tipos de erros não são aditivos, além do fato de que o erro do tipo aleatório prevalece na geração das incertezas dos modelos sobre o outro tipo.

Sander *et al.* (2006) empregaram o método de análise das probabilidades limitadas (*probability bounds analysis, PBA*) na etapa de avaliação da exposição. Esta técnica é baseada na probabilidade em blocos (p-blocos) ao invés de apresentar os parâmetros de entrada dos modelos como distribuições probabilísticas. Dessa forma, cada bloco contém uma série de diferentes distribuições probabilísticas para cada parâmetro.

Estes autores citam a técnica como sendo capaz de investigar a extensão total das incertezas, incluindo a seleção das distribuições de entrada mais adequadas para representar cada parâmetro. A desvantagem é que a metodologia não fornece a melhor estimativa ou função de densidade de probabilidades dentro dos blocos.

Outros autores foram ainda mais longe (van der Voet e Slob, 2007), apresentando a integração entre as incertezas e variabilidade obtidas da etapa de avaliação da exposição com a etapa de caracterização do risco. Isso demonstra que qualquer etapa do processo de avaliação de risco à saúde humana pode ser abordada sob um ponto de vista probabilístico, incorporando as incertezas inerentes em cada uma delas.

Algumas limitações das aproximações probabilísticas, segundo Chowdhury *et al.* (2009), são:

- Necessidade de um grande número de dados para gerar as distribuições dos parâmetros. A validade dos resultados irá depender da quantidade de informação empírica disponível ou do acerto das simplificações empregadas;
- Em geral, os métodos se baseiam em uma única distribuição de probabilidade de saída que agrega a variabilidade natural e inerente ao sistema às incertezas acerca da falta

de conhecimento do fenômeno, impossibilitando mensurar a contribuição da incerteza que pode ser removida;

- Ao contrário dos métodos determinísticos, os métodos estocásticos não permitem a realização dos cálculos inversos (*backward*) que determinam as metas de remediação do sítio contaminado. Estes cálculos são de difícil realização e não podem ser obtidos por meio de simulação simples de Monte Carlo, exceto pelo uso de técnicas de tentativa e erro, devido à complexidade dos modelos envolvidos e, obviamente, que tal dificuldade também se aplica a modelos determinísticos complexos;

- Conforme o número de parâmetros do modelo avaliado aumenta, cada vez se torna mais difícil a obtenção da probabilidade de excedência. Isso implica que é praticamente impossível dimensionar toda a incerteza resultante do emprego de um modelo, uma vez que não é possível avaliar todas as suas fontes.

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 2

Como apresentado ao longo deste capítulo, existem diferentes maneiras de avaliar o risco associado a efeitos adversos à saúde humana, sejam elas determinísticas ou estocásticas. Ambas podem ser inseridas dentro da metodologia de avaliação de risco à saúde humana sugerida pela USEPA, considerando que a passagem do emprego de métodos determinísticos para estocásticos requer um nível mais sofisticado de modelagem computacional e uma maior quantidade de informações disponíveis e representativas da área em questão.

Embora os modelos determinísticos sejam muito aplicados devido à sua simplicidade, a forma mais plausível de mensurar o risco é contabilizando as incertezas e variabilidade inerentes ao sistema, o que fornece informação adicional e mais precisa que alimenta o processo de gerenciamento deste risco.

Ainda assim, mesmo os modelos probabilísticos são questionáveis, como argumentado por Colyvan (2008), o qual sugere que existam casos em que a probabilidade não é a melhor forma de avaliar as incertezas, principalmente quando as incertezas são derivadas de imprecisão, ambigüidade, arbitrariedade de limites e pouca especificidade nas definições do sistema.

Nos capítulos seguintes, tanto a abordagem determinística como a estocástica serão desenvolvidas e aplicadas a um estudo de caso de contaminação de água subterrânea por derivados do petróleo, visando demonstrar a significativa diferença nos resultados quando se aplica um ou outro método.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ABDANUR, A. Remediação de Solo e Água Subterrânea Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de Caso na Refinaria Duque de Caxias/RJ. 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Curitiba: Setor de Ciências Agrárias, 2005.
- ALTHAUS, C. E. A Disciplinary Perspective on the Epistemological Status of Risk. *Risk Analysis*, v. 25, n. 3, p. 567-588, 2005.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. *Risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. ASTM E 1739-95, 1995.
- AVAGLIANO, S.; PARRELLA, L. Managing Uncertainty in Risk-Based Corrective Action Design: Global Sensitivity Analysis of Contaminant Fate and Exposure Models Used in the Dose Assessment. *Environmental Model Assess.* v. 14, p. 47-47, 2009.
- BENGTSSON, G.; TÖRNEMAN, N. A Spatial Approach to Environmental Risk Assessment of PAH Contamination. *Risk Analysis*, n. 29, v. 1, p. 48-61, 2009.
- BOLSTER, D.T.; TARTAKOVSKY, D.M. Probabilistic Risk Analysis of Building Contamination. *Journal Indoor Air*. v. 18, p. 351-364, 2008.
- BONOMO, L.; CASERINI, S.; POZZI, C.; UGUCCIONI, D. A. Target Cleanup Level at the Site of a Former Manufactured Gas Plant in Northern Italy: Deterministic versus Probabilistic Results. *Environmental Science and Technology*. v. 34, p. 3843-3848, 2000.
- CARTER, D. A.; HIRST, I. L., MADDISON, T. E.; PORTER, S.R. Appropriate risk assessment methods for major accident establishments. *Trans IChemE*, v. 81, part B, p. 12-18, 2003.
- CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P.; McLELLAN, P. J. Uncertainty characterization approaches for risk assessment of DPBs in drinking water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 1680-1691, 2009.

- COLYVAN, M. Is Probability the Only Coherent Approach to Uncertainty? *Risk Analysis*, v. 28, n. 3, p. 645-652, 2008.
- COPTY, N. K.; FINDIKAKIS, A. N. Quantitative Estimates of the Uncertainty in the Evaluation of Ground Water Remediation Schemes. *Ground Water*. v. 38, n. 1, p. 29-37, 2000.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O problema é Grave? *Engenharia Sanitária e Ambiental*. vol. 2. No. 2. pp. 50-54, 1997.
- COVELLO, V. T. Communicating risk in crisis and noncrisis situations: tools and techniques for effective environmental communication. In: KOLLURU, R. V. *et al.*, edits. *Risk assessment and management handbook for environmental, health and safety professionals*. New York : Mc-Graw Hill, 1996. p.15.3-15.44.
- CRAWFORD-BROWN, D. J. *Risk-based environmental decisions: methods and culture*. Norwell : Kluwer Academy Publishers, 1999. 224 p.
- DANESHKHAH, A.R. Uncertainty in Probabilistic Risk Assessment: A Review. London: University of Sheffield, 2004. Disponível em: <<http://www.shef.ac.uk/content/1/c6/03/09/33/risk.pdf>>. Acesso em: 22 de março, 2009.
- DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. *Physical and Chemical Hydrogeology*. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- FATORELLI, L. Proposta de Avaliação de Risco Ecológico para contaminações de Petróleo e Derivados – Estudo de Caso. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis: PPGEA/UFSC, 2005.
- GOMES, J. Uso de uma Abordagem Estocástica para Avaliação do Risco à Saúde Humana devido à Ingestão de Água Subterrânea Contaminada. 2009. 303 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Porto Alegre: IPH/UFRGS, 2009.
- HAMMONDS, J. S.; HOFFMAN, F. O.; BARTELL, S. M. *An Introductory Guide to Uncertainty Analysis in Environmental and Health Risk Assessment*. Oak Ridge, Tennessee, 1994.
- HAYSE, J. W. *Using Monte Carlo Analysis in Ecological Risk Assessments*. Argonne National Laboratory: DuPage Conty, 2000.

- KNIGHT, F. *Risk, Uncertainty and Profit*. Boston: Houghton Mifflin Company, 1921.
- KOLLURU, R. V. Risk assessment and management: a unified approach. In: KOLLURU R.V. *et al.*, edits. *Risk assessment and management handbook for environmental, health and safety professionals*. New York: Mc-Graw Hill, 1996a. p.1.3-1.41.
- KOLLURU, R. V. Health risk assessment: principles and practices. In: KOLLURU, R.V. *et al.*, edits. *Risk assessment and management handbook for environmental, health and safety professionals*. New York: Mc-Graw Hill, 1996b. p.4.3-4.68.
- LESTER, R. R.; GREEN, L.C.; LINKOV, I. Site-Specific Applications of Probabilistica Health Risk Assessment: Review of the Literature Since 2000. *Risk Analysis*. v. 27, n. 3, p. 635-658, 2007.
- McCALLUM, D. B.; SANTOS, S. L. Participation and persuasion : a communication perspective on risk management. In: KOLLURU, R. V. *et al.*, edits. *Risk assessment and management handbook for environmental, health and safety professionals*. New York: Mc-Graw Hill, 1996. p.16.1-16.32.
- MICHELS, C. Avaliação de risco à saúde humana nos terminais de armazenamento de petróleo e derivados de Barueri e Cubatão. 2005. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. Florianópolis: PPGEA/UFSC, 2005.
- MDNR. Missouri Department of Natural Resources (2006). *Departmental Missouri Risk-Based Corrective Action: Technical Guidance*. Disponível em: <<http://www.dnr.mo.gov/env/hwp/mrbca/mrbca.htm>>. Acesso em: 20 de maio de 2009.
- NDEQ. Nebraska Department of Environmental Quality. Petroleum Remediation Section. *Environmental Guidance Document: Risk-Based Corrective Action (RBCA) at Petroleum Release Sites: Tier 1/Tier 2 Assessments & Reports*. Lincoln, 2009.
- NRC. National Research Council. Commission on Life Sciences. Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health. *Risk assessment in the Federal Government : managing the process*. Washington: National Academy Press, 1983. 191p.
- NRC. National Research Council. Commission on Life Sciences. Board on Environmental Studies and Toxicology. Committee on Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants.

- Science and judgment in risk assessment*. Washington : National Academy Press, 1994. 651 p.
- NRC. National Research Council. Commission on Life Sciences. Board on Environmental Studies and Toxicology. Committee to Review the OMB Risk Assessment Bulletin. *Scientific Review of the Proposed Risk Assessment Bulletin from the Office of Management and Budget*. Washington : National Academy Press, 2007. 286 p.
- NPHP. National Public Health Partnership. Department of Health and Ageing. Population Health Division. *Environmental health Risk Assessment: Guidelines for assessing human health risks from environmental hazards*. LGP: Fyshwick, 2002.
- NUNES, C. C. Dinâmica da Variação dos Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamentos de Gasolina Com Etanol. 2006. 244 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis: PPGEA/UFSC, 2006.
- ÖRBEG, T.; BERGBÄCK, B. A Review of Probabilistic Risk Assessment of Contaminated Land. *J. Soils & Sediments*, v. 5, n. 4, p. 213-224, 2005.
- PALUDO, D. Intemperização de Fontes de Contaminação de Óleo Diesel em Águas Subterrâneas na Presença e Ausência de Etanol. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis: PPGEA/UFSC, 2007.
- RICE, G.; McDONELL, M.; HERTZBERG, R.C.; TEUSCHLER, L.; PICEL, K.; BUTLER, J.; CHANG, Y.; HARTMANN, H. An approach for assessing human exposures to chemical mixtures in the environment. *Journal of Toxicology and Pharmacology*, v. 233, p. 126-136, 2008.
- SANDER, P.; BERGBÄCK, B.; ÖBERG, T. Uncertain Numbers and Uncertainty in the Selection of Input Distributions – Consequences for a Probabilistic Risk Assessment of Contaminated Land. *Risk Analysis*. v. 26, n. 5, p. 1363-1375, 2006.
- SASSI, G.; VERNAI, A. M.; RUGGERI, B. Quantitative estimation of uncertainty in human risk analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, p. 296-304, 2007.
- SCHLECHTER, W. Process risk assessment – using science to “do it right”. *Int. J. Press. Ves. & Piping*, v. 61, p. 479-494, 1995.
- SERBANESCU, D. Sensitivity and Uncertainty Issues in the Integrated PRA Studies. *Int. Journal of Risk Assessment and Managemnt*. v. 10, nos. 1/2, pp. 31-56, 2008.

- SMALL, M. J. Methods for Assessing Uncertainty in Fundamental Assumptions and Associated Models for Cancer Risk Assessment. *Risk Analysis*, v. 28, n. 5, p. 1289-1307, 2008.
- SOLIMAN, M. M.; LaMOREAUX, P. E.; MEMON, B. A.; ASSAAD, F. A.; LaMOREAUX, J. W. *Environmental Hydrogeology*. Boca Raton: CRC Press LLC, 1997.
- SUDDLE, S. The weighted risk analysis. *Safety Science*, v. 47, p. 668-679, 2009.
- TAKEUCHI, E. Aplicação da metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Curso de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2008.
- THOMPSON, P. B. The philosophical foundations of risk. *Southern Journal of Philosophy*, v. 24, n. 2, p. 273-286, 1986.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Parte A). USEPA, 1989.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Parte B, Development of Risk-Based Preliminary Remediation Goals). USEPA, 1991.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Exposure Factors Handbook, EPA/600/P-95/002Fa. USEPA, 1997.
- van der VOET, H.; SLOB, W. Integration of Probabilistic Exposure Assessment and Probabilistic Hazard Characterization. *Risk Analysis*, v. 27, n. 2, p. 351-371, 2007.
- VASQUEZ, V. R.; WHITING, W. B. Accounting for Both Random Errors and Systematic Errors in Uncertainty Propagation Analysis of Computer Models Involving Experimental Measurements with Monte Carlo Methods. *Risk Analysis*, v. 25, n. 6, p. 1669-1681, 2006.
- VISSCHERS, V. H. M.; MEERTENS, R. M.; PASSCHIER, W. W. F.; VRIES, N. N. K. Probability Information in Risk Communication: A Review of the Research Literature. *Risk Analysis*, v. 29, n. 2, p. 267-287, 2009.
- WHO. World Health Organization. International Programme on Chemical Safety (IPCS). *IPCS risk assessment terminology*, 2004.
- ZHAO, Y.; XU, X.; HUANG, B.; SUN, W.; SHAO, X.; SHI, X.; RUAN, X. Using robust kriging and sequential Gaussian simulation to delineate the copper- and lead-

contaminated areas of a rapidly industrialized city in Yangtze River Delta, China.
Environ. Geol., n. 52, p. 1423-1433, 2007.

3 AVALIAÇÃO DE RISCO DETERMINÍSTICA – TIER 1

Neste capítulo será feita uma breve descrição da área de estudo e alguns dos principais dados que serão necessários para o desenvolvimento da metodologia de trabalho. Por questões éticas, as informações aqui apresentadas não caracterizam a área em termos de nomes, responsáveis e precisa localização, a fim de manter em sigilo sua identificação. Estas informações descritas a seguir referem-se à área industrial de uma refinaria localizada na região Sudeste do país.

Também neste capítulo serão apresentados os resultados da avaliação de risco determinística para o *Tier 1* para os cenários de exposição considerados, o que significa calcular os riscos e os valores máximos das concentrações permitidas para os contaminantes no ponto de exposição dos receptores considerados.

3.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA CONTAMINADA

As informações expostas neste item referem-se a análises e estudos realizados no ano de 2002 destinados à caracterização da área. A área de interesse consiste em um antigo depósito de resíduos oleosos provenientes das atividades da refinaria.

Há 22 anos a área não é mais utilizada para depósito destes resíduos, porém, análises químicas indicaram a existência de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo e metais. A leste da área contaminada está localizado um córrego e uma escola de ensino médio, e a noroeste existe uma lagoa.

Este córrego nas proximidades caracteriza-se por ser o principal receptor da contaminação advinda do depósito de resíduos oleosos, o qual será avaliado com relação ao risco ambiental oferecido ao meio circundante através da ingestão de água subterrânea e superficial direta ou indiretamente e do contato dermal com água superficial contaminada pela conexão existente entre o aquífero e o córrego.

Os solos da área natural da refinaria foram caracterizados como sendo de baixa a moderada capacidade de infiltração, a qual variou de 4 a 80 mm/h, representando a capacidade de recarga do aquífero. Além disso, na área do depósito foi detectado que os solos são praticamente impermeáveis devido a esta baixa capacidade de infiltração do solo.

As características físicas da região demonstram a predominância de um clima sub-úmido com chuvas de verão (outubro a março) e inverno seco; ventos de direção norte e nordeste preferencial; topografia suave, variando de 800 a 980 m na maior parte do território da refinaria; e declividade abaixo de 30%. Este último aspecto caracteriza uma situação em que não há controle legal que impeça a ocupação desordenada da população na área em torno da planta industrial, e por isso maior atenção deve ser dada ao destino que os contaminantes assumem nas proximidades.

A ocupação populacional da área ao redor da refinaria é predominantemente industrial, estando também preenchida por assentamentos desordenados e até mesmo por processos de favelização.

Em termos gerais, as concentrações de hidrocarbonetos, embora presentes na água subterrânea, apresentaram-se muito baixas, indicando a baixa capacidade de lixiviação e maior quantidade retida na matriz do solo. Quando comparadas com as concentrações permitidas para águas da Classe I e II, segundo a Resolução nº 20 do CONAMA (CONAMA, 1986), indicaram resultados insatisfatórios para o caso do ferro (Fe) e manganês (Mn).

Como mencionado no capítulo anterior, o parâmetro condutividade hidráulica é o mais importante hidrogeologicamente dentro de um contexto de contaminação de água subterrânea porque determina como o contaminante se desloca com a pluma de contaminação. Os valores deste parâmetro para o depósito de resíduos oleosos variaram entre 0,03 e 1,37 m/dia, representando a grande heterogeneidade na capacidade de movimentação da água subterrânea.

A avaliação determinística de risco à saúde humana para esta planta industrial será aqui apresentada para os seguintes cenários de exposição: ingestão de água subterrânea e ingestão de água subterrânea a partir da lixiviação do solo subsuperficial.

No capítulo anterior foram descritas brevemente algumas das dez etapas da metodologia apresentada pela ASTM (1995). Nos itens que seguem serão descritas mais detalhadamente todas as etapas contextualizadas nas quatro fases de uma avaliação de risco para a área considerada, correspondentes ao *Tier 1*.

3.2 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

A etapa inicial consiste na obtenção e organização de dados a partir de uma investigação do sítio (**etapa 1**), geralmente em termos de caracterização da fonte, extensão da migração e potencial de exposição e degradação (Finotti, 1997). Os dados para o presente estudo de caso já haviam sido obtidos. Desta forma, neste item estes dados, apresentados na Tabela 3.1, serão utilizados para implementação do *Tier 1* seguindo as equações sugeridas pela ASTM (1995).

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados para implementação do *Tier 1*.

Parâmetro	Valor
Comprimento de solo afetado paralelo ao fluxo de água subterrânea	1.500 cm
Condutividade hidráulica	5,07 cm/dia
Densidade do solo	1,36 g/cm ³
Espessura da franja capilar	10 cm
Espessura da coluna de solo	390 cm
Conteúdo volumétrico de água	0,17 (vadosa) 0,26 (capilar)
Conteúdo volumétrico de ar	0,27 (vadosa) 0,18 (capilar)
Estimativa de infiltração da chuva em um ano	52 cm/ano
Fração de carbono orgânico	0,01
Largura da pluma na fonte	1.000 cm
Gradiente hidráulico	0,024
pH do solo	5,6
Porosidade efetiva do aquífero	0,19
Profundidade até o nível freático	400 cm
Profundidade até o solo afetado	0 cm
Profundidade até a base do solo contaminado	500 cm
Velocidade de Darcy	0,12 cm/dia
Velocidade de percolação	0,64 cm/dia

Fonte: não divulgada.

A **etapa 2** está associada à classificação do sítio em relação a uma resposta inicial imediata, a qual não representa medidas de remediação, estando também baseada nos dados obtidos na etapa anterior. Esta ação resposta inicial considera o fato de que possam existir casos de fase livre de contaminantes na superfície oferecendo risco iminente de explosão, exposição aguda muito intensa, etc. Esta etapa deve ser implementada toda vez que o cenário se altere, possibilitando uma nova classificação (Finotti, 1997). A classificação para o depósito de resíduos oleosos foi:

- Solo superficial contaminado e possibilidade de lixiviamento para curso de água superficial;

- Tempo de resposta: 0 a 2 anos (dano a curto prazo).

Dentro desta classificação do sítio por cenários, incluem-se as possíveis ações-resposta iniciais descritas na Tabela 3.2. Convém salientar que esta classificação foi realizada em 2002, sugerindo que na presente data outra classificação já seja possível.

Tabela 3.2: Classificação do sítio e possíveis ações-resposta iniciais.

Classificação	Crítérios e Cenários para classificação	Possível ação-resposta inicial
2	Dano a curto prazo (0 a 2 anos) para a saúde ou segurança humana ou outros receptores sensíveis.	Notificar autoridades apropriadas, proprietários ou partes potencialmente afetadas e avaliar a necessidade de:
2.1	Existência de potencial de níveis explosivos ou concentração de gases que poderiam causar efeitos agudos, acumular em residências ou outros prédios	Avaliar o potencial de migração dos gases (através de monitoramento/modelagem) e remover a fonte (se necessário) ou instalar barreira para impedir a migração.
2.2	Solo superficial pouco profundo contaminado aberto ao acesso público e parques, playgrounds, creches, escolas ou similares usam recursos que estão até 152,2 m destes solos.	Remover ou cobrir o solo ou restringir o acesso.
2.3	Um poço de suprimento de água não potável está contaminado ou corre risco imediato.	Notificar proprietário/usuário, avaliar a necessidade de instalar tratamento local de água, controle hidráulico ou suprimento de água alternativo.
2.4	A água subterrânea está contaminada e existe poço de uso público ou doméstico localizado no mesmo aquífero a menos de 2 anos de distância projetada na migração da pluma.	Instituir monitoramento e então avaliar se atenuação natural é suficiente ou se são necessários controles hidráulicos.
2.5	Lençol freático contaminado e poço de abastecimento público ou doméstico localizado dentro da área de extensão reconhecida da contaminação, mas operando em um intervalo vertical fora da pluma.	Monitorar a qualidade da água do poço e avaliar se controle é necessário para prevenir a migração vertical para o poço.
2.6	Água superficial, água da chuva ou descarga de água do lençol freático contaminadas dentro de até 152,4 m de habitats sensíveis ou cursos de água superficial usada para abastecimento humano ou recreação de contato.	Instituir medidas de controle, restringir acesso à área próxima da descarga e avaliar a magnitude do impacto da descarga

Fonte: Extraído de Finotti (1997).

A **terceira etapa** consiste na obtenção de parâmetros (RBSLs) para cada contaminante de interesse na fonte, os quais serão comparados com as concentrações

encontradas no sítio e verificados se são extrapolados ou não. Os valores de RBSL indicam os valores máximos permitidos nas concentrações de contaminantes no meio considerado (solo, ar ou água) para que o risco (geralmente 10^{-5} ou 10^{-6} , isto é, um caso adicional de efeitos adversos observados em 100.000 ou 1.000.000 de pessoas expostas, respectivamente) não seja excedido. Esta é a etapa mais conservadora de toda a metodologia, pois considera a localização do ponto de exposição sobre a área contaminada, além de não exigir o emprego de parâmetros específicos do local.

Para a execução da terceira etapa foram considerados os seguintes cenários de exposição para os receptores potenciais (ASTM, 1995):

- Ingestão de água subterrânea contaminada: Este cenário caracteriza-se pela ingestão direta de água subterrânea contaminada, assumindo-se que a concentração dos contaminantes permanece constante durante o período de exposição;

- Ingestão de água subterrânea contaminada a partir do solo subsuperficial: Neste caso, o contaminante lixivia do solo subsuperficial para a água subterrânea, seguida da ingestão desta água.

Embora estes cenários tenham sido assim escolhidos para seguir o sugerido na metodologia RBCA, cabe lembrar que na verdade eles representam apenas uma via de exposição, pois a concentração de contaminante medida em água subterrânea necessária para alimentar a metodologia do primeiro cenário também é advinda da lixiviação do solo contaminado (segundo cenário).

Os compostos considerados para avaliação do risco para estes cenários de exposição foram: os hidrocarbonetos de petróleo mais leves BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e orto e meta xilenos) por estarem sempre presentes em resíduos de petróleo; hidrocarbonetos mais pesados (16 hidrocarbonetos poliaromáticos sugeridos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, USEPA); e também os metais que foram encontrados através de uma análise de varredura (*screening* de metais), tais como: níquel, cromo trivalente e hexavalente, selênio, cádmio, zinco, mercúrio e vanádio.

Esta etapa da metodologia RBCA foi aqui dividida em duas outras para uma melhor visualização dos resultados. Assim sendo, para a forma de contato via ingestão de água subterrânea contaminada foram calculados os riscos de efeitos adversos à saúde humana, e

posteriormente serão apresentados os valores de RBSLs para os cenários de exposição mencionados.

3.2.1 Riscos à Saúde Humana por Ingestão de Água Subterrânea Contaminada

Embora acima tenham sido considerados dois cenários de exposição, existe na verdade apenas uma forma de contato para os receptores (ingestão de água subterrânea), sejam eles residenciais, comerciais ou trabalhadores eventuais.

A equação genérica para a avaliação da exposição (obtenção das concentrações de entrada no corpo) é definida por (USEPA, 1989):

$$I = \frac{C \times CR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (3.1)$$

Para a qual a descrição de seus termos consta na Tabela 3.3, juntamente com demais parâmetros que serão utilizados.

Os parâmetros gerais que foram utilizados para os cálculos dos riscos, bem como a lista de compostos de interesse e suas concentrações no solo e água subterrânea estão apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente.

Tabela 3.3: Nomenclatura dos parâmetros gerais para cálculo dos riscos.

Parâmetro	Significado
I	Dose de ingresso para um caminho de exposição (mg/kg.dia)
C	Concentração do contaminante no meio de contato (mg/L ou mg/kg)
CR	Taxa de contato para um caminho de exposição (L/dia ou kg/dia)
AT	Tempo médio de avaliação da exposição (dias)
ED	Duração da exposição (anos)
EF	Frequência da exposição (dias/ano)
IR_w	Taxa de ingestão de água (L/dia ou m ³ /dia)
BW	Massa corpórea (kg)
AS	Área da superfície da pele disponível para contato (cm ²)
TR (Individual)	Meta de risco carcinogênico para cada contaminante
TR (Cumulativo)	Meta de risco carcinogênico para a soma de todos os contaminantes
THQ	Meta de quociente de perigo para cada contaminante
THI	Meta de quociente de perigo para a soma de todos os contaminantes

Fonte: ASTM (1995)

Tabela 3.4: Parâmetros gerais utilizados nos cálculos dos riscos por via de contato.

Parâmetro	Carcinogênicos		Não-Carcinogênicos	
	Comercial	Trabalhadores	Comercial	Trabalhadores
AT (anos)	68	68	25	1
ED (anos)	25	1	25	1
EF (dias/ano)	250	180	250	180
IR _w (L/dia)	4	4	4	4
BW (kg)	70	70	70	70
AS (cm ²)	5800	5800	5800	5800
TR (Individual)	1x10 ⁻⁶	1x10 ⁻⁶	-	-
TR (Cumulativo)	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	-	-
THQ	-	-	1	1
THI	-	-	1	1

Fonte: não divulgada.

Tabela 3.5: Concentrações dos contaminantes no solo e água subterrânea.

Contaminante	Concentração no solo (mg/kg)*	Concentração em água subterrânea (mg/L)*	Classificação**
Naftaleno	1,41E-02	< LD	D
Acenaftileno	2,70E+00	< LD	D
Acenafteno	9,86E+00	< LD	-
Fluoreno	1,27E+01	< LD	D
Fenantreno	1,25E+02	< LD	D
Antraceno	1,00E+01	< LD	D
Fluoranteno	2,53E+01	< LD	D
Pireno	1,67E+01	< LD	D
Benzo(a)Antraceno	1,09E+02	< LD	B2
Crisênio	1,31E+02	< LD	B2
Benzo(b)Fluoranteno	8,60E+00	< LD	B2
Benzo(k)Fluoranteno	3,02E+01	< LD	B2
Benzo(a)Pireno	1,10E+02	< LD	B2
Benzo(g,h,i)Perileno	2,94E+00	< LD	D
Indeno(1,2,3,c,d)Antraceno	2,36E+01	< LD	B2
Dibenzo(a,h)Antraceno	1,27E+01	< LD	B2
Benzeno	4,00E-01	1,85E-03	A
Tolueno	3,23E+00	3,12E-03	D
Etilbenzeno	6,49E-01	7,12E-03	D
Xileno, o-	3,54E-01	7,20E-03	-
Xileno, m-	9,41E-02	3,34E-03	-
Níquel	1,99E+02	5,40E-01	A
Cromo(III)	5,54E+01	3,00E-03	-
Cromo(VI)	1,00E-02	1,00E-02	A
Selênio	8,40E+01	< LD	D
Cádmio	2,21E+01	< LD	B1
Zinco	5,44E+02	2,16E-04	D
Mercúrio	4,17E+00	< LD	D
Vanádio	4,98E+01	< LD	-

* Fonte: não divulgada.

** Classificação do potencial de carcinogenicidade conforme apresentada no banco de dados do *software* RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Versão 1.3a.

< LD: menor que o limite detectável pelo método de amostragem.

Após o cálculo das concentrações de exposição, o risco é calculado de distintas formas para o caso de contaminantes carcinogênicos e não-carcinogênicos. No caso dos carcinogênicos, a dose de exposição avaliada é multiplicada por um fator de carcinogenicidade correspondente à via de ingresso no corpo (inalação, ingestão ou contato dermal).

$$\text{Risco} = I_n \times \text{SF} \quad (3.2)$$

Onde: I_n = dose de ingresso por via de contato ou caminho de exposição (mg/kg.dia)

SF = fator de carcinogenicidade (SF_o, para ingestão, kg.d/mg)

Se o risco avaliado for superior a uma meta estipulada como limite (TR), então o cenário configura risco à saúde humana e outras etapas da metodologia deverão ser implementadas.

Para contaminantes não-carcinogênicos, a quantificação do risco é dada pela razão entre a dose de ingresso de um composto (I_n) e a dose de referência (RfD), denominando-se quociente de perigo (*hazard quotient*).

$$\text{HQ} = \frac{I_n}{\text{RfD}} \quad (3.3)$$

Se este quociente for superior a 1, então significa que a dose de exposição é maior que a dose tomada como limite para existência de efeitos adversos (dose de referência), significando que existe perigo de efeitos tóxicos à saúde humana.

Note que o termo TR cumulativo (risco limite aceitável) é maior do que o risco à exposição individual aos contaminantes (TR individual) (Tabela 3.4). Isto pode ser devido ao fato de que a presença de um contaminante inibe o potencial de outro, quando analisados conjuntamente, e por isso o risco limite aceitável para exposição simultânea é menos exigente.

Os fatores de carcinogenicidade (oral, SF_o; inalação, SF_i; dermal, SF_d) e as doses de referência (oral, RfD_o; inalação, RfD_i; dermal, RfD_d) são obtidos de testes de toxicidade em animais. Isso significa estimar o potencial que um determinado composto tem para provocar efeitos adversos em populações expostas, bem como obter uma estimativa da

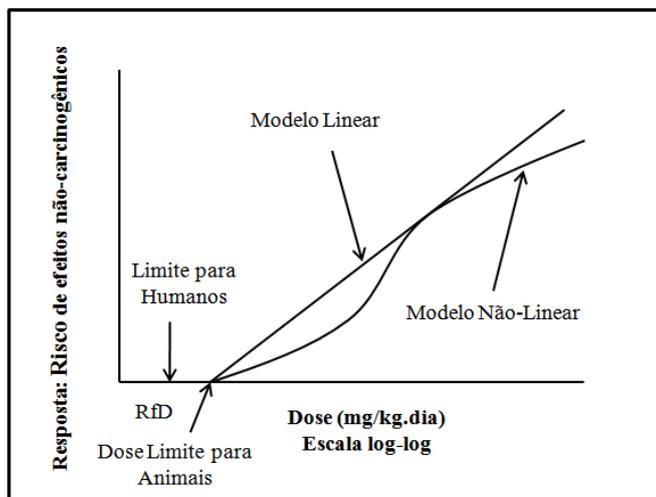
relação entre a extensão da exposição e do aumento na probabilidade de efeitos adversos, isto é, a relação *dose-resposta*.

Estes testes desenvolvidos com animais, geralmente ratos e camundongos, consiste em aplicar doses cada vez maiores na exposição e determinar os efeitos correspondentes observados, ou seja, isto indica o grau de toxicidade a espécies expostas. As doses são na ordem de miligramas de substância ingerida, inalada ou absorvida pela pele por quilograma de peso corpóreo por dia (mg/kg.dia).

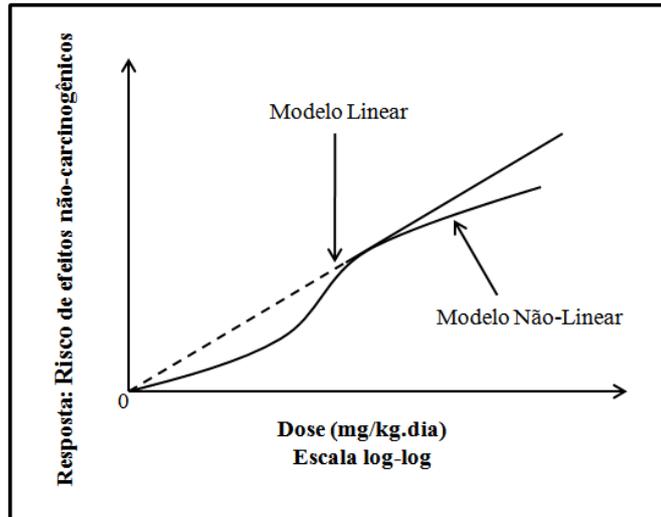
As respostas de toxicidade são divididas em duas classes: *efeitos com limite nulo* e *efeitos com limite mínimo*. Para efeitos carcinogênicos aplica-se o primeiro caso, isto é, sempre há algum risco não importa quão pequeno ele seja (sempre é possível adquirir câncer, embora o risco seja quase nulo, não existindo um limite seguro para este caso).

Desta forma, o fator de carcinogenicidade (SF) é visto com um índice plausível para um limite superior na estimativa da probabilidade de uma resposta por unidade de ingestão de um composto por uma vida toda. Para efeitos não-carcinogênicos, aplica-se a segunda classe, representada pela dose de referência (RfD), a qual por sua vez permite a existência de um limite seguro, ou seja, uma certa dose de uma substância é necessária abaixo da qual não se observam efeitos adversos devido à capacidade natural que o corpo tem de reparar e se desintoxicar (Figura 3.1).

Estes índices são essenciais para determinação do risco e do quociente de perigo, sendo obtidos por meio dos gráficos abaixo, resultantes de testes de toxicidade com animais.



(a)



(b)

Figura 3.1: Curvas de dose-resposta para efeitos tóxicos em (a) e efeitos carcinogênicos em (b) (Kolluru, 1996b).

Para o caso de compostos não carcinogênicos, o termo NOAEL (nível de efeitos adversos não observados) obtido a partir do gráfico em (a) é aplicado na equação abaixo para determinação da dose de referência, onde UF's são fatores de incerteza e MF é um fator de modificação.

$$RfD = \frac{NOEL}{UF_1 \cdot UF_2 \dots UF_N \cdot MF} \quad (3.4)$$

Seguindo na caracterização do risco, os cálculos foram realizados por meio de planilhas eletrônicas do *Microsoft Excel* e todos os dados necessários específicos por contaminantes foram extraídos do banco de dados disponível no *software* RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Versão 1.3^a (vide ANEXO B).

3.2.1.1 Ingestão de Água Subterrânea Contaminada

A avaliação da exposição para este cenário de exposição é feita por meio da seguinte equação (USEPA, 1989):

$$I(\text{mg}/\text{kg}.\text{dia}) = \frac{CW \times IR_w \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (3.5)$$

Onde: CW = concentração do contaminante na água subterrânea (mg/L);

IR_w = taxa de ingestão de água subterrânea (L/dia);

A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos para os riscos oferecidos pelos contaminantes selecionados. Os resultados apontam riscos de efeitos carcinogênicos para o contaminante Cromo VI, e perigo de efeitos tóxicos para o Níquel, ambos para receptores do tipo comercial, os quais estão expostos com maior frequência.

No entanto, os valores encontrados são muito próximos do risco e do quociente de perigo adotados como limites. Note que a ingestão de água diária assumida foi de 4 L/dia, o que pode ser considerado muito conservador. Se, ao contrário, assumir-se IR_w = 3L/dia, o risco para o Cromo VI e o quociente de perigo para o Níquel resultam em 7,88E-07 e 7,93E-01, respectivamente. Logo, pode-se admitir que nenhum contaminante representa risco iminente de efeitos carcinogênicos ou tóxicos para esta via de exposição.

Estes resultados estão de acordo com o fato de que as maiores concentrações dos contaminantes estão no solo. As baixas concentrações em água subterrânea são devido à baixa permeabilidade do solo, o que mantém os resíduos oleosos fortemente retidos na zona não-saturada. No entanto, isso contribui para que a matriz do solo parcialmente saturada se torne uma fonte contínua de contaminação para água subterrânea por muitos anos.

Adicionalmente, ainda é possível obter o risco total (R_T) e o índice de perigo (HI) para esta via de exposição e para ambos os tipos de receptores, sendo que estes valores não podem ser maiores do que 10⁻⁵ e 1, respectivamente. Estes indicadores representam o risco ou o perigo de exposição múltipla a todos os contaminantes. O risco total e o índice de perigo para ingestão de água subterrânea podem ser vistos na última linha da Tabela 3.6, indicando que o R_T e o HI foram excedidos para receptores comerciais, embora por um valor muito pequeno. O mesmo não ocorre quando se assume IR_w como sendo 3L/dia.

Tabela 3.6: Riscos e quocientes de perigo para ingestão de água subterrânea contaminada.

Contaminante	Concen- tração (mg/L)	Carcinogênicos		Não-Carcinogênicos		Carcinogênicos		Não-Carcinogênicos	
		I (mg/kg.d) (Comercial)	I (mg/kg.d) (Trabalh.)	I (mg/kg.d) (Comercial)	I (mg/kg.d) (Trabalh.)	Risco (Comercial)	Risco (Trabalh.)	HQ (Comercial)	HQ (Trabalh.)
Naftaleno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaftileno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenafteno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Antraceno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranteno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Pireno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Antraceno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Crisênio	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)Fluoranteno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)Fluoranteno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pireno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3,c,d)Antraceno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)Antraceno	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno	1,85E-03	2,73E-05	7,87E-07	7,44E-05	5,35E-05	7,93E-07	2,28E-08	2,48E-02	1,78E-02
Tolueno	3,12E-03	-	-	1,21E-04	8,74E-05	-	-	6,07E-04	4,37E-04
Etilbenzeno	7,12E-03	-	-	2,78E-04	2,00E-04	-	-	2,78E-03	2,00E-03
Xileno, o-	7,20E-03	-	-	2,82E-04	2,03E-04	-	-	1,41E-04	1,01E-04
Xileno, m-	3,34E-03	-	-	1,29E-04	9,30E-05	-	-	6,46E-05	4,65E-05
Níquel	5,40E-01	-	-	2,11E-02	1,52E-02	-	-	1,06E+00	7,61E-01
Cromo(III)	3,00E-03	-	-	1,17E-04	8,45E-05	-	-	7,83E-05	5,64E-05
Cromo(VI)	1,00E-02	1,44E-04	4,14E-06	3,91E-04	2,82E-04	1,05E-06	3,03E-08	1,30E-01	9,39E-02
Selênio	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Cádmio	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Zinco	2,16E-04	-	-	-	-	-	-	-	-
Mercúrio	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Vanádio	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	-	-	-	-	-	1,84E-06	5,31E-08	1,22E+00	8,75E-01

3.2.1.2 Ingestão de Água Subterrânea Contaminada a Partir da Lixiviação do Solo Subsuperficial

O modelo para determinação da dose de ingresso no corpo por meio de ingestão de água subterrânea contaminada segue a equação (3.5), com a diferença de que a concentração em água subterrânea depende da concentração dos contaminantes no solo subsuperficial na zona não-saturada.

A concentração do contaminante em água subterrânea deve ser contabilizada por meio de fatores de atenuação natural (NAF). Estes fatores representam, no caso de receptores sobre a fonte de contaminação, a transferência de massa entre os diferentes meios físicos (Figura 3.2); e no caso de receptores distantes da fonte de contaminação, representam fenômenos de transporte lateral, tais como dispersão do ar ou advecção e dispersão da água subterrânea (Groundwater Services, Inc., 1998).

O fator de atenuação natural para a lixiviação dos contaminantes a partir do solo subsuperficial pode ser calculado por (ASTM, 1995):

$$LF = \frac{(\text{mg/L} - \text{água})}{(\text{mg/kg} - \text{solo})} = \frac{K_{sw}}{LDF} \times 10^0 \frac{\text{cm}^3 - \text{kg}}{\text{L} - \text{g}} \quad \text{e,} \quad (3.6)$$

$$LDF = 1 + \frac{U_{gw} \times \delta_{gw}}{I \times W} \quad (3.7)$$

$$K_{sw} = \frac{\rho_s}{\theta_{ws} + K_d \cdot \rho_s + H \cdot \theta_{as}} \quad (3.8)$$

Onde: U_{gw} = velocidade de Darcy (cm/ano);

δ_{gw} = espessura da pluma dissolvida (cm);

I = taxa de infiltração no solo (cm/ano);

W = maior medida da área da fonte paralela à direção de fluxo subterrâneo (cm);

LDF = fator de diluição por lixiviação do solo para água subterrânea (-);

K_{sw} = coeficiente de partição fase retida-água intersticial do solo (cm^3 -água/g-solo);

θ_{ws} = conteúdo volumétrico de água no solo (cm^3 -água/ cm^3 -solo);

θ_{as} = conteúdo volumétrico de ar na zona não-saturada (cm^3 -ar/ cm^3 -solo);

H = coeficiente da Lei de Henry ($\text{cm}^3\text{-\u00e1gua}/\text{cm}^3\text{-ar}$);
 K_d = coeficiente de partilha\u00e7\u00e3o solo-\u00e1gua ($\text{cm}^3\text{-\u00e1gua}/\text{g-solo}$);
 ρ_s = densidade do solo (g/cm^3).

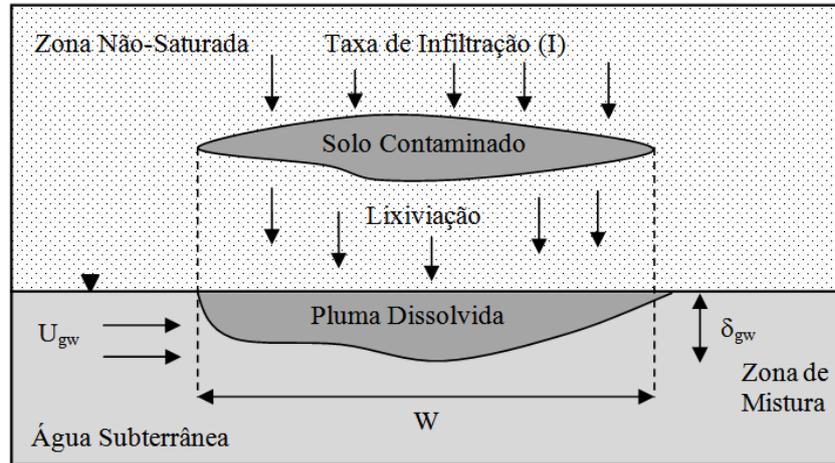


Figura 3.2: Modelo conceitual utilizado para elabora\u00e7\u00e3o do termo LF (adaptado de CETESB, 2006).

Assim, o termo CW na equa\u00e7\u00e3o (3.5) pode ser obtido pela equa\u00e7\u00e3o abaixo, considerando C_o como sendo a concentra\u00e7\u00e3o dos contaminantes no solo subsuperficial:

$$CW = C_o \times LF \quad (3.9)$$

Os resultados das doses de ingresso e dos riscos e quocientes de perigo obtidos para todos os contaminantes individualmente s\u00e3o apresentados na Tabela 3.7. Os valores limites para v\u00e1rios compostos de interesse foram excedidos tanto para efeitos t\u00f3xicos e carcinog\u00eanicos quanto para os tipos de receptores.

Para o caso do benzeno, o quociente de perigo est\u00e1 quase 7 vezes acima do valor admiss\u00edvel para receptores comerciais e quase 5 vezes para trabalhadores eventuais. Mais expressivo ainda \u00e9 o caso do Merc\u00far\u00edo, que apresentou quociente de perigo 277 vezes maior que o limite. Quase todos os compostos carcinog\u00eanicos resultaram em riscos significativamente maiores que para o cen\u00e1rio de exposi\u00e7\u00e3o considerado anteriormente, pois as concentra\u00e7\u00f5es que lixiviam do solo s\u00e3o maiores que as registradas em \u00e1gua subterr\u00e2nea.

Tabela 3.7: Riscos e quocientes de perigo para ingestão de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial.

Contaminante	Concen- tração (mg/kg)	LF (kg/L)	Carcinogênicos		Não-Carcinogênicos		Carcinogênicos		Não-Carcinogênicos	
			I (mg/kg.d) (Comercial)	I (mg/kg.d) (Trabalh.)	I (mg/kg.d) (Comercial)	I (mg/kg.d) (Trabalh.)	Risco (Comercial)	Risco (Trabalh.)	HQ (Comercial)	HQ (Trabalh.)
Naftaleno	1,41E-02	4,48E-02	-	-	2,47E-01	1,78E-01	-	-	6,18E-01	4,45E-01
Acenaftileno	2,70E+00	8,98E-03	-	-	9,49E-03	6,83E-04	-	-	2,37E-01	1,71E-01
Acenafteno	9,86E+00	1,27E-02	-	-	4,89E-03	3,52E-03	-	-	8,15E-02	5,87E-02
Fluoreno	1,27E+01	1,24E-02	-	-	6,16E-03	4,43E-03	-	-	1,54E-01	1,11E-01
Fenantreno	1,25E+02	6,36E-03	-	-	3,11E-02	2,24E-02	-	-	1,04E+00	7,46E-01
Antraceno	1,00E+01	6,33E-03	-	-	2,48E-03	1,79E-03	-	-	8,26E-03	5,95E-03
Fluoranteno	2,53E+01	2,36E-03	-	-	2,34E-03	1,68E-03	-	-	5,84E-02	4,21E-02
Pireno	1,67E+01	2,36E-03	-	-	1,55E-03	1,11E-03	-	-	5,15E-02	3,71E-02
Benzo(a)Antraceno	1,09E+02	6,51E-05	1,02E-04	2,94E-06	2,78E-04	2,00E-04	7,46E-05	2,15E-06	-	-
Crisênio	1,31E+02	4,51E-04	8,49E-04	2,45E-05	2,31E-03	1,66E-03	9,77E-04	2,81E-05	-	-
Benzo(b)Fluoranteno	8,60E+00	1,64E-04	2,02E-05	5,83E-07	5,51E-05	3,96E-05	1,48E-05	4,26E-07	-	-
Benzo(k)Fluoranteno	3,02E+01	1,64E-04	7,11E-05	2,05E-06	1,93E-04	1,39E-04	5,19E-06	1,49E-07	-	-
Benzo(a)Pireno	1,10E+02	8,79E-05	1,39E-04	4,00E-06	3,78E-04	2,72E-04	1,02E-03	2,92E-05	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	2,94E+00	5,67E-05	-	-	6,53E-06	4,70E-06	-	-	2,18E-04	1,57E-04
Indeno(1,2,3,c,d)Antraceno	2,36E+01	2,65E-06	9,01E-07	2,59E-08	2,45E-06	1,76E-06	6,58E-07	1,89E-08	-	-
Dibenzo(a,h)Antraceno	1,27E+01	1,21E-04	2,22E-05	6,38E-07	6,03E-05	4,34E-05	1,62E-04	4,66E-06	-	-
Benzeno	4,00E-01	1,18E+00	6,81E-03	1,96E-04	1,85E-02	1,33E-02	1,98E-04	5,69E-06	6,18E+00	4,45E+00
Tolueno	3,23E+00	5,89E-01	-	-	7,45E-02	5,36E-02	-	-	3,72E-01	2,68E-01
Etilbenzeno	6,49E-01	2,35E-01	-	-	5,98E-03	4,30E-03	-	-	5,98E-02	4,30E-02
Xileno, o-	3,54E-01	6,17E-01	-	-	8,55E-03	6,16E-03	-	-	4,28E-03	3,08E-03
Xileno, m-	9,41E-02	5,61E-02	-	-	2,07E-04	1,49E-04	-	-	1,03E-04	7,44E-05
Níquel	1,99E+02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cromo(III)	5,54E+01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cromo(VI)	1,00E-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Selênio	8,40E+01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cádmio	2,21E+01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zinco	5,44E+02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mercúrio	4,17E+00	4,64E-01	-	-	7,52E-02	5,45E-02	-	-	2,52E+02	1,82E+02
Vanádio	4,98E+01	3,95E-01	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	-	-	-	-	-	-	2,43E-03	7,05E-05	2,61E+02	1,88E+02

Os riscos totais e os índices de perigo (última linha na Tabela 3.7) excederam os valores de 10^{-5} e 1, respectivamente, para todos os tipos de receptores, sendo que este fato é verificado mesmo ao considerar-se a ingestão diária de água como sendo de apenas 2L/dia.

Da mesma forma que foram calculados o risco total e o índice de perigo pela exposição simultânea de todos os contaminantes, também é possível calculá-los, para cada composto, considerando múltiplos caminhos de exposição pela via de contato ingestão de água subterrânea, como:

$$\text{Carcinogênicos:} \quad \text{Risco}_{\text{ET}} = \Sigma \text{Risco}_n \quad (3.10)$$

$$\text{Não-Carcinogênicos:} \quad \text{HI}_{\text{ET}} = \Sigma \text{HI}_n \quad (3.11)$$

Onde: Risco_{ET} = risco carcinogênico para exposição total;

Risco_n = risco carcinogênico para o caminho de exposição n ;

HI_{ET} = índice de perigo para exposição total;

HI_n = índice de perigo para o caminho de exposição n .

Estes resultados estão listados na Tabela 3.8. Essa é a forma como o *software* RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Versão 1.3a apresenta os resultados, já considerando os riscos e perigos para múltiplos caminhos de exposição para cada via de contato (inalação, ingestão ou contato dérmico). Os riscos e perigos totais, considerando múltiplas exposições e contaminantes estão na última linha desta tabela.

Com base na Tabela 3.8 é possível verificar os riscos e perigos reais aos quais os receptores estão expostos, pois na prática não é possível avaliar a exposição para os compostos individualmente, da mesma forma que não é possível separar os cenários de exposição.

Verifica-se que, igualmente, todos os compostos carcinogênicos representam riscos significativos, com exceção do Indeno(1,2,3,c,d)Antraceno e o Cromo VI, sendo que este último apresenta um risco muito próximo do limite. Para o caso de efeitos tóxicos, o Níquel está na mesma situação do Cromo VI, sendo que os demais compostos que excederam o limite representam perigos significativos, principalmente o Mercúrio.

Convém salientar que para alguns compostos de interesse não foi possível realizar todos os cálculos propostos devido ao fato de que não haviam informações suficientes no

banco de dados utilizado. Além disso, a avaliação da exposição para efeitos tóxicos é realizada tanto para compostos carcinogênicos quanto não-carcinogênicos, pois compostos carcinogênicos também ocasionam efeitos tóxicos.

Tabela 3.8: Risco carcinogênico e índice de perigo para múltiplos caminhos de exposição por inalação.

Contaminante	Carcinogênicos		Não-Carcinogênicos	
	Comercial	Trabalh.	Comercial	Trabalh.
Naftaleno	-	-	6,18E-01	4,45E-01
Acenaftileno	-	-	2,37E-01	1,71E-01
Acenafteno	-	-	8,15E-02	5,87E-02
Fluoreno	-	-	1,54E-01	1,11E-01
Fenantreno	-	-	1,04E+00	7,46E-01
Antraceno	-	-	8,26E-03	5,95E-03
Fluoranteno	-	-	5,84E-02	4,21E-02
Pireno	-	-	5,15E-02	3,71E-02
Benzo(a)Antraceno	7,46E-05	2,15E-06	-	-
Crisênio	9,77E-04	2,81E-05	-	-
Benzo(b)Fluoranteno	1,48E-05	4,26E-07	-	-
Benzo(k)Fluoranteno	5,19E-06	1,49E-07	-	-
Benzo(a)Pireno	1,02E-03	2,92E-05	-	-
Benzo(g,h,i)Perileno	-	-	2,18E-04	1,57E-04
Indeno(1,2,3,c,d)Antraceno	6,58E-07	1,89E-08	-	-
Dibenzo(a,h)Antraceno	1,62E-04	4,66E-06	-	-
Benzeno	1,98E-04	5,71E-06	6,20E+00	4,47E+00
Tolueno	-	-	3,73E-01	2,69E-01
Etilbenzeno	-	-	6,26E-02	4,50E-02
Xileno, o-	-	-	4,42E-03	3,18E-03
Xileno, m-	-	-	1,68E-04	1,21E-04
Níquel	-	-	1,06E+00	7,61E-01
Cromo(III)	-	-	7,83E-05	5,64E-05
Cromo(VI)	1,05E-06	3,03E-08	1,30E-01	9,39E-02
Selênio	-	-	-	-
Cádmio	-	-	-	-
Zinco	-	-	-	-
Mercúrio	-	-	2,52E+02	1,82E+02
Vanádio	-	-	-	-
Total	2,45E-03	7,05E-05	2,62E+02	1,89E+02

Após determinados os riscos e perigos de exposição, passa-se ao cálculo das concentrações máximas admissíveis para cada contaminante em água subterrânea e no solo para que não existam risco nem perigo de efeitos tóxicos aos receptores.

3.2.2 Concentrações Máximas Admissíveis por Contaminante em Água Subterrânea (RBSLs)

Tão importante quanto determinar os riscos aos quais os receptores estão expostos é determinar quais são as concentrações máximas admissíveis nos meios físicos contaminados para que o risco ou perigo não se configurem. Isto significa determinar os valores de RBSLs para cada contaminante referente aos cenários de exposição enunciados no início deste capítulo. No estudo de caso em questão, existem dois meios contaminados, o solo subsuperficial e a água subterrânea e, portanto, os valores de RBSLs deverão ser obtidos para cada um destes meios, para cada um dos contaminantes de interesse, vias de exposição e tipo de receptor.

Esta etapa tem relação direta com a anterior, pois os riscos e quocientes de perigo limites adotados no item anterior são agora transformados em concentrações máximas permissíveis, isto é, máxima concentração dos contaminantes no solo para que não exista risco, tampouco perigo de efeitos tóxicos.

As equações necessárias para contemplar os cenários de exposição considerados são (ASTM, 1995):

1. Ingestão de água subterrânea contaminada:

Carcinogênicos:

$$RBSL_w \left[\text{mg/L} - \text{água} \right] = \frac{TR \times BW \times AT_c \times 365 \frac{\text{dias}}{\text{ano}}}{SF_o \times IR_w \times ED \times EF} \quad (3.12)$$

Não-Carcinogênicos:

$$RBSL_w \left[\text{mg/L} - \text{água} \right] = \frac{THQ \times RfD_o \times BW \times AT_n \times 365 \frac{\text{dias}}{\text{ano}}}{IR_w \times ED \times EF} \quad (3.13)$$

2. Ingestão de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial:

$$\text{RBSL}_{w,LF} [\text{mg/kg - solo}] = \frac{\text{RBSL}_w [\text{mg/L - água}]}{LF} \quad (3.14)$$

Onde: AT_c e AT_n = tempo de avaliação da exposição para efeitos carcinogênicos e não-carcinogênicos, respectivamente (anos);

RfD_o = dose de referência oral (mg/kg.dia);

SF_o = fator de carcinogenicidade oral (mg/kg.dia)⁻¹;

Demais parâmetros tiveram sua nomenclatura explicada anteriormente.

Os valores das concentrações máximas permissíveis e o grau de redução necessário sobre as concentrações na fonte (solo e água subterrânea) que excederem os RBSLs estão apresentados na Tabela 3.9.

As concentrações permissíveis em água subterrânea não foram excedidas para nenhum dos contaminantes, o que está de acordo com a Tabela 3.6 onde se verificou que mesmo o Cromo VI e Níquel não representam risco efetivamente para ingestão de água subterrânea contaminada.

Já para o caso das concentrações admissíveis no solo subsuperficial, alguns compostos excederam muitas vezes o valor máximo permitido, sendo estes resultados expressivos para o caso do Benzeno, Mercúrio e Vanádio.

O fator de redução representa quantas vezes a concentração na fonte deve ser reduzida para que sejam atingidos os valores limites (RBSLs) admissíveis para que não sejam evidenciados efeitos carcinogênicos nem tóxicos à saúde humana. No caso de se considerar a lixiviação a concentração na fonte é representada por $C_o \times LF$.

Também é possível verificar que alguns compostos estão em concentrações acima das permissíveis embora não representem risco para efeitos carcinogênicos e tóxicos, respectivamente, como é o caso do Benzeno, por exemplo. As equações para o cálculo do RBSL independem da dose de ingresso (I), e por isso este contaminante não configura risco. No entanto, sua concentração no solo está acima da máxima permitida para o risco de 1 caso adicional em 1 milhão de pessoas expostas (10^{-6}), com a frequência e duração consideradas.

Tabela 3.9: Valores de RBSL aplicáveis para os contaminantes presentes no solo e água subterrânea.

Contaminante	C (mg/L) Água Subterrânea	Ingestão de Água Subterrânea		C (mg/kg) Solo	Ingestão de Água Sub. a partir da Lixiviação do Solo Subsup.	
		RBSL Aplicável (mg/L)	Fator de Redução		RBSL Aplicável (mg/kg)	Fator de Redução
Naftaleno	< LD	1,02E+01	-	1,41E-02	2,28E+02	<1
Acenaftileno	< LD	1,02E-01	-	2,70E+00	1,14E+01	<1
Acenafteno	< LD	1,53E+00	-	9,86E+00	1,21E+02	<1
Fluoreno	< LD	1,02E+00	-	1,27E+01	8,25E+01	<1
Fenantreno	< LD	7,67E-01	-	1,25E+02	1,21E+02	<1
Antraceno	< LD	7,67E+00	-	1,00E+01	1,21E+03	<1
Fluoranteno	< LD	1,02E+00	-	2,53E+01	4,33E+02	<1
Pireno	< LD	7,67E_01	-	1,67E+01	3,24E+02	<1
Benzo(a)Antraceno	< LD	9,52E-05	-	1,09E+02	1,46E+00	<1
Crisênio	< LD	6,04E-05	-	1,31E+02	1,34E-01	<1
Benzo(b)Fluoranteno	< LD	9,52E-05	-	8,60E+00	5,82E-01	<1
Benzo(k)Fluoranteno	< LD	9,52E-04	-	3,02E+01	5,82E+00	<1
Benzo(a)Pireno	< LD	9,52E-06	-	1,10E+02	1,08E-01	<1
Benzo(g,h,i)Perileno	< LD	7,67E-01	-	2,94E+00	1,35E+04	<1
Indeno(1,2,3,c,d)Antraceno	< LD	9,52E-05	-	2,36E+01	3,59E+01	<1
Dibenzo(a,h)Antraceno	< LD	9,52E-06	-	1,27E+01	7,85E-02	<1
Benzeno	1,85E-03	2,40E-03	<1	4,00E-01	2,02E-03	234
Tolueno	3,12E-03	5,11E+00	<1	3,23E+00	8,67E+00	<1
Etilbenzeno	7,12E-03	2,56E+00	<1	6,49E-01	1,09E+01	<1
Xileno, o-	7,20E-03	5,11E+01	<1	3,54E-01	8,28E+01	<1
Xileno, m-	3,34E-03	5,11E+01	<1	9,41E-02	9,10E+02	<1
Níquel	5,40E-01	5,11E-01	1,1	1,99E+02	-	-
Cromo(III)	3,00E-03	3,83E+01	<1	5,54E+01	-	-
Cromo(VI)	1,00E-02	9,52E-03	1,1	1,00E-02	-	-
Selênio	< LD	1,28D-01	-	8,40E+01	-	-
Cádmio	< LD	1,28E-02	-	2,21E+01	-	-
Zinco	2,16E-04	7,67E+00	<1	5,44E+02	-	-
Mercúrio	< LD	7,67E-03	-	4,17E+00	1,65E-02	117
Vanádio	< LD	1,79E-01	-	4,98E+01	4,53-01	43,3

Seguindo nas etapas da metodologia de avaliação de risco à saúde humana, o **passo 4** consiste na avaliação dos resultados obtidos da etapa anterior, embasando a tomada de decisão sobre que alternativa das listadas abaixo melhor se enquadram para o sítio contaminado (Finotti, 1997), dentre elas:

- *Nenhuma ação*: caso em que os RBSL não são excedidos, não havendo necessidade de remediação, apenas de um monitoramento para confirmar a estabilidade da situação;

- *Ação corretiva final*: caso em que as concentrações na fonte excedem os RBSL, porém um plano de remediação pode ser facilmente executado até os níveis exigidos de redução nas concentrações;

- *Ação corretiva provisória*: caso de limitações técnicas ou financeiras, optando-se por uma remediação provisória que modifique a classificação do sítio;

- *Necessidade de mais análises*: caso em que a remediação é impraticável ou inapropriada, havendo a necessidade de passar para as etapas menos conservadoras na metodologia RBCA e sítio-específicas, quando é mais compensador do que remediar a área.

Por serem resultados obtidos de uma forma muito conservadora, o mais adequado é prosseguir para execução do *Tier 2*.

3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 3

O desenvolvimento do *Tier 1* para os contaminantes, receptores e cenários de exposição de interesse demonstrou resultados que condenam o uso de água subterrânea para qualquer uso devido à presença de concentrações muitas vezes acima do nível aceitável determinado para alguns compostos. Para outros contaminantes, verificou-se pouca excedência nos valores de RBSL obtidos e, portanto, pode-se considerar que seus efeitos sobre a saúde humana são desprezíveis, sendo o caso do Níquel e Cromo VI.

A análise final destes resultados aplica-se somente a receptores sobre a fonte de contaminação, sendo de extrema importância a avaliação da etapa que considere também

os receptores localizados longe da fonte, principalmente devido à presença de uma escola próxima à refinaria e de pessoas que se banham no córrego no entorno da planta industrial.

Os resultados aqui apresentados servem como um filtro para o prosseguimento nas etapas da metodologia RBCA, pois determinam quais compostos devem ser avaliados quanto aos seus potenciais efeitos tóxicos e/ou carcinogênicos por meio de modelos de fluxo e transporte de contaminantes em meio saturado granular, considerando receptores que estão longe da fonte de contaminação, mas que podem ainda assim estarem expostos a efeitos adversos, assunto esse que será tratado no capítulo subsequente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ASTM. American Society for Testing and Materials. *Risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. ASTM E 1739-95, 1995.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Ações Corretivas Baseadas no Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos – Procedimentos*. São Paulo: CETESB, 2006. 59 p.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução Conama nº 20, de 18 de junho de 1986*. Brasília, 1986. 20 p.

FINOTTI, A. R. Estudo da Aplicabilidade do Modelo da Ação Corretiva Baseada no Risco (RBCA) em Contaminações Subterrâneas com Gasolina e Etanol. 1997. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis: PPGEA/UFSC, 1997.

GROUNDWATER SERVICES INC. *Guidance Manual for RBCA Tool Kit for Chemical Releases*. Houston-Texas, 1998. 72p.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. *Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Parte A)*. USEPA, 1989.

4. AVALIAÇÃO DE RISCO DETERMINÍSTICA – *TIER 2*

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à avaliação de risco à saúde humana quando forem considerados receptores longe da fonte de contaminação, incluindo outros cenários de exposição além dos anteriores, os quais representam o comportamento de exposição da população atingida pela contaminação. O resultado final é a apresentação dos riscos e dos valores de SSTLs para os contaminantes de interesse.

No entanto, a principal contribuição deste capítulo refere-se à apresentação de outras soluções analíticas para o transporte de contaminantes em meio saturado, diferentes do modelo de Domenico (1987) utilizado pela metodologia RBCA. Essas soluções serão utilizadas para obtenção dos referidos riscos e valores de SSTLs.

4.1 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

Se alguns dos valores obtidos para os RBSLs no *Tier 1* forem excedidos para qualquer um dos compostos de interesse analisados e, ainda assim, não for possível implementar um plano de remediação final ou provisório, então procede-se a elaboração de um plano de avaliação de risco à saúde humana que leve em consideração dados sítio-específicos e inclua na avaliação da exposição aqueles receptores distantes da fonte.

Embora estas já sejam premissas suficientes para reduzir o grau de conservadorismo da metodologia aplicada pelo *Tier 1*, ainda é preciso atentar-se para o fato de que a implementação da componente sítio-específica (*Tier 2*) permite dimensionar este grau de conservadorismo. Em casos em que os valores de RBSLs obtidos não sejam excedidos, porém os parâmetros do sítio contaminado adotados para os cálculos do *Tier 1* sejam muito diferentes dos que se obteriam pela análise do *Tier 2*, então os resultados obtidos pelo primeiro não oferecem proteção real à saúde humana, uma vez que não representam fielmente as características do local. Esta é a razão pela qual a ASTM recomenda que sempre se prossiga para a implementação do *Tier 2*.

Da mesma forma como no *Tier 1*, aqui também será necessário considerar os mecanismos de atenuação que existem no transporte dos contaminantes entre os meios ou pontos de exposição, visto que os receptores não se localizam mais sobre a fonte de contaminação. Enquanto o *Tier 1* aplicava fatores de atenuação natural de transferência

entre os meios (NAF_T), o *Tier 2* aplica fatores de atenuação natural por dispersão lateral ou atmosférica, que no caso do transporte de contaminantes em meio saturado (água subterrânea) consiste no fator de atenuação por diluição lateral (DAF).

O conceito de “atenuação natural ou lateral” cobre todos os processos físicos, químicos e biológicos que ajudam a reduzir a massa de contaminantes dissolvidos na pluma de contaminação. Tais processos podem ser: dispersão, adsorção, advecção, volatilização, degradação química e biológica, entre outros (Batle-Aguilar *et al.*, 2009). Existe uma variedade de fatores que contribuem para a taxa e a magnitude da atenuação natural, incluindo as propriedades específicas dos contaminantes, tais como sorção e recalitrância do contaminante, bem como as propriedades do ambiente, como velocidade de transporte e tempo de residência em zonas reativas (Smith *et al.*, 2009).

Esta característica intrínseca que cada área apresenta em reduzir gradualmente a massa de substâncias entre os meios físicos tem sido aplicada também como método de remediação de áreas contaminadas diretamente. O trabalho de Schirmer *et al.* (2006) aplica estes conceitos para a mega e contaminada região de Zeitz, na Alemanha, onde os autores tentam desenvolver métodos mais elaborados para adotar a atenuação natural como uma estratégia segura de redução da concentração de determinados compostos.

É possível verificar que em todas as equações utilizadas pela metodologia RBCA para obtenção dos valores de SSTL para os cenários de exposição relacionados com a ingestão de água subterrânea direta ou indiretamente, este fator de atenuação por diluição lateral (DAF) está presente, algumas vezes aplicado diretamente aos valores de RBSLs. São elas:

1. Ingestão de água subterrânea contaminada:

$$SSTL_{gw} = RBSL_{gw} \times DAF \quad (4.1)$$

2. Ingestão de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial:

$$SSTL_{w,LF} = RBSL_{w,LF} \times DAF \quad (4.2)$$

3. Ingestão e contato dérmico com água superficial durante a natação, contaminada pela descarga de água subterrânea:

Carcinogênicos:

$$SSTL_s = \frac{TR.BW.AT_C.DAFDF_{gw-sw}}{ED.[(SF_O.EV.ET.IR_{sw}) + (SF_d.EV.SA_{sw}.Z)]} \quad (4.3)$$

Não-carcinogênicos:

$$SSTL_s = \frac{THQ.BW.AT_N.DAFDF_{gw-sw}}{ED.[(EV.ET.IR_{sw} / RfD_o) + (EV.SA_{sw}.Z / RfD_d)]} \quad (4.4)$$

4. Ingestão e contato dérmico com água superficial durante a natação, contaminada pela água subterrânea a partir da lixiviação do solo subsuperficial:

Carcinogênicos:

$$SSTL_{L,s} = \frac{TR.BW.AT_C.DAFDF_{gw-sw}}{ED.[(SF_O.EV.ET.IR_{sw}) + (SF_d.EV.SA_{sw}.Z)].LF} \quad (4.5)$$

Não-carcinogênicos:

$$SSTL_{L,s} = \frac{TR.BW.AT_C.DAFDF_{gw-sw}}{ED.[(EV.ET.IR_{sw} / RfD_o) + (EV.SA_{sw}.Z / RfD_d)].LF} \quad (4.6)$$

A descrição destes termos será apresentada mais adiante com os respectivos valores adotados.

O termo DAF implica na utilização de modelos analíticos ou numéricos que predigam como a concentração do contaminante varia em função da localização do ponto de exposição e também do tempo. Dentro deste contexto, outro aspecto que mantém ainda certo conservadorismo na metodologia do *Tier 2* é o fato de que os modelos consideram a

concentração na fonte constante e o fluxo permanente, resultando em uma situação de máxima exposição (Takeuchi, 2008).

Em termos matemáticos, o fator de atenuação lateral representa a concentração relativa no ponto de exposição, isto é, o quociente entre a concentração no ponto de exposição (C_{POE}) e a concentração do contaminante na fonte (C_o).

$$DAF = \frac{C_{POE}}{C_o} \quad (4.7)$$

O modelo mais utilizado para o cálculo do fator de atenuação por diluição lateral é o de Domenico (1987). A metodologia RBCA aplica este modelo para o caso tridimensional, considerando a linha que se estende na direção preferencial do fluxo subterrâneo. No item que segue, será apresentada a descrição de tal modelo, ressaltando-se a importância de que a implementação do *Tier 2* considere outras situações (tipos de fontes de contaminação) e outros modelos com relação ao transporte de contaminantes em meio saturado, diferentes do modelo de Domenico.

4.1.1 Modelo de Domenico

O modelo tridimensional de Domenico (1985 e 1987) para solução da equação de dispersão-advecção aplicada à avaliação de risco pela metodologia RBCA é dado por:

$$C(x,0,0) = C_o \exp \left\{ x / 2\alpha_x (1 - (1 + (4\lambda\alpha_x R / v))^{1/2}) \right\} \cdot \operatorname{erf} \left\{ Y / 4(\alpha_y x)^{1/2} \right\} \cdot \operatorname{erf} \left\{ Z / 4(\alpha_z x)^{1/2} \right\} \quad (4.8)$$

Onde: α_x = dispersividade longitudinal na direção x [L];

α_y = dispersividade transversal na direção y [L];

α_z = dispersividade transversal na direção z [L];

C = concentração do contaminante [ML^{-3}];

v = velocidade média da água subterrânea na direção x [LT^{-1}];

x = distância do receptor à fonte [L];

Y = largura da fonte de contaminação [L];

Z = espessura da fonte de contaminação [L];

λ = constante de decaimento de primeira ordem do contaminante [T^{-1}];

R = fator de retardo do contaminante;

erf = função erro.

A dispersividade longitudinal (α_x) pode ser obtida empiricamente pela equação (4.9) (Fetter, 1994), e as dispersividades transversais (α_y e α_z) por meio das equações (4.10) e (4.11) (ASTM, 1995):

$$\alpha_x = 0,0175 L^{1,46} \quad (4.9)$$

$$\alpha_y = 0,33.\alpha_x \quad (4.10)$$

$$\alpha_z = 0,05.\alpha_x \quad (4.11)$$

Onde: α_x = dispersividade longitudinal na direção x [L];

α_y = dispersividade transversal na direção y [L];

α_z = dispersividade transversal na direção z [L];

L = comprimento do caminho de fluxo (distância até o receptor) [L].

Em termos práticos, o modelo de Domenico aplica-se para o caso mais comum de fonte de contaminação, ou seja, na situação em que se considera a pluma de contaminação passando através de um plano normal ao sentido do fluxo no meio saturado, como está apresentado na Figura 4.1. Este caso, porém, não contempla, dentro da metodologia RBCA, outras geometrias de fontes de contaminação, fazendo com que essa seja uma das limitações da metodologia em termos de transporte de contaminantes e avaliação do *Tier 2*.

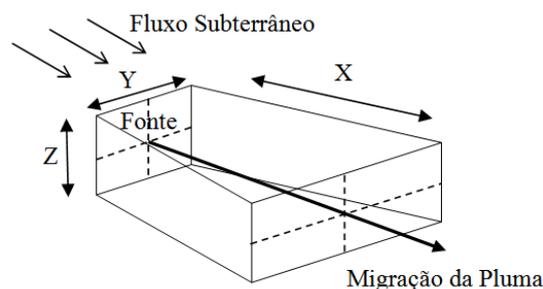


Figura 4.1: Geometria da migração do contaminante segundo o modelo de Domenico (1987).

Dentre outros tipos de geometrias de fontes incluem-se: ponto (*point source*), linhas (*line sources*), plano horizontal (*plane source*) e prisma (*volume source*). A utilização de modelos que contemplem outras geometrias torna a metodologia muito mais abrangente, podendo ser aplicada em um número maior de casos. Além disso, também é possível integrar os modelos para casos de liberações instantâneas de contaminantes, como derrames de um volume conhecido, bem como modelos que se apliquem a casos tridimensionais.

O trabalho de Guyonnet e Neville (2004) apresenta comparações entre o modelo de Domenico (1987) e o modelo de Sagar (1982), demonstrando que as discrepâncias entre os modelos são relativamente negligenciáveis ao longo da linha central da pluma de contaminação (eixo no sentido preferencial do fluxo), porém são grandes quando a distância lateral da linha central da pluma aumenta, principalmente quando se considera decaimento do contaminante. Isso sugere que os erros na solução de Domenico são significativamente influenciados pela distância lateral, possivelmente quando a dispersão e difusão molecular influenciam o processo de transporte, e que nestes casos o modelo de Domenico (1987) deve ser preterido ao de Sagar (1982).

Estas considerações constituem o objetivo principal deste capítulo, o qual visa apresentar novos modelos que possam ser incluídos sob o contexto de avaliação de risco à saúde humana, evitando que todos os casos de sítios contaminados sejam avaliados por meio dos modelos de Domenico.

4.1.2 Soluções Analíticas para Processos de Transporte de Contaminantes em Meio Poroso Saturado

O objetivo deste item é apresentar alguns trabalhos que foram desenvolvidos para obtenção de soluções analíticas ou semi-analíticas que contemplem os processos de transporte de contaminantes em água subterrânea. Existe uma variedade de soluções obtidas através dos mais variados métodos, tais como: funções de Green, funções de Bessel, transformadas de Laplace, transformadas de Fourier, etc.

Em geral, as soluções mais complexas abordam casos multidimensionais, pois permitem contabilizar os gradientes de concentrações e o transporte de contaminantes em direções perpendiculares ao fluxo subterrâneo. Além disso, estes modelos mais sofisticados

provêm uma série de parâmetros diretamente a partir dos dados experimentais, bem como permitem que facilmente se considere uma variedade maior de condições de contorno e geometrias da fonte (Sim e Chrysikopoulos, 1999).

Tais modelos multidimensionais podem ter soluções expressamente analíticas, semi-analíticas ou numéricas. Os primeiros, geralmente, por serem mais simples, são aplicados também como uma forma de validar os modelos numéricos. Além disso, eles aplicam suposições simplificadas sobre o sistema em questão com o intuito de rapidamente explicitar expressões de destino e transporte de contaminantes. Em comparação, os modelos numéricos são mais apropriados quando se considera a forte heterogeneidade do meio ou quando os processos de atenuação natural envolvem interações químico-biológicas complexas, embora apresentem a desvantagem de que um maior conhecimento sobre o processo a ser modelado seja requerido (Neri-Gutierrez *et al.*, 2009).

Adicionalmente, soluções analíticas são ideais para uma abordagem sobre as incertezas do modelo sob condições em que se tem pouca informação. Isso porque estes modelos podem ser analisados, por exemplo, pelo método de Monte Carlo, muito mais rapidamente do que soluções numéricas, tornando-se possível a realização de um grande número de simulações para análise das incertezas (Guyonnet e Neville, 2004).

Como exemplo de modelos multidimensionais cita-se o trabalho de Sim e Chrysikopoulos (1999), os quais desenvolveram soluções analíticas para o caso tridimensional considerando o transporte em meio saturado, homogêneo e granular. Seus modelos analíticos consideram tanto fontes contínuas quanto instantâneas de liberação de contaminantes, e aquífero de espessura finita ou semi-infinita. No entanto, sua maior contribuição refere-se à incomum geometria da fonte: geometria elíptica localizada em um plano horizontal.

Shan e Javandel (1997) propuseram soluções analíticas bidimensionais (considerando a seção vertical) relativamente simples para casos de aquíferos de espessura finita e infinita. Além disso, e ao contrário da maioria das soluções encontradas na literatura, os referidos autores desenvolveram soluções para dois tipos de fontes de contaminação diferentes: fonte de contaminação com concentração constante e fonte de contaminação com fluxo constante. Excepcionalmente neste trabalho, o campo de análise é dividido em três regiões distintas: antes da fonte, sob a fonte e depois da fonte, sendo que cada região tem suas soluções analíticas próprias.

Outro trabalho muito interessante em termos de geometria da fonte foi apresentado por Massabó *et al.* (2006), no qual os autores determinam soluções analíticas bidimensionais (em função do raio e da profundidade) para uma fonte de geometria cilíndrica, levando em consideração a dispersão tanto radial quanto na direção axial (profundidade). Três tipos de liberação de contaminantes foram considerados: instantânea, contínua e por pulsos. A aplicabilidade desta geometria refere-se a experimentos em escala laboratorial feitos em grandes colunas cilíndricas para determinação, por exemplo, dos coeficientes de dispersão longitudinal e transversal ao mesmo tempo, os quais seriam muito difíceis de serem medidos em campo.

Como citado no início deste item, muitos dos modelos mencionados anteriormente foram obtidos por meio de funções de Green. Sem dúvida, o trabalho de Leij *et al.* (2000) se destaca entre eles pela apresentação de mais de dez funções de Green para diferentes condições de contorno e problemas de valor inicial em meios porosos de espessura infinita, semi-infinita e finita, e três diferentes tipos de liberação de contaminantes na fonte. Essas funções permitem que uma ampla gama de situações possa ser resolvida, considerando-se também diferentes geometrias de fonte.

Em termos de soluções analíticas para diferentes geometrias da fonte, o trabalho de Park e Zhan (2001) destaca-se por apresentar soluções uni, bi e tridimensionais para fontes do tipo ponto, linhas, planos e volume, tanto para o caso contínuo como instantâneo, considerando aquífero de espessura finita. A grande contribuição deste artigo é que, através do seu sistema de coordenadas, é possível considerar a fonte de contaminação localizada em qualquer posição dentro do aquífero. Esta é uma grande vantagem quando comparado com o modelo de Domenico (1987) que considera o topo do plano como sendo o nível de água no aquífero. Trabalho semelhante foi apresentado por El Din Afifi (1990), o qual apresenta soluções analíticas para várias geometrias de fonte utilizando a quadratura de Gauss para resolução das integrais.

Trabalhos mais recentes apresentam soluções analíticas para transporte de contaminantes em casos mais particulares, como os desenvolvidos por Zhan *et al.* (2009) e Neri-Gutierrez *et al.* (2009). No primeiro, os autores lidam com soluções para um sistema bidimensional aquífero-aquitardo, e no segundo para duas regiões distintas da pluma de contaminação. Neste último caso, os autores desenvolveram um modelo combinado que incorpora o processo de biodegradação no centro da pluma e na interface da pluma de contaminação com o meio não contaminado.

Abaixo estão representadas esquematicamente as diferentes formas das fontes de contaminação para os trabalhos citados anteriormente. Certamente estes são casos em que o modelo de Domenico não se aplica e que raramente se encontram na literatura inseridos em um contexto de avaliação de risco à saúde humana. Um dos objetivos deste capítulo é a escolha de um conjunto de soluções que inclua várias geometrias de fontes e que possa ser utilizado para o cálculo dos fatores de atenuação natural por dispersão lateral (DAF). Estas soluções serão apresentadas no item seguinte.

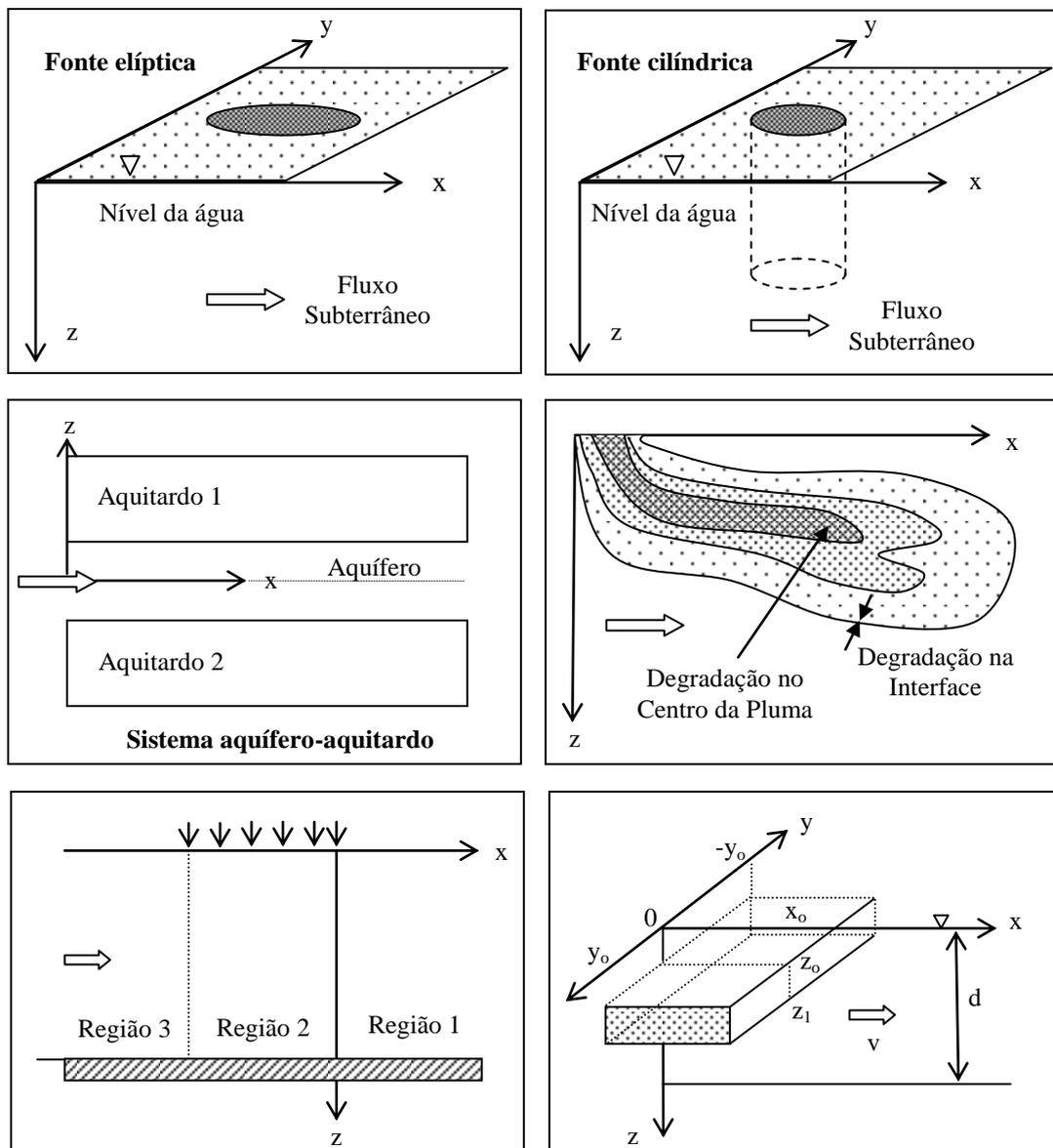


Figura 4.2: Ilustrações de alguns modelos de soluções analíticas para transporte de contaminantes em meio poroso saturado.

4.1.3 Soluções Analíticas para o Cálculo dos Fatores de Atenuação por Dispersão Lateral (DAF)

As equações que serão aqui apresentadas estão divididas em dois grupos, associados ao tipo de liberação do contaminante na fonte: instantânea ou contínua. Todas elas referem-se a notas de aula da disciplina AE638 – *Groundwater Quality and Contaminant Transport* - do professor Dr. McWhorter (1995), da Universidade do Estado do Colorado, Estados Unidos (*Colorado State University, USA*).

A equação diferencial parcial para transporte de contaminantes em meio saturado em fluxo uniforme, considerando sorção instantânea, linear e reversível, bem como decaimento de primeira ordem do contaminante, é dada sob a forma:

$$\frac{D_x}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_y}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{D_z}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.12)$$

Onde: C = concentração do contaminante [ML⁻³];

R = fator de retardo [-];

D_x = coeficiente de dispersão na direção longitudinal x [L²T⁻¹];

D_y = coeficiente de dispersão na direção transversal y [L²T⁻¹];

D_z = coeficiente de dispersão na direção transversal z [L²T⁻¹];

x, y e z = coordenadas no ponto de exposição [L];

μ = constante de decaimento de primeira ordem do contaminante [T⁻¹];

t = tempo [T];

v = velocidade de percolação [LT⁻¹].

Assume-se nesta equação que todos os coeficientes são constantes e que tanto os estados de sorção e dissolução do contaminante seguem um decaimento de primeira ordem. A condição inicial aplicada consiste em considerar que no instante t = 0 a concentração é zero em qualquer ponto, isto é, C(x,y,z,0) = 0.

As condições de contorno dependem do tipo de fonte e devem ser consideradas tanto na fonte como em qualquer outro ponto. Duas condições básicas são:

1. A fonte é caracterizada por uma determinada *massa* de entrada, o que pode ocorrer num ponto, ao longo de uma linha, sobre um plano ou através de um volume;
2. A fonte é caracterizada por uma determinada *concentração* de entrada. Neste caso, a concentração deve ser prescrita sobre superfícies de geometria arbitrária, mas apenas em alguns casos é possível obter soluções analíticas.

A Tabela 4.1 resume os vários processos associados com o transporte de solutos em meio saturado, dos quais alguns estão representados na Equação 4.12.

Nos subitens seguintes serão apresentadas as soluções analíticas que serão utilizadas na avaliação de risco à saúde humana, inicialmente considerando casos de liberação instantânea de contaminantes, e posteriormente o caso contínuo, para várias geometrias de fonte de contaminação e considerando o caso 1 mencionado acima.

Tabela 4.1: Resumo dos processos associados com transporte de solutos dissolvidos e seus impactos.

Processo	Definição	Impacto sobre o Transporte
Transporte de Solutos		
Advecção	Movimento de soluto como consequência do fluxo de água subterrânea.	A forma mais importante de transporte de solutos para longe da fonte.
Difusão	Espalhamento do soluto devido à difusão molecular em resposta a gradientes de concentração.	Mecanismo de segunda ordem na maioria dos sistemas de fluxo onde a advecção e dispersão são dominantes.
Dispersão	Mistura do fluido devido a efeitos de heterogeneidade na distribuição da permeabilidade.	Mecanismo que reduz a concentração do soluto na pluma. No entanto, uma pluma dispersa é mais espalhada do que uma pluma movendo-se apenas por advecção.
Transferência de massa mediada biologicamente		
Transformações biológicas	Reações envolvendo a degradação de compostos orgânicos cuja taxa é controlada pela abundância de microrganismos e condições de redução.	Importante mecanismo para redução do soluto, mas pode levar a derivação de produtos indesejáveis.
Transferência de soluto		
Decaimento radioativo	Declínio irreversível na atividade de radionucleotídeos através de reações nucleares.	Importante mecanismo para atenuação quando o decaimento de meia-vida é comparável à ou menor que o tempo de residência do sistema de fluxo. Também adiciona complexidade na produção de compostos derivados.
Sorção	Reação entre o soluto e a superfície dos sólidos, fazendo com que o soluto se una em várias camadas à superfície dos sólidos	Importante mecanismo que reduz a taxa na qual o soluto está aparentemente se movendo. Faz tornar-se mais difícil remover o soluto numa área em um dado tempo.

Tabela 4.1: Resumo dos processos associados com transporte de solutos dissolvidos e seus impactos (*continuação*).

Processo	Definição	Impacto sobre o Transporte
Transferência de soluto		
Dissolução/precipitação	Processo de adição ou remoção de solutos da solução por reações de dissolução ou criando vários sólidos, que precipitam.	Precipitação é um importante mecanismo de atenuação que pode limitar a concentração do soluto na solução. Dissolução destes sólidos pode tornar o aquífero uma fonte contínua de contaminação.
Reações ácido-base	Reações envolvendo a transferência de prótons (H^+).	Importante, mas indireto, controle sobre o transporte do soluto pelo controle de pH da água subterrânea.
Complexação	Combinação de cátions e ânions para formar um íon mais complexo.	Importante mecanismo que geralmente aumenta a mobilidade de metais pela formação de íons negativos ou sem carga, ou pelo aumento da solubilidade do metal.
Hidrólise/Substituição	Reação de um composto orgânico com água ou um componente iônico da água (hidrólise) ou com outro ânion (substituição).	Geralmente essas reações tornam o composto orgânico mais suscetível a biodegradação e mais solúvel.
Reações de redução	Reações que envolvem a transferência de elétrons e inclusão de elementos com mais de um estado de oxidação.	Uma família extremamente importante de reações afetando a mobilidade de metais através das mudanças nas cargas iônicas e solubilidade, e de compostos orgânicos através de reações de degradação.

Fonte: Mercer (1992)

4.1.3.1 Liberação Instantânea de Contaminantes em Água Subterrânea

Uma entrega instantânea de contaminantes consiste na liberação de uma concentração (ou massa) fixa por um curto período de tempo.

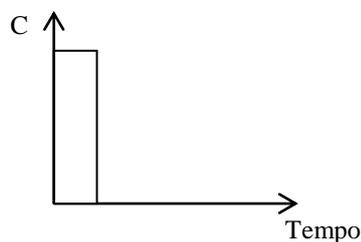


Figura 4.3: Entrega instantânea de contaminantes (Domenico e Schwartz, 1990).

As soluções para este tipo de fonte de contaminação podem ser obtidas dividindo-se a equação (4.12) em 3 equações diferenciais parciais unidimensionais, cujas soluções são f_1 , f_2 e f_3 , satisfazendo, respectivamente, as equações (4.13), (4.14) e (4.15).

$$\frac{D_x}{R} \frac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial f_1}{\partial x} - \mu f_1 - \frac{\partial f_1}{\partial t} = 0 \quad (4.13)$$

$$\frac{D_y}{R} \frac{\partial^2 f_2}{\partial y^2} - \frac{\partial f_2}{\partial t} = 0 \quad (4.14)$$

$$\frac{D_z}{R} \frac{\partial^2 f_3}{\partial z^2} - \frac{\partial f_3}{\partial t} = 0 \quad (4.15)$$

$$f_1(x, t) = \frac{1}{2(\pi D_x t / R)^{1/2}} \exp \left\{ \left[- (x - (vt/R))^2 / (4D_x t / R) \right] - \mu t \right\} \quad (4.16)$$

$$f_2(y, t) = \frac{1}{2(\pi D_y t / R)^{1/2}} \exp \left\{ - y^2 / (4D_y t / R) \right\} \quad (4.17)$$

$$f_3(z, t) = \frac{1}{2(\pi D_z t / R)^{1/2}} \exp \left\{ - z^2 / (4D_z t / R) \right\} \quad (4.18)$$

Assim, o produto $f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$ satisfaz a equação (4.12), o que pode ser facilmente verificado. Uma forma de manter o balanço de massa da equação (4.12) é:

$$\phi R \int_{-\infty}^{\infty} f_1 dx \int_{-\infty}^{\infty} f_2 dy \int_{-\infty}^{\infty} f_3 dz = M_o \quad (4.19)$$

Onde: ϕ é a porosidade, R é o fator de retardo do contaminante e M_o é a massa liberada no aquífero [M].

Point Source

Partindo da equação (4.19), pode-se concluir então que a distribuição do contaminante dissolvido resultante de uma liberação instantânea de massa M_o no tempo $t = 0$ em um ponto localizado em $x = y = z = 0$ é dada por:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_o}{\phi R} f_1(x, t).f_2(y, t).f_3(z, t) \quad (4.20)$$

E, obviamente, que o ponto de liberação pode ter qualquer localização (x', y', z') :

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_o}{\phi R} f_1(x - x', t).f_2(y - y', t).f_3(z - z', t) \quad (4.21)$$

Line source

A liberação instantânea de massa em uma linha pode ser obtida pela aproximação de uma sequência de pontos (*point source*) muito próximos. Para este caso, tem-se então uma quantidade de massa liberada por unidade de comprimento da linha da fonte (M_1).

Supondo inicialmente uma linha paralela ao eixo z, então, uma liberação instantânea num ponto pode ser aproximada por $M_o = M_1 \Delta z'$.

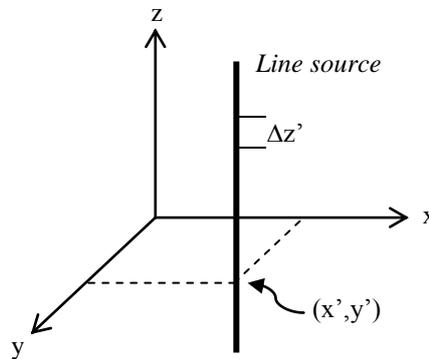


Figura 4.4: *Line source* infinita paralela ao eixo z e localizada em (x', y') .

Aplicando-se a equação (4.21), a soma das respostas individuais é a resposta da liberação de massa distribuída ao longo da linha. A equação (4.19) para este caso torna-se:

$$C = \frac{M_1}{\phi R} \int_{-\infty}^{\infty} f_1(x - x', t).f_2(y - y', t).f_3(z - z', t) dz' \quad (4.22)$$

Ao considerar-se a linha infinita, tem-se que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_3(z - z', t) dz = 1 \quad (4.23)$$

Dessa forma, a solução para um caso de fonte do tipo linha, sendo esta linha infinita, resulta em uma distribuição bidimensional de concentrações dos contaminantes, dada por:

$$C(x, y, t) = \frac{M_1}{\phi R} f_1(x - x', t) \cdot f_2(y - y', t) \quad (4.24)$$

Ou ainda, para uma linha paralela ao eixo z e localizada no ponto $x' = y' = 0$, tem-se:

$$C(x, y, t) = \frac{M_1}{\phi R} f_1(x, t) \cdot f_2(y, t) \quad (4.25)$$

Deduções análogas podem ser empregadas para demonstrar as soluções para linhas paralelas aos outros eixos, como segue:

Paralela ao eixo x (4.26) e y (4.27):

$$C(y, z, t) = \frac{M_1}{\phi R} f_2(y, t) \cdot f_3(z, t) \quad (4.26)$$

$$C(x, z, t) = \frac{M_1}{\phi R} f_1(x, t) \cdot f_3(z, t) \quad (4.27)$$

Suponhamos agora uma linha que se estende entre duas fronteiras quaisquer de um aquífero e cujo comprimento total é $2L_3$. Para este caso, os pontos estão distribuídos sobre o intervalo finito $-L_3 \leq z \leq L_3$, e na prática são representados, por exemplo, por poços cujo contato com o aquífero se estende por toda a espessura do filtro.

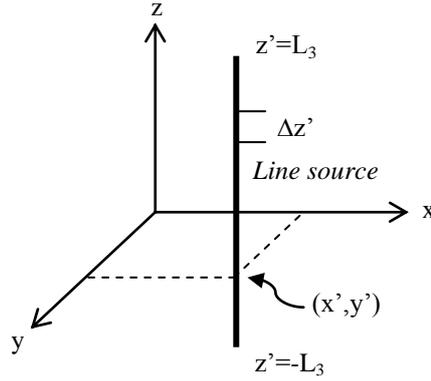


Figura 4.5: *Line source* finita paralela ao eixo z e localizada em (x', y') .

Para esta situação, a equação (4.22) passa a ser integrada sobre o intervalo finito, de onde:

$$\int_{-L_3}^{L_3} f_3(z - z', t) dz = F_3 = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf}[(z + L_3)/(2(D_z t/R)^{1/2})] - \operatorname{erf}[(z - L_3)/(2(D_z t/R)^{1/2})] \right\} \quad (4.28)$$

O resultado final para uma linha finita paralela a z e localizada em $x' = y' = 0$ é:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_1}{\phi R} f_1(x, t) \cdot f_2(y, t) \cdot F_3(z, t) \quad (4.29)$$

A solução para uma linha de comprimento finito paralela a y e localizada em $x' = z' = 0$ é dada pela equação (4.30), onde F_2 é diferente de F_3 apenas pela substituição de L_3 por L_2 , e z por y:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_1}{\phi R} f_1(x, t) \cdot F_2(y, t) \cdot f_3(z, t) \quad (4.30)$$

Finalmente, para o caso de uma linha de comprimento finito paralela ao eixo x e localizada em $y' = z' = 0$ é:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_1}{\phi R} F_1(x, t) \cdot f_2(y, t) \cdot f_3(z, t) \quad (4.31)$$

Onde:

$$F_1(x, t) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(x + L_1 - vt)}{2(D_x t / R)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(x - L_1 - vt)}{2(D_x t / R)^{1/2}} \right] \right\} \quad (4.32)$$

Plane source

Da mesma forma como o caso anterior foi obtido pela superposição de uma série de pontos através de uma linha, no caso do plano tem-se a distribuição de pontos sobre um plano finito de dimensões $2L_2 \times 2L_3$ e orientado normalmente ao sentido preferencial do fluxo.

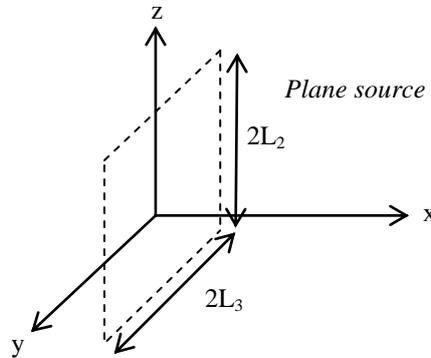


Figura 4.6: *Plane source* finito normal ao fluxo subterrâneo.

A concentração em um ponto (x, y, z) é dada por:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_2}{\phi R} \int_{-L_2}^{L_2} \int_{-L_3}^{L_3} f_1(x, t) \cdot f_2(y - y', t) \cdot f_3(z - z', t) dy' dz' \quad (4.33)$$

Onde M_2 é a massa liberada por unidade de área. O resultado da integração acima é dado por:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_2}{\phi R} f_1(x, t) \cdot F_2(y, t) \cdot F_3(z, t) \quad (4.34)$$

Se a fonte é paralela ao plano xz, então:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_2}{\phi R} F_1(x, t) \cdot f_2(y, t) \cdot F_3(z, t) \quad (4.35)$$

No caso de plano infinito ou que se estende por toda a espessura do aquífero, então F_2 e/ou F_3 são iguais a 1, respectivamente. Esta é a dedução para a solução análoga às soluções de Domenico, o qual também considera um plano normal ao fluxo.

Volume source

Para este caso, a massa M_3 é a massa liberada por unidade de volume de meio poroso dentro de um prisma com dimensões $2L_1 \times 2L_2 \times 2L_3$, tendo o centro das coordenadas no centro do prisma, e a distribuição de concentrações do contaminante é dada por:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_3}{\phi R} F_1(x, t) \cdot F_2(y, t) \cdot F_3(z, t) \quad (4.36)$$

4.1.3.2 Liberação Contínua de Contaminantes em Água Subterrânea

Para todas as situações anteriores foram considerados geometrias de fontes cujas liberações de massa não variavam com o tempo. A diferença neste caso é que aqui deseja-se incorporar os resultados obtidos quando as soluções mudam com o tempo, descrevendo um caso contínuo.

A forma como a concentração (ou liberação de massa) varia com o tempo pode se dar de várias formas (Figura 4.7). Embora sendo um caso contínuo, ainda assim a entrega de massa pode não variar como o tempo, o que não significa que seja uma entrega instantânea, pois durante certo período de tempo haverá liberação de massa. Outra situação é quando a concentração liberada varia irregularmente com o tempo. E por fim, pode-se ter um caso também em que a entrega de massa vai diminuindo com o tempo. Este último pode ser visto como a fase residual do solo que funciona como uma fonte contínua de entrega de massa para o aquífero.

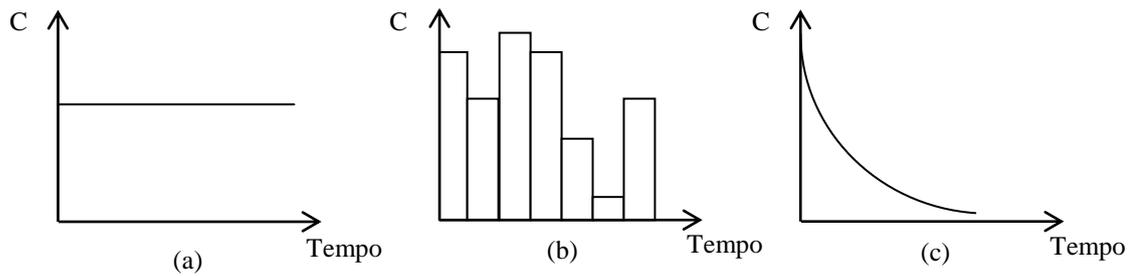


Figura 4.7: Exemplos de fontes contínuas de contaminantes (Domenico & Schwartz, 1990).

O entendimento deste tipo de fonte pode ser obtido partindo-se do caso de uma fonte pontual (Equação 4.20), e substituindo nela t por $(t - \tau)$, onde τ representa o tempo decorrido desde o momento da entrega de massa em qualquer ponto de interesse. A distribuição de concentrações que resulta de uma liberação instantânea no tempo τ é:

$$C(x, y, z, t) = \frac{M_o}{\phi R} f_1(x, t - \tau) \cdot f_2(y, t - \tau) \cdot f_3(z, t - \tau) \quad (4.37)$$

Devido à linearidade da equação, é possível agora sobrepor as respostas a liberações que ocorrem em diferentes tempos, isto é, pode-se aproximar a resposta a uma liberação contínua considerando a sobreposição de uma sequência de liberações instantâneas muito próximas.

Supondo-se que tenha ocorrido uma liberação contínua durante um intervalo de tempo muito pequeno, $\Delta\tau$, centrado em τ , então, a equação (4.37) pode ser utilizada para a obtenção da resposta admitindo-se:

$$M_o = \frac{\Delta M_o}{\Delta\tau} \Delta\tau \quad (4.38)$$

Esta resposta, devido a uma liberação contínua no tempo, e que representa a adição das respostas para cada liberação calculada por (4.37) aparecerá, na forma discreta, como:

$$C(x, y, z, t - \tau) = \frac{1}{\phi R} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta M_o}{\Delta\tau} \Big|_{\tau_i} \Delta\tau f_1(x, t - \tau) \cdot f_2(y, t - \tau) \cdot f_3(z, t - \tau) \quad (4.39)$$

Fazendo-se $\Delta\tau \rightarrow 0$, obtém-se:

$$C(x, y, z, t - \tau) = \frac{1}{\phi R} \int_0^t \frac{dM_o}{d\tau} f_1(x, t - \tau) \cdot f_2(y, t - \tau) \cdot f_3(z, t - \tau) dt \quad (4.40)$$

Esta equação foi obtida exclusivamente para o caso de uma fonte pontual. Além disso, se a taxa de liberação de massa for constante, então o termo $dM_o/d\tau$ pode ser posto fora da integral. De uma forma mais geral, que permita a aplicação de qualquer geometria da fonte, tem-se:

$$C(x, y, z, t - \tau) = \int_0^t \frac{dM_n}{d\tau} K_n(x, y, z, t - \tau) \cdot dt \quad (4.41)$$

O termo K_n representa a resposta do sistema a uma entrega instantânea de massa de magnitude unitária, isto é, é a resposta do sistema a *impulsos unitários* sobre fontes de diferentes geometrias. Abaixo estão listados os termos K_n e M_n para cada tipo de fonte.

a) *Point source*

$M_n = M_o =$ massa liberada;

$$K_o = \frac{1}{\phi R} f_1 \cdot f_2 \cdot f_3. \quad (4.42)$$

b) *Line sources*

$M_n = M_1 =$ massa liberada por unidade de comprimento;

$$K_1 = \frac{1}{\phi R} F_1 \cdot f_2 \cdot f_3, \text{ paralela ao eixo } x; \quad (4.43)$$

$$K_1 = \frac{1}{\phi R} f_1 \cdot F_2 \cdot f_3, \text{ paralela ao eixo } y; \quad (4.44)$$

$$K_1 = \frac{1}{\phi R} f_1 \cdot f_2 \cdot F_3, \text{ paralela ao eixo } z. \quad (4.45)$$

c) *Plane sources*

$M_n = M_2 =$ massa liberada por unidade de área;

$$K_2 = \frac{1}{\phi R} F_1 \cdot F_2 \cdot f_3, \text{ plano horizontal paralelo ao plano xy}; \quad (4.46)$$

$$K_2 = \frac{1}{\phi R} f_1 \cdot F_2 \cdot F_3, \text{ plano vertical paralelo ao plano yz}; \quad (4.47)$$

$$K_2 = \frac{1}{\phi R} F_1 \cdot F_2 \cdot f_3, \text{ plano vertical paralelo ao plano xz}. \quad (4.48)$$

d) *Volume source*

$M_n = M_3 =$ massa liberada por unidade de volume;

$$K_3 = \frac{1}{\phi R} F_1 \cdot F_2 \cdot F_3, \text{ prisma}. \quad (4.49)$$

4.1.4 Determinação dos Valores de SSTLs e dos Riscos

Os valores de riscos de SSTLs foram obtidos por meio das equações (4.1) a (4.6) apenas para o caso do Benzeno, pois não havia dados suficientes para aplicação do *Tier 2* para os demais compostos que também excederam os valores de RBSL calculados.

O programa TCMS (Transporte de Contaminantes em Meio Saturado), que resolve as soluções para transporte de solutos em meio saturado, descritas no item anterior, foi elaborado para determinar as concentrações no ponto de exposição considerado. Este programa foi desenvolvido para as geometrias de fonte: ponto, linhas, planos e prisma; considerando casos de liberação instantânea e contínua de contaminantes. As concentrações foram então aplicadas à equação (4.7). Este item compreende a **etapa 5** dentro da metodologia RBCA, correspondendo à avaliação do *Tier 2*.

O referido programa foi desenvolvido na linguagem C otimizada do MATLAB[®] (Math Works, Inc., 2005), e sua validação por meio de comparação com outros métodos está demonstrada no ANEXO A. O MATLAB[®] foi desenvolvido no final dos anos 70 para o uso em cursos de teoria das matrizes, álgebra linear e análises numéricas, sendo uma ferramenta amplamente utilizada em universidades, principalmente devido à estrutura de *loops* internos com muitas funções prontas (Pärt-Enander *et al.*, 1996).

Embora o programa inclua soluções para diversas geometrias de fonte, as geometrias escolhidas para representar a situação de contaminação na fonte foram o plano normal ao fluxo subterrâneo, mesmo caso em que se aplica a solução de Domenico (1987), e o caso da contaminação passando através de um prisma (volume).

O ponto de exposição considerado corresponde a um córrego que existe no entorno da planta industrial da refinaria (a 200 m da fonte de contaminação), onde foi observada a presença de habitantes das localidades próximas tomando banho durante o verão. Esse é o motivo da escolha dos cenários de exposição que incluem o contato dérmico e ingestão de água superficial durante a natação.

Outro fator de extrema importância e talvez pouco considerado na prática, é a sazonalidade dos dados observados. Os dados apresentados na Tabela 4.2 representam uma situação de clima extremamente seco, com pouca chuva no período de coleta dos dados. Este é um aspecto muito importante porque altera drasticamente os resultados obtidos para as concentrações máximas aceitáveis no ponto de exposição. Um exemplo destas alterações é a espessura da pluma de contaminação, que torna-se maior em épocas de muita chuva quando o nível do lençol freático aumenta rapidamente, diluindo a os contaminantes.

Como em avaliação de risco à saúde humana mantém-se certo conservadorismo na metodologia, os dados empregados nos cálculos representam então uma situação de máxima exposição, pois devido à falta de chuva, os contaminantes estão mais concentrados. Portanto, os resultados aqui apresentados aplicam-se somente para a situação em que foram obtidos os dados (estação seca).

Os dados empregados no cálculo das concentrações no ponto de exposição foram:

Tabela 4.2: Dados utilizados para obtenção das concentrações no ponto de exposição.

Parâmetro	Valor	Descrição
(x,y,z) (m)	(200,0,0)	Ponto de exposição do receptor.
t (anos)	70	Tempo de simulação após o início da contaminação.
α_x (m)	40	Dispersividade longitudinal estimada pela equação (4.9).
α_y (m)	13	Dispersividade transversal estimada pela equação (4.10).
α_z (m)	2	Dispersividade transversal estimada pela equação (4.11).
D_x (m ² /ano)	94	Coefficiente de dispersão longitudinal estimado por $D_x = v \cdot \alpha_x$.
D_y (m ² /ano)	31	Coefficiente de dispersão transversal estimado por $D_y = v \cdot \alpha_y$.
D_z (m ² /ano)	5	Coefficiente de dispersão transversal estimado por $D_z = v \cdot \alpha_z$.

Tabela 4.2: Dados utilizados para obtenção das concentrações no ponto de exposição.
(*continuação*).

Parâmetro	Valor	Descrição
v (m/ano)	2,336	Velocidade do fluxo subterrâneo estimado por $v = q/\phi$.
q (m/ano)	0,438	Descarga específica do aquífero ou velocidade de Darcy.
f_{oc}	0,01	Fração de carbono orgânico.
ϕ (-)	0,19	Porosidade efetiva medida em <i>slug test</i> .
X (m) ^{***}	15	Comprimento da fonte na direção x.
Y (m)	10	Largura da pluma na fonte medida do mapa.
Z (m)	3	Espessura da pluma na fonte.
R (-)	4,41 ^{**}	Retardo do contaminante.
μ (1/ano)	0,3515 [*]	Constante de decaimento de primeira ordem do contaminante.
C_o (mg/L)	1,9E-03 e 0,4	Concentração do contaminante em água subterrânea e a partir da lixiviação.

Fonte: não divulgada.

^{*} Obtidos do banco de dados do *software* RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Versão 1.3a.

^{**} Calculado por $R=1+(K_d \cdot \rho_b / \phi)$, onde K_d é o coeficiente de partição solo água (m^3/Kg), ρ_b é a densidade do solo (Kg/m^3) e ϕ é a porosidade efetiva do aquífero (-).

^{***} Dimensão necessária para o caso de um contaminante passando através de um prisma (paralelepípedo de volume X.Y.Z).

Embora os dados de concentração na fonte (C_o) empregados fossem os dados amostrados em 2002, isto é, 15 anos após o início dos depósitos de resíduos oleosos no solo, assumiu-se que os dados de 2002 correspondiam aos dados do início da contaminação. Isto implica em assumir que a concentração no tempo $t = 0$ é a concentração medida 15 anos após o início da contaminação. De fato, esta suposição não é de todo grave, pois as características do solo e do aquífero (baixa condutividade hidráulica e baixa velocidade de fluxo subterrâneo, alto valor de retardo dos contaminantes, forte adsorção à matriz do solo, etc.) não contribuíram para que as concentrações tenham sofrido significativas variações ao longo destes 15 anos.

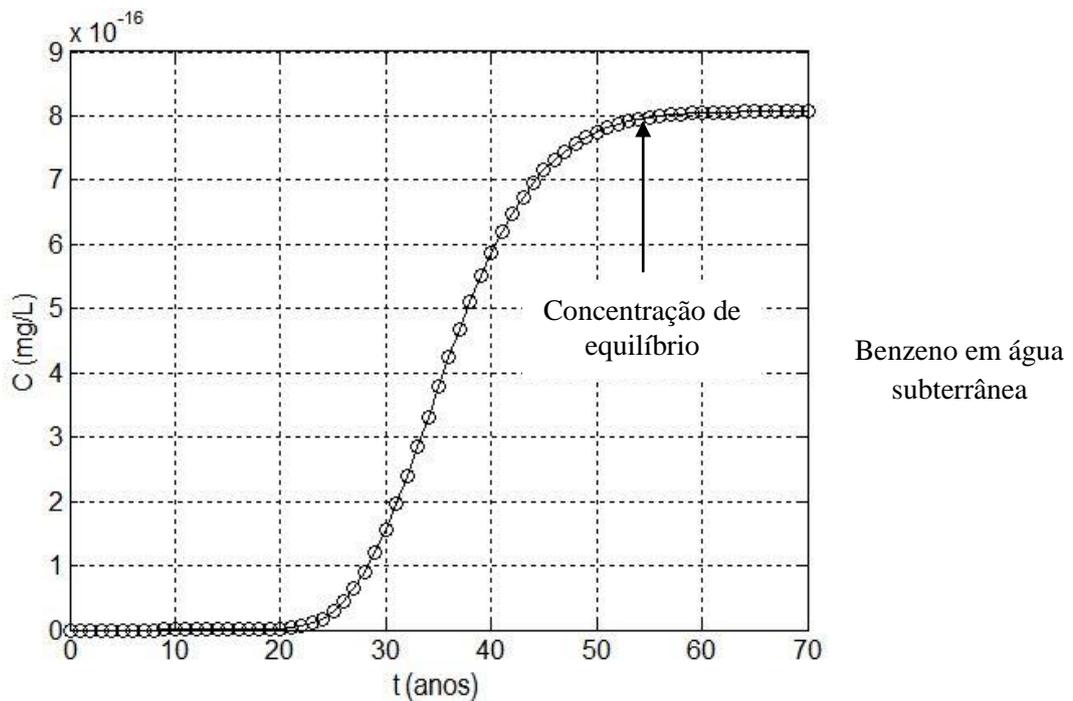
Um fato importante é que o tempo para simulação da concentração (Tabela 4.2) foi considerado 70 anos. O objetivo de uma simulação tão longa é encontrar o ponto a partir do qual a concentração não varia mais com o tempo, ou seja, o ponto de equilíbrio ou de estado permanente, e, a partir daí, calcular quais são as concentrações máximas permitidas no solo neste ponto no tempo, o qual se caracteriza pela máxima exposição ao receptor, bem como o risco máximo correspondente.

De posse dos dados apresentados na Tabela 4.2, procedeu-se ao cálculo das concentrações no ponto de exposição (200 m), a partir das quais poderiam ser calculados os fatores de atenuação por dispersão lateral (DAF), e consequentemente os SSTLs e os riscos.

Dentre todos os contaminantes que excederam as concentrações no *Tier 1*, alguns não foram aqui considerados pois alguns dos dados necessários para os cálculos no *Tier 2* não estavam disponíveis, como foi o caso do Níquel, Cromo VI, Mercúrio e Vanádio.

Abaixo estão apresentadas as evoluções das plumas de contaminação ao longo do tempo para o Benzeno para um período de 70 anos contados a partir do início da contaminação (1987) e geometria de plano normal ao fluxo, considerando: concentração inicial do Benzeno em água subterrânea (acima), e concentração inicial do Benzeno em água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial (abaixo).

Por meio dos gráficos abaixo verifica-se que o estado de equilíbrio começa a ser atingido em aproximadamente 55 anos após o início da contaminação para ambos os casos considerados. Desta forma, o risco máximo acontecerá neste tempo, não podendo indicar a incidência de efeitos adversos maiores que o risco correspondente à concentração de equilíbrio.



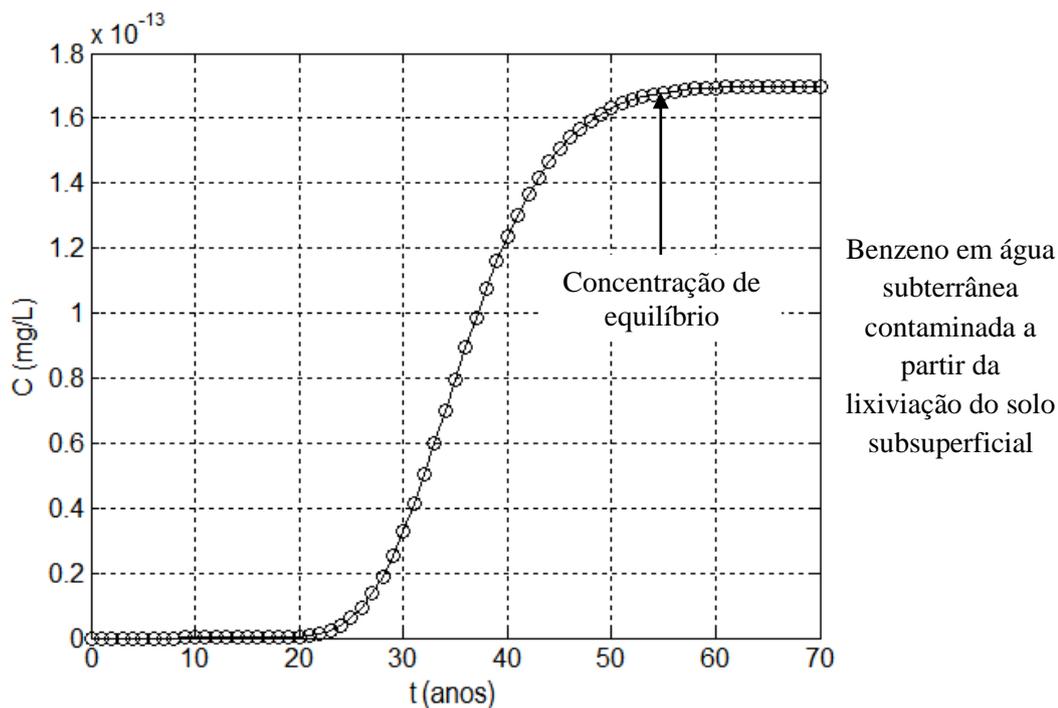


Figura 4.8: Evolução da pluma de contaminação do Benzeno a 200 m da fonte no período de 70 anos considerando a geometria da fonte como o plano normal ao fluxo subterrâneo.

Observa-se que a concentração de equilíbrio que considera a lixiviação do Benzeno para água subterrânea foi maior, pois o Benzeno se encontra em maior concentração no solo do que em água subterrânea.

O fato da concentração de Benzeno ter sido muito baixa no ponto de exposição justifica-se por seu elevado fator de retardo (4,41) e por ter sido considerada a degradação do contaminante durante a movimentação da pluma de contaminação. Isto também pode ser verificado pelo fato da concentração deste composto na fonte ser muito baixa em água subterrânea, embora apresente elevada concentração no solo.

O fator de retardo representa quão defasado do movimento da água subterrânea se movimentará um contaminante (gerando distintas plumas de contaminação). Representa também o quociente entre a velocidade do contaminante em água subterrânea e a velocidade do fluxo subterrâneo. Se este quociente for 1, então o contaminante se move na mesma velocidade que a água subterrânea, se for maior que 1, significa que ele se move R vezes mais devagar, indicando o grau de defasagem.

Além disso, já foi dito anteriormente no Capítulo 3, que o solo afetado por sucessivos depósitos de resíduos oleosos ao longo de muito tempo apresenta baixa capacidade de infiltração da água, bem como baixa capacidade de movimentação do

aquífero, devido ao pequeno valor de condutividade hidráulica considerado. Além disso, a primeira aparição do Benzeno no ponto de exposição se deu após 240 dias do início da contaminação, para o plano vertical.

Para determinação dos valores de SSTLs para as vias de exposição mencionadas no início deste capítulo, foi utilizada a concentração de estado permanente (equilíbrio), representada nos gráficos da Figura 4.8, sendo: 8,074E-16 mg/L para o Benzeno proveniente da água subterrânea diretamente, e 1,699E-13 mg/L para o Benzeno proveniente da lixiviação do solo subsuperficial.

Exclusivamente para o caso do Benzeno não havia dado disponível sobre a dose de referência dermal (RfD_d), e por isso, para determinação do valor de SSTL para efeitos tóxicos (não-carcinogênicos) não foi possível considerar o contato dermal com a água do córrego durante a natação, apenas a ingestão. Esta informação foi procurada em dois dos mais importantes bancos de dados sobre avaliação de risco à saúde humana: *Integrated Risk Information System* (IRIS, 2009) e *Risk Assessment Information System* (RAIS, 2009), não sendo encontrada em nenhum dos dois.

Os dados empregados na obtenção dos valores de SSTLs do Benzeno estão apresentados na Tabela 4.3 e referem-se a receptores exclusivamente do tipo residenciais.

Tabela 4.3: Dados do Benzeno para cálculo dos valores de SSTLs.

Parâmetro	Descrição	Carcino-gênicos	Não-Carcinogênicos
At_c ou AT_n (anos) ^(a)	Tempo médio de exposição	70	30
BW (kg) ^(a)	Peso corpóreo	70	70
ED (anos) ^(a)	Duração da exposição	30	30
EV (eventos/ano) ^(c)	Frequência do evento (semelhante ao termo EF)	12	12
ET (horas/dia) ^(c)	Tempo de exposição	3	3
IR_w (L/hora) ^(c)	Taxa de ingestão de água durante a natação	0,05	0,05
AS (cm ²) ^(c)	Área de superfície da pele em contato com a água	23.000	23.000
DF_{gw-sw} (-) ^(b)	Fator de diluição entre água subterrânea e superficial	9,67E+05	9,67E+05
Z (cm/evento) ^(c)	Fator de absorção dermal da água pela pele	7,30E-02	7,30E-02
SF_o (kg.d/mg) ^(c)	Fator de carcinogenicidade oral	2,90E-02	2,90E-02
SF_d (kg.d/mg) ^(c)	Fator de carcinogenicidade dermal	2,99E-02	2,99E-02
RfD_o (mg/kg.d) ^(c)	Dose de referência oral	3,00E-03	3,00E-03
RfD_d (mg/kg.d) ^(c)	Dose de referência dermal	-	-
LF (kg/L)	Fator de lixiviação do solo para água subterrânea	1,30E+00	1,30E+00

Fonte: (a) ASTM (1995), (b) calculado e (c) sugeridos no *Software RBCA Tool Kit for Chemical Releases*, Versão 1.3a.

Os resultados obtidos foram:

Tabela 4.4: Valores de SSTLs para o Benzeno para $t = 70$ anos e fonte sendo o plano vertical normal ao fluxo subterrâneo.

Cenário de Exposição	SSTL (Carcinogênicos) (mg/L)	SSTL (Não-carcinogênicos) (mg/L)
$C_{POE} = 8,0743 \times 10^{-16}$ mg/L (casos 1 e 3) e $C_{POE} = 1,70 \times 10^{-13}$ mg/L (casos 2 e 4)		
1. Ingestão de água subterrânea	$SSTL_{gw} = 1,02E-15$	$SSTL_{gw} = 3,26E-14$
2. Ingestão de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial	$SSTL_{w,LF} = 8,60E-16$	$SSTL_{w,LF} = 2,50E-14$
3. Ingestão e contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea diretamente	$SSTL_S = 1,11E-13$	$SSTL_S = 4,79E-08$
4. Ingestão e contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação	$SSTL_{L,S} = 9,44E-14$	$SSTL_{L,S} = 4,06E-08$

Para saber se os SSTLs foram excedidos ou não, eles devem ser comparados com as concentrações do Benzeno no ponto de exposição, as quais foram mencionadas anteriormente. Desta forma, para os casos 1 e 3 da tabela acima, comparam-se os SSTLs com $C_{POE} = 8,0743E-16$ mg/L, e para os casos 2 e 4, os SSTLs devem ser comparados com $C_{POE} = 1,6999E-13$ mg/L.

Desta forma, os resultados apresentados para o Benzeno indicaram que para as vias de exposição que não consideravam a lixiviação do solo subsuperficial para água subterrânea as concentrações máximas permitidas não foram excedidas nem para efeitos carcinogênicos, tampouco para tóxicos.

No entanto, o resultado mais importante que se pode obter das simulações da concentração é o risco correspondente à concentração de equilíbrio, pois sabe-se desde já que este risco é o maior possível de ocorrer, uma vez que considera a máxima concentração de um contaminante no ponto de exposição até que se atinja o estado de equilíbrio. Os riscos obtidos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Riscos de câncer e perigo de efeitos tóxicos para o Benzeno em água subterrânea e superficial por meio de ingestão e contato dermal.

Via de exposição	Risco (c*)	Perigo (nc*)	Modelo para a Dose de Ingresso (mg/kg.dia)**
1. Ingestão de água subterrânea	1,885E-20	5,056E-16	$I = \frac{C_{POE} \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{AT \cdot BW}$
2. Ingestão de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação do solo subsuperficial	3,969E-18	1,065E-13	$I = \frac{C_{POE} \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{AT \cdot BW}$
3.1 Ingestão de água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea diretamente	5,656E-20	1,319E-19	$I = \frac{C_{POE} \cdot IR_w \cdot ED \cdot EF \cdot ET}{AT \cdot BW}$
3.2 Contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea diretamente	9,756E-20	-	$I^* = \frac{C_{POE} \cdot SA \cdot PC \cdot ED \cdot EF \cdot ET \cdot CP}{AT \cdot BW}$
4.1 Ingestão de água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação	1,190E-17	2,778E-17	$I = \frac{C_{POE} \cdot IR_w \cdot ED \cdot EF \cdot ET}{AT \cdot BW}$
4.2 Contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea contaminada a partir da lixiviação	2,054E-17	-	$I^* = \frac{C_{POE} \cdot SA \cdot PC \cdot ED \cdot EF \cdot ET \cdot CP}{AT \cdot BW}$

(c) = efeitos carcinogênicos, (nc) = efeitos não-carcinogênicos.

*PC = permeabilidade da pele (0,3 cm/hora), CP = fator de conversão (1L/1000cm³).

** O risco e o perigo são obtidos por $R = I \times SF$ e $HQ = I/RfD$.

Assim, pode-se concluir que durante todo o período de evolução da pluma de contaminação do Benzeno até atingir o estado de equilíbrio não haverá risco à saúde humana para efeitos carcinogênicos ou tóxicos para nenhuma via de exposição com receptores residenciais.

Todos os resultados apresentados anteriormente consideraram os contaminantes passando através de um plano vertical normal ao fluxo subterrâneo. Outra geometria muito pouco aplicada na literatura, mas que merece atenção especial é o prisma, pelo qual a contaminação passa através de uma fonte de volume definido. Este caso foi aqui aplicado para ver quais seriam as implicações sobre os resultados da avaliação de risco à saúde humana.

4.1.5 Implicações sobre o Uso das Fontes de Contaminação com Geometrias de Plano Vertical e Prisma em Avaliação de Risco à Saúde Humana

No item anterior foram obtidos os riscos e as concentrações máximas permitidas no solo e em água subterrânea apenas para o plano vertical, pois não era possível comparar com o prisma, uma vez que a equação do prisma (Equações 4.41 e 4.49) apresentada anteriormente não considera a degradação do contaminante, provavelmente por motivos de simplificações no modelo (ver Equação 4.32 para o termo F_1).

Além disso, é simples imaginar fontes de contaminação que se apliquem somente para geometrias em pontos, linhas ou planos. No entanto, o mesmo não ocorre com o prisma, tendo em vista que suas aplicações são as mesmas em que pode ser empregada a geometria de plano vertical. Assim sendo, uma investigação interessante é verificar qual delas, plano ou prisma, pode ser mais representativa para a simulação da concentração.

Desta forma, neste item está apresentada a argumentação de se empregar uma ou outra fonte, comparando as diferentes simulações com o plano vertical e o prisma considerando: retardo $R = 1$ e sem degradação. Os resultados obtidos ajudarão na compreensão das implicações de tais considerações sobre cada uma das geometrias de fonte em avaliação de risco à saúde humana.

Este caso foi assim determinado porque é comum, na prática, a suposição de que o contaminante se move na mesma velocidade que a água subterrânea, isto é, $R = 1$. De fato, dentro de um contexto de avaliação de risco à saúde humana, esta suposição pode ser aceitável, uma vez que contempla uma situação mais conservadora, implicando que se assume um nível de segurança maior. Desta forma, se não houver risco segundo uma suposição de $R = 1$, também não haverá risco para nenhum outro valor de retardo.

Para tanto, foram utilizados os mesmos dados da Tabela 4.2, sendo que o prisma tem dimensões [3 m x 10 m] (plano vertical) x 15 m (comprimento da fonte). Na Figura 4.9 estão apresentadas as evoluções das plumas de contaminação para o Benzeno em concentração inicial $C_0 = 1,9E-03$ mg/L para fonte de contaminação de geometria de prisma (paralelepípedo) e plano vertical normal ao fluxo subterrâneo, considerando a situação de $R = 1$ e $\mu = 0$.

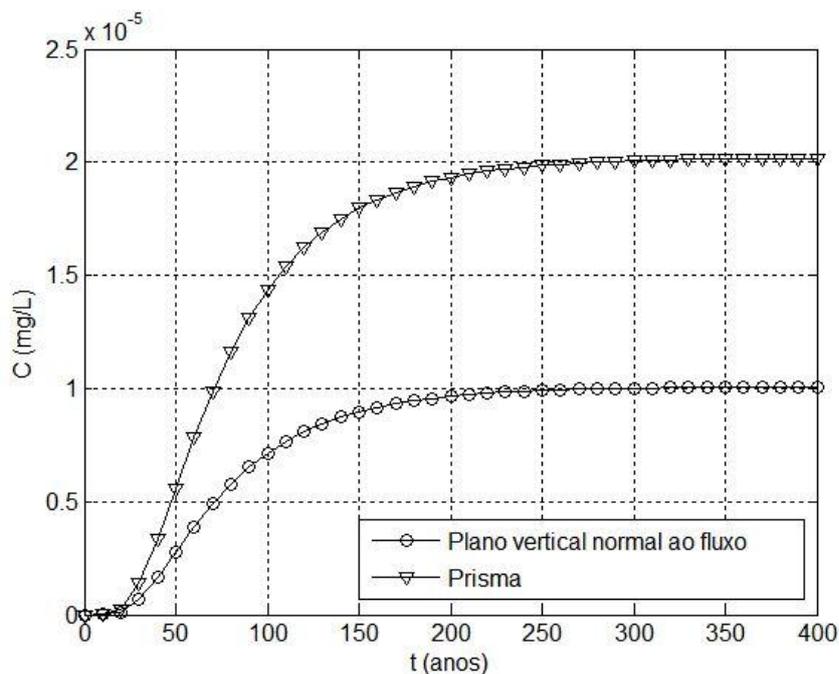


Figura 4.9: Comparação entre as geometrias de prisma e plano vertical considerando $R = 1$ e $\mu = 0$ para o Benzeno.

As concentrações simuladas pelo prisma são maiores do que as geradas pelo plano, como era esperado; assim como as do plano são maiores que para linhas, que conseqüentemente são maiores que em casos de fontes pontuais. Desta forma, pode-se concluir de antemão que implicações disso pode ter sobre o risco. Todavia, embora gerando concentrações maiores, a fonte de contaminação se aproxima muito mais de uma geometria tridimensional (prisma) do que bidimensional (plano vertical), principalmente no que se refere à forma como os contaminantes são liberados e começam a se dispersar a partir da fonte.

O fato da pluma de contaminação levar tempo para chegar ao ponto de exposição exige ainda mais atenção por parte dos tomadores de decisões, pois não se pode prever qual será o uso futuro da área, principalmente quando se sabe que os contaminantes ainda retidos na matriz do solo podem atingir o ponto de interesse centenas de anos depois do início da contaminação. Isso explica porque foram aqui considerados os cenários de exposição envolvendo ingestão de água subterrânea, embora não exista no momento este uso do aquífero nas localidades.

As concentrações de equilíbrio para a determinação dos valores de SSTLs correspondentes foram: $2,00E-05$ mg/L (prisma) e $1,00E-05$ mg/L (plano vertical). A

Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para os mesmos cenários de exposição considerados anteriormente.

Tabela 4.6: Valores de SSTLs para o Benzeno.

Cenário de Exposição	SSTL (Carcinogênicos) (mg/L)	SSTL (Não- carcinogênicos) (mg/L)
$C_{POE} = 1,00 \times 10^{-05}$ mg/L (plano vertical) e $C_{POE} = 2,00 \times 10^{-05}$ mg/L (prisma)		
1. Ingestão de água subterrânea (plano vertical)	1,26E-05	1,26E-05
2. Ingestão de água subterrânea (prisma)	3,60E-05	3,06E-05
3. Ingestão e contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea diretamente (plano vertical)	1,38E-03	5,94E+02
4. Ingestão e contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea diretamente (prisma)	2,76E-03	1,19E+03

Pode-se observar que nenhum cenário de exposição teve os SSTLs excedidos. Da mesma forma, como pode ser observado na Tabela 4.7, nenhum risco foi detectado, embora os valores estejam muito mais próximos dos limites aceitáveis do que quando comparado com o caso do plano vertical com degradação e retardo (Risco < 1E-06 e Perigo < 1).

Uma conclusão que se pode tirar destes resultados é que o fato de considerar o plano ou o prisma sem degradação e retardo não resultou em riscos nem em concentrações máximas excedidas. Desta forma, um analista interessado em representar todos os processos de atenuação de massa de um contaminante durante o seu transporte pode estar afirmando a excedência de concentrações máximas permitidas (caso apresentado no item 4.1.4), quando na verdade, uma suposição igualmente apropriada sobre a não-degradação do Benzeno apresentada neste item também pode ser adotada, no entanto, sem valores de SSTLs excedidos.

Adicionalmente, os riscos obtidos pelo prisma não são significativamente diferentes daqueles obtidos pela simulação através do plano vertical, embora sejam maiores. Isto não implica, no entanto, que o prisma seja a escolha mais adequada para este caso, uma vez que apenas as considerações de não-degradação e retardo nulo foram assumidas. Isto significa dizer que, casos menos conservadores para os quais seja importante considerar, por exemplo, a forte tendência que um contaminante tem de se degradar, então o prisma

não pode ser aplicado, tendo em vista que as equações utilizadas não consideram esta característica do contaminante.

Tabela 4.7: Riscos de câncer e perigo de efeitos tóxicos para o Benzeno em água subterrânea e superficial por meio de ingestão e contato dermal (prisma).

Via de exposição	Risco (c*)	Perigo (nc*)	Modelo para a Dose de Ingresso (mg/kg.dia)**
1. Ingestão de água subterrânea (plano vertical)	2,33E-10	6,26E-06	$I = \frac{C_{POE} \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{AT \cdot BW}$
2. Ingestão de água subterrânea (prisma)	4,70E-10	1,25E-05	$I = \frac{C_{POE} \cdot CR \cdot ED \cdot EF}{AT \cdot BW}$
3 Contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea (plano vertical)	1,21E-09	-	$I^* = \frac{C_{POE} \cdot SA \cdot PC \cdot ED \cdot EF \cdot ET \cdot CP}{AT \cdot BW}$
4. Contato dermal com água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea (prisma)	2,42E-09	-	$I^* = \frac{C_{POE} \cdot SA \cdot PC \cdot ED \cdot EF \cdot ET \cdot CP}{AT \cdot BW}$
4.1 Ingestão de água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea contaminada (plano vertical)	7,00E-10	1,88E-05	$I = \frac{C_{POE} \cdot IR_w \cdot ED \cdot EF \cdot ET}{AT \cdot BW}$
4.2 Ingestão de água superficial contaminada pela descarga de água subterrânea contaminada (prisma)	1,40E-09	3,76E-05	$I = \frac{C_{POE} \cdot IR_w \cdot ED \cdot EF \cdot ET}{AT \cdot BW}$

(c) = efeitos carcinogênicos, (nc) = efeitos não-carcinogênicos.

*PC = permeabilidade da pele (0,3 cm/hora), CP = fator de conversão (1L/1000cm³).

**O risco e o perigo são obtidos por $R = I \times SF$ e $HQ = I/RfD$.

Estes resultados demonstram as diferentes possibilidades que podem ser adotadas quando está sendo realizada uma avaliação de risco à saúde humana. Todavia, todas as suposições feitas na escolha de uma ou outra opção devem estar bem argumentadas com base no comportamento das simulações da concentração de um determinado contaminante para cada uma das opções que possam ser trabalhadas.

Vale lembrar que estes resultados e conclusões aplicam-se ao presente estudo de caso, e não devem ser tomados como regra geral. Este é o motivo pelo qual se aconselha que sempre seja realizada uma verificação de qual geometria de fonte é melhor em cada caso de interesse.

Seguindo nas etapas da metodologia RBCA, a **etapa 6** requer que alguma medida seja tomada sobre a fonte de contaminação, da mesma forma como se procedeu na avaliação dos resultados do *Tier 1*, entre elas: nenhuma ação (além de monitoramento), ação corretiva final, ação corretiva provisória, necessidade de mais análises.

Dentre estas possibilidades e considerando as discussões acima mencionadas, a solução talvez mais sensata seja a remoção da fonte de contaminação (solo contaminado), para que se evite que outros contaminantes atinjam o ponto de exposição ou que outros tipos de risco se configurem, como risco ecológico, por exemplo. Esta poderia ser uma solução corretiva final, se for possível na prática. No entanto, no Capítulo 5 estão apresentados os resultados da implementação do *Tier 3*, seguindo uma abordagem estocástica de análise de incertezas sobre os resultados obtidos neste capítulo.

4.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 4

O principal objetivo deste capítulo foi introduzir novos modelos de soluções analíticas que pudessem resolver os problemas de transporte de contaminantes em meio saturado homogêneo, evitando as limitações e implicações do modelo de Domenico (1987). Algumas das conclusões mais significativas baseadas nos resultados aqui apresentados foram:

- Considerar cenários de exposição que não sejam reais no presente, mas que poderão ser no futuro, uma vez que a fonte de contaminação libera massa para o aquífero de forma contínua, implicando em concentrações cada vez maiores ao longo do tempo até atingir o estado de equilíbrio (concentração constante), o que pode levar décadas ou mesmo séculos para acontecer;

- A aplicação de diferentes geometrias de fonte interfere nos resultados obtidos, sendo importante avaliar qual geometria se aplica melhor ao caso de interesse. Na prática, uma fonte de contaminação que pode ser representada por um plano vertical também pode ser por um prisma; desta forma, é indispensável que para cada conjunto de dados empregado sejam avaliadas as implicações da escolha de qual fonte é mais adequada, verificando o comportamento da curva da concentração *versus* tempo;

- Utilização de modelos de transporte que evitem a condição de estado permanente, tornando o problema mais condizente com a realidade, e demonstrando como a pluma de contaminação de um determinado composto avança com o tempo, com o intuito de que se possa decidir sobre a remediação da área pensando nos usos futuros do solo e do aquífero;

- Ao se considerar o caso contínuo de liberação de contaminantes é muito importante verificar em que condições de contaminação o aquífero estará nos anos subsequentes, e não apenas no tempo presente, como é feito na prática, pois isto pode apontar para condições ainda mais críticas no futuro.

- Ao se considerar a fonte como tendo uma geometria de prisma (tridimensional), na verdade se está incorporando à metodologia um nível de segurança ainda maior, uma vez que a simulação do transporte do contaminante partindo de uma fonte com este tipo de geometria está diretamente associada à concentrações maiores, o que contribui para manter o conservadorismo da metodologia RBCA.

Este nível da metodologia de avaliação de risco à saúde humana ainda mantém certo conservadorismo sobre os resultados, uma vez que compreende uma análise determinística dos parâmetros de interesse; no caso, a concentração do contaminante no ponto de contato com o receptor.

Para obtenção de resultados ainda menos conservadores, no capítulo seguinte será abordado o aspecto probabilístico da avaliação de risco, no qual se determinam as distribuições de valores de um ou mais parâmetros, gerando uma distribuição de riscos. O parâmetro escolhido foi a condutividade hidráulica em meio saturado, a qual influencia fortemente o fluxo de água subterrânea e o transporte dos contaminantes para longe da fonte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ASTM. American Society for Testing and Materials. *Risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. ASTM E 1739-95, 1995.

- BATLE-AGUILAR, J.; BROUYÈRE, S.; DASSARGUES, A.; MORASCH, B.; HUNKELER, D.; HÖHENER, P.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN, K.; SEUNTJENS, P.; HALEN, H. Benzene dispersion and natural attenuation in a alluvial aquifer with strong interactions with surface water. *Journal of Hydrology*. v. 369, p. 305-317, 2009.
- DOMENICO, P. A.; ROBBINS, G. A. A New Method of Contaminant Plume Analysis. *Ground Water*. V. 23, n. 4, p. 476-485, 1985.
- DOMENICO, P.A. An Analytical Model for Multidimensional Transport of a Decaying Contaminant Species. *Journal of Hydrology*. v. 91, p. 49-58, 1987.
- DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. Physical and Chemical Hydrogeology. New York: John Wiley & Sons, 1990.
- EL DIN AFIFI, S. M. F. Analytical Solutions for Contaminant Groundwater Transport. 1990. 80 f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia Civil. Fort Collins, Colorado State University, 1990.
- FETTER, C. W. Applied hydrogeology. 3rd ed. Englewood, NJ: Prentice Hall, 1994.
- GUYONNET, D.; NEVILLE, C. Dimensionless analysis of two analytical solutions for 3-D solute transport in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 75, p. 141-153, 2004.
- IRIS. Integrated Risk Information System. Banco de dados toxicological da USEPA. Disponível em: < <http://www.epa.gov/iris/> >. Acesso em: Outubro, 2009.
- LEIJ, F. J.; PRIESACK, E.; SCHAAP, M. G. Solute transport modeled with Green's functions with application to persistent solute sources. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 41, p. 155-173, 2000.
- MASSABÓ, M.; CIANCI, R.; PALADINO, O. Some analytical solutions of two-dimensional convection-dispersion equation in cylindrical geometry. *Environmental Modelling & Software*. v. 21, p. 681-688, 2006.
- MATH WORKS, INC. MATLAB. MATrix LABoratory versão 7.0.4, 2005.
- McWHORTER, D. B. Notas de aula. Disciplina AE-638: Groundwater Quality and Contaminant Transport. *Colorado State University*. 1995.
- MERCER, J. W.; WADDELL, R. K. Contaminant Transport in Groundwater. In: MAIDMENT, R. D. *Handbook of Hydrology*. New York : Mc-Graw Hill, 1992. p.16.1-16.41.

- NERI-GUTIERREZ, M.; HAM, P. A. S.; SCHOTTING, R. J.; LERNER, D. N. Analytical modelling of fringe and core biodegradation in groundwater plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 107, p. 1-9, 2009.
- PARK, E.; ZHAN, H. Analytical solutions of contaminant transport from finite one-, two-, and three-dimensional sources in a finite-thickness aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 53, p. 41-61, 2001.
- PÄRT-ENANDER, E.; SJÖBERG, A.; MELIN, B.; ISAKSSON, P. The Matlab® Handbook. Harlow, England: Addison-Wesley, 1996.
- RAIS. Risk Assessment Information System. Banco de dados para avaliação de risco. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem>. Acesso em: Outubro, 2009.
- SAGAR, B. Dispersion in three dimensions: approximate analytical solutions. *Journal of Hydraulics Division*. v. 108, p. 47-62, 1982.
- SCHIRMER, M.; DAHMKE, A.; DIETRICH, P.; DIETZE, M.; GÖDEKE, S.; RICHNOW, H. H.; SCHIRMER, K.; WEIB, H.; TEUTSCH, G. Natural attenuation research at the contaminated magasite Zeitz. *Journal of Hydrology*. v. 328, p. 393-407, 2006.
- SHAN, C.; JAVANDEL, I. Analytical solutions for the solute transport in a vertical aquifer section. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 27, p. 63-82, 1997.
- SIM, Y.; CHRYSIKOPOULOS, C. V. Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Advances in Water Resources*. v. 22, n. 5, p. 507-519, 1999.
- SMITH, J. W. N.; SURRIDGE, B. J. W.; HAXTON, T. H.; LERNER, D. N. Pollutant attenuation at the groundwater-surface water interface: A classification scheme and statistical analysis using national-scale nitrate data. *Journal of Hydrology*. v. 369, p. 392-402, 2009.
- TAKEUCHI, E. Aplicação da metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Curso de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2008.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Parte A). USEPA, 1989.

ZHAN, H.; WEN, Z.; HUANG, G.; SUN, D. Analytical solution of two-dimensional solute transport in an aquifer-aquitard system. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 107, p. 162-174, 2009.

5. AVALIAÇÃO DE RISCO PROBABILÍSTICA – TIER 3

Até agora, os resultados apresentados referiram-se a uma avaliação determinística do risco, resultado este, que muitas vezes não estima o risco em uma dimensão mais realística, uma vez que todos os parâmetros dos modelos são assumidos como sendo valores médios obtidos em campo ou sugeridos por algum órgão ambiental.

Este capítulo vem a contribuir no presente estudo de caso com uma esfera mais completa e complexa de informações sobre os reais perigos que receptores expostos à contaminação estão sujeitos. Tal ramo na ciência, intitulado *avaliação de risco probabilística*, tem sido cada vez mais aplicado como instrumento no processo decisório, fornecendo informações importantes que não poderiam ser obtidas através de uma metodologia determinística, e que são cruciais para determinar as incertezas dos modelos e os parâmetros que realmente influenciam na estimativa do risco.

O objetivo deste capítulo, então, é apresentar os conceitos mais importantes sobre a abordagem estocástica nos modelos que determinam o risco, bem como apresentar e aplicar o mais famoso método utilizado, o método de Monte Carlo, na determinação do risco.

5.1 APROXIMAÇÃO PROBABILÍSTICA NA PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

Como citado no Capítulo 2, o risco é uma medida da probabilidade e severidade (magnitude) de um resultado indesejado ocorrer, muitas vezes representado por um valor único, geralmente como o valor mais provável esperado. Mas se o risco é uma medida da probabilidade, por que, então, geralmente, adotam-se avaliações determinísticas para o risco à saúde humana?

Voltando à equação genérica (Equação 3.1) para determinação da dose de ingresso para um contaminante, da qual depende diretamente o risco, pode-se observar que, embora simples, ela deve ser alimentada por 5 variáveis diretas e mais cerca de 15 outros parâmetros dos quais depende a concentração do contaminante no meio de contato com o receptor, a sexta variável. É devido à grande quantidade de informações requeridas para a metodologia determinística que os conceitos estocásticos na análise dos dados de entrada nos modelos pouco são aplicados.

No entanto, todas estas variáveis e parâmetros têm sua variabilidade inerente, não podendo, portanto, serem considerados valores pontuais, pois isso influenciaria fortemente o valor da dose de ingresso para cada conjunto de valores pontuais possíveis de serem escolhidos ou amostrados para os parâmetros.

Este é um dos motivos porque surgiu a necessidade de avaliar o risco como resultado de uma série de valores pontuais dos parâmetros igualmente prováveis de ocorrer na natureza, de tal forma que as incertezas incorporadas no risco possam ser medidas, determinando-se com maior precisão o grau de “incerteza” que será assumido nos modelos para um determinado sistema.

O universo das incertezas pode ser dividido, segundo Stirling (1999, 2003) *apud* Andrews (2004), em quatro células diferenciando-se por quão rico ou pobre é o conhecimento sobre: (1) estimação das probabilidades e (2) caracterização das consequências.

Tendo-se bom conhecimento tanto sobre as probabilidades quanto sobre as consequências, os analistas lidam com algum grau de *incerteza estocástica*. Com bom conhecimento das probabilidades, mas pobre entendimento sobre as consequências, um tipo de incerteza estrutural surge em meio à divergência nas interpretações das evidências, chamada *ambiguidade*. Com base em um pobre conhecimento sobre as probabilidades e rico conhecimento sobre as consequências, os analistas lidam com o segundo tipo de incerteza estrutural, chamada simplesmente de *incerteza*. Finalmente, com pobre conhecimento sobre ambos, os analistas enfrentam a *ignorância científica*.

Isto demonstra como é difícil avaliar todos os aspectos referentes às incertezas de um modelo ou conjunto de dados, pois de fato, obter o máximo de informações possíveis sobre todos os parâmetros não é uma tarefa fácil, tampouco barata.

Desta forma, a avaliação de risco probabilística leva em consideração as incertezas intrínsecas e a variabilidade dos parâmetros de entrada nos modelos para o cálculo do risco, tendo como principal objetivo identificar os parâmetros-chave com grande influência nos resultados calculados e, mais importante ainda, quantificar os efeitos da incerteza de tais parâmetros sobre o modelo de saída (Lessmann *et al*, 2005). Adicionalmente, sob este enfoque estocástico, a análise probabilística permite identificar, sob certo nível de confiança, a faixa de valores possíveis e prováveis de um determinado parâmetro de interesse (Droguett e Mosleh, 2008).

Algumas das informações possíveis de serem obtidas quando se trabalha com análise de incertezas são:

- Propagação das incertezas inerentes aos dados e/ou aos modelos: permite que sejam determinados quais são os parâmetros ou fatores que realmente influenciam no valor do resultado final de estimativa por meio de uma análise de sensibilidade;
- Determinação da probabilidade de um risco ocorrer: uma vez que o risco é apresentado sob a forma de uma distribuição de probabilidades, então é possível determinar qual é a probabilidade de qualquer risco entre a faixa de valores correspondentes aos valores simulados ocorrer. Conseqüentemente, é possível determinar com que frequência um valor limite de risco aceitável é excedido ou igualado para se ter uma dimensão do problema (linha vermelha na Figura 5.1);
- Análise espacial e temporal das incertezas: Também é possível realizar análises da variabilidade espacial e/ou temporal de um parâmetro com o intuito de que se possam determinar regiões na área contaminada que necessitam de maior atenção no plano de remediação, bem como os períodos mais críticos de exposição passada, presente e/ou futura.

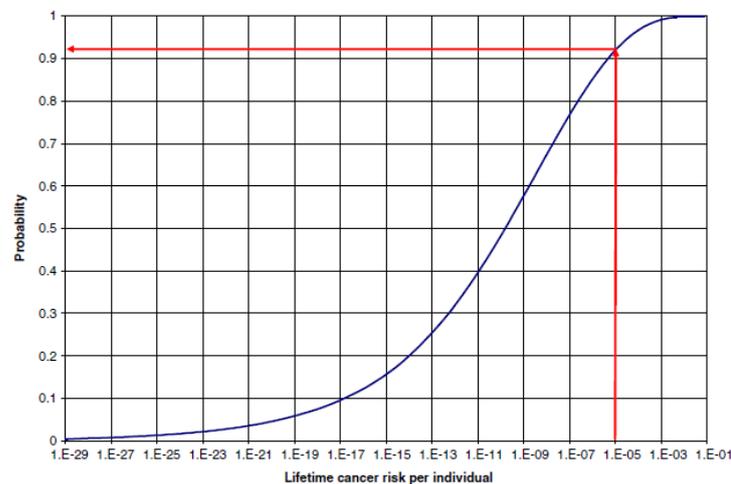


Figura 5.1: Exemplo de distribuição de risco – curva de não excedência (Lemke e Bahrou, 2009)

Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura abordando aspectos probabilísticos de modelos compreendidos em todas as etapas da avaliação de risco, tendo

grande expressão quando os parâmetros considerados são utilizados muitas vezes com várias ordens de magnitude de diferença.

Na avaliação da exposição, Subramaniam *et al.* (2006) compararam valores de fatores de carcinogenicidade (SF) determinados por dois distintos pacotes computacionais probabilísticos e tendo como base bancos de dados sobre curvas de dose-resposta para 60 contaminantes listados no IRIS. Os autores demonstraram que os valores sugeridos pela USEPA são muito similares aos valores obtidos pela análise probabilística deste parâmetro, o qual está diretamente relacionado com o risco de efeitos carcinogênicos à saúde humana. Além disso, a variabilidade existente pouco influenciou o valor final do risco, de tal forma que após este tipo de análise, o analista detém a informação de que este parâmetro pode ser considerado constante, focando-se a atenção em outros que apresentam maior correlação com o risco.

Pesquisas sobre um enfoque estocástico encontram um campo muito vasto de questões a serem respondidas. Heidenreich (2005), analisando mais profundamente a incidência de câncer, avaliou estocasticamente a heterogeneidade entre os indivíduos de uma população com a mesma genética, comportamento, ambiente, etc., mas que, no entanto, apresentam diferentes quantidades de células pré-malignas até seus 40 anos de idade. Os resultados indicaram uma diferença de mais de 100 vezes entre o percentil de 1 e 95 % de ocorrência de casos adicionais de câncer.

Gaylor e Kodell (2000), em um trabalho semelhante ao anterior, determinaram estocasticamente os valores dos fatores de incertezas que podem ser atribuídos no modelo para determinação da dose de referência. Os fatores de incerteza são caracterizados por distribuições log-normais, que quando extraído o logaritmo, obtém-se a soma de fatores de incerteza cujas distribuições passam a ser normais, permitindo que os percentis para o produto destes fatores possam ser determinados.

Ainda com relação à avaliação da dose-resposta, Kodell e Chen (2007) desenvolveram um método probabilístico para determinação da dose de referência (RfD), onde o numerador do modelo (NOAEL) é substituído por uma dose obtida por um modelo farmacocinético/farmacodinâmico e o denominador é substituído por um fator de incerteza unitário. Desta forma, as distribuições de probabilidade do numerador e denominador foram combinadas para produzir uma distribuição empírica humano-equivalente. Trabalho semelhante foi realizado por Baird *et al.* (1996), onde os famosos “*default values*” para as

doses de referência sugeridas pela USEPA são contestados com relação ao grau de incertezas associado.

Com relação às diferentes formas de avaliar as incertezas, Borgonovo (2006) apresenta a descrição de três métodos distintos para quantificar a importância das incertezas nos modelos através de análise de sensibilidade global (GSA): quantificação pela correlação entre os parâmetros de entrada e de saída do modelo (não paramétrico); quantificação utilizando a variância (dependente dos momentos); e quantificação olhando para a distribuição de probabilidades inteira. Os resultados demonstraram que tanto um quanto outro é adequado para identificar parâmetros que não influenciam nos resultados de saída, mas que métodos baseados na variância confirmam que a variância por si só não é suficiente para descrever toda a variabilidade de um parâmetro.

Um trabalho recente, desenvolvido por Bogen *et al.* (2009), apresenta uma compilação literária de como os diversos métodos de avaliação probabilística da exposição têm sido aplicados na caracterização do risco. Os autores descrevem vários métodos analíticos e numéricos, muitos até mesmo pouco conhecidos, para propagação das incertezas de um modelo.

O ramo da avaliação de risco probabilística é muito amplo, incluindo aplicações para diversas vias de contato dos contaminantes com o receptor, tais como inalação, para a qual citam-se os trabalhos de Rood *et al.* (2001) e Arcus-Arth e Blaisdell (2007), sistemas de água potável (Lindhe *et al.*, 2009), contaminação de água subterrânea (Hamed e Bedient, 1997; Avagliano e Parrella, 2009), entre outros.

Independente do método empregado, por trás de muitos dos trabalhos citados anteriormente está sendo aplicado o método estatístico e numérico mais amplamente utilizado para determinação das incertezas de um modelo: o método de Monte Carlo, cuja extensiva aplicação se deve à sua relativa simplicidade.

5.2 MÉTODO DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo (MC) pode ser definido como um método computacional utilizado para gerar distribuições de probabilidades de uma variável dependente de outras variáveis que também são representadas como distribuições probabilísticas (Poulter, 1998). Desta forma, o valor médio provável de uma variável de interesse (abordagem

determinística) é substituído por uma distribuição de valores dentro de uma faixa determinada por um conjunto de dados menor a partir do qual ela foi gerada.

Segundo a USEPA (1997), o objetivo básico do método de MC, num contexto de avaliação de risco à saúde humana, é caracterizar, quantitativamente, as incertezas e variabilidade nas estimativas de exposição ou risco. Adicionalmente, objetiva também identificar fontes-chave de tais incertezas e quantificar a contribuição relativa dessas fontes para a variabilidade total dos resultados do modelo de interesse.

O princípio do método consiste em amostrar aleatoriamente valores das distribuições dos parâmetros de interesse e aplicá-los no modelo que se deseja propagar as incertezas. Isto é feito em geral milhares de vezes, selecionando-se milhares de combinações possíveis (igualmente prováveis de ocorrerem) dos valores dos parâmetros. Com isso, o resultado de saída (neste caso, o risco) é apresentado sob a forma de uma distribuição probabilística que tem tantos valores quanto for o número de simulações ou iterações de MC.

Na sua forma mais simples, o método de Monte Carlo necessita apenas de informações sobre a natureza das distribuições dos parâmetros de interesse e seus atributos característicos (média, desvio-padrão, moda, máximo, mínimo, etc.), resultando numa análise pontual das incertezas. No entanto, como citado anteriormente, também é possível realizar a mesma análise, porém incorporando aspectos como a heterogeneidade espacial de algum parâmetro ou sua variabilidade temporal, o que exige um aparato muito maior de informações adicionais.

O método de Monte Carlo pode ser executado por meio de dois métodos de amostragem aleatória: Amostragem Aleatória Simples (*Simple Random Sampling, SRS*) e Amostragem do Hipercubo Latino (*Latin Hypercube Sampling, LHS*). No primeiro caso (Figura 5.2), um valor aleatório é amostrado de cada distribuição especificada para cada parâmetro, da qual depende o modelo, e um valor de saída é obtido, sendo o processo repetido para um número especificado de simulações de Monte Carlo. No outro método, a distribuição de cada parâmetro é seccionada em faixas de igual probabilidade, sendo que o número de secções se iguala ao número de simulações a serem feitas (Hammonds *et al.*, 1994). De cada secção são amostrados aleatoriamente valores do parâmetro considerado, sem reposição.

Ao contrário, em trabalho mais recente, Bogen *et al.* (2009) dividem os métodos anteriores em método de Monte Carlo e método LHS, sendo que o segundo método (LHS)

aplica-se quando a relação entre os parâmetros de entrada e saída do modelo não é linear ou esta relação não linear não é monótona. Uma versão mais simplificada deste método de amostragem (“*simpler LHS*”) é feita amostrando-se o valor médio de cada secção, ao invés de um valor aleatório.

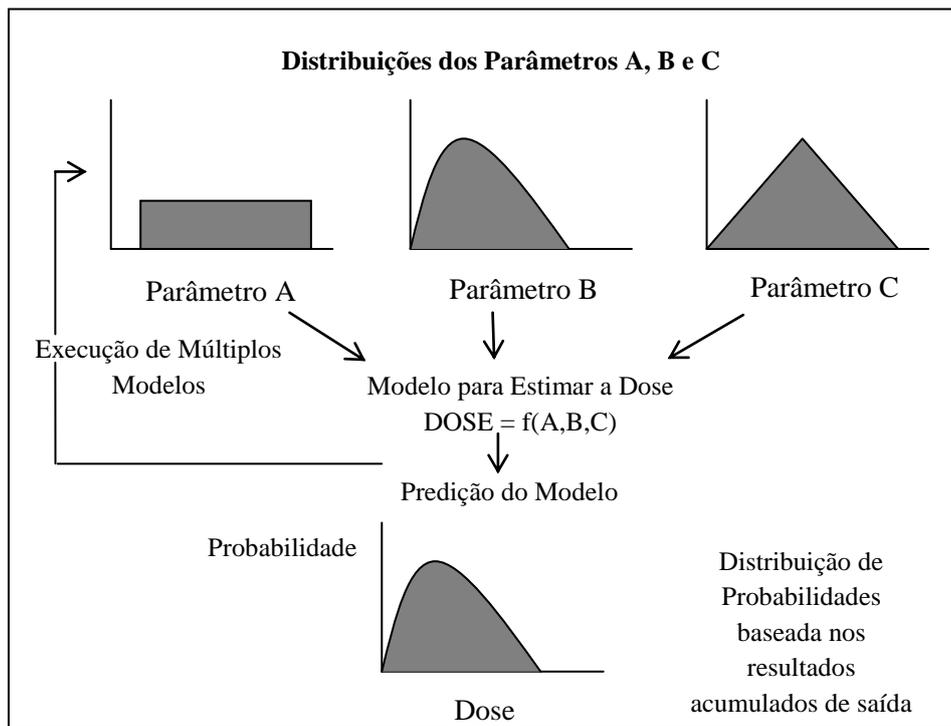


Figura 5.2: Representação esquemática do método de Monte Carlo (Adaptado de Hayse, 2000).

Os autores também acrescentam que em casos em que as relações entrada/saída nos modelos forem não aditivas ou não lineares não monótonas, então o método de Monte Carlo é preterido ao LHS. Nestas situações, métodos chamados “Quasi-Monte Carlo” devem ser empregados, tais como o método de amostragem *Sobol’s LP_τ* e o método “*winding stairs*”, pouco aplicados pela comunidade ambiental.

A abordagem probabilística permite que o analista leve em consideração outras possíveis combinações dos parâmetros de entrada nos modelos, que são igualmente prováveis de ocorrer na natureza, enquanto a abordagem determinística seleciona um único valor dentre todas estas possibilidades. Além disso, Baraldi e Zio (2008) acrescentam que alguns parâmetros podem ser representados por distribuições probabilísticas, enquanto outros são melhor representados por distribuições possibilísticas. Os referidos autores

desenvolveram um método que propaga, conjuntamente, as incertezas probabilísticas e possibilísticas, comparando os resultados com as análises puramente probabilísticas ou possibilísticas.

Kelly e Smith (2009) apresentam um amplo trabalho abordando vários aspectos e aplicações do método de Monte Carlo, incluindo aplicações em avaliação de risco. Eles avaliam como está situada a comunidade científica com relação à implementação computacional dos métodos, incluindo algoritmos computacionais que introduzem a importância dos métodos de amostragem para diferentes problemas.

Trabalhos mais conceituais, abordando a teoria estocástica por detrás do método de Monte Carlo, podem ser citados, tais como Karabulut e Karabulut (2009), Frenkel (2004), Greenland (2001) e Kozumi e Zhang (2005). No trabalho de Rodger e Petch (1999) é apresentado um quadro com a descrição de várias distribuições de probabilidades e como elas são representativas dos fenômenos naturais, incluindo a descrição dos parâmetros que se deve saber para cada uma.

Também é possível considerar, dentro de uma abordagem de propagação de incertezas através do método de Monte Carlo, a correlação existente entre os parâmetros de entrada e saída, uma vez que a correlação entre as variáveis tem profunda influência na variabilidade total (Ades e Lu, 2003).

Outro aspecto muito importante é a gama de informações que podem ser obtidas através de análises de sensibilidade dos modelos. Estas análises permitem determinar quais parâmetros influenciam mais o valor da variável de saída. Como análises probabilísticas exigem uma quantidade de dados muito maior para determinação das distribuições dos parâmetros, é interessante, à priori, saber quais parâmetros podem ser considerados constantes, sem que se esteja agregando mais incertezas significativas com esta decisão.

Exemplos de tais análises podem ser encontrados nos trabalhos de Avagliano e Parrella (2009) e Lemke e Bahrou (2009), que analisaram, através de simulações de Monte Carlo, os modelos para o cálculo do risco para inalação de vapores e ingestão de água subterrânea contaminada, respectivamente.

No primeiro trabalho, os autores demonstraram que parâmetros tais como fração de contaminante inalado, duração da exposição (ET), taxa de ingestão de água por unidade de peso corpóreo (I_w/BW), fração de contaminante ingerida e taxa de inalação por unidade de peso corpóreo (BR/BW) podem ser considerados constantes, pois sua correlação com o risco é menor ou igual a 0,05; enquanto parâmetros tais como constante de decaimento (λ -

0,69), velocidade do fluxo subterrâneo ($v_x = 0,59$) e o fator de carcinogenicidade (SF = 0,31) para o contaminante considerado contribuíam mais fortemente, indicando que análises determinísticas influenciariam significativamente o resultado, dependendo do valor escolhido para tais parâmetros.

Além do método de Monte Carlo, também podem ser encontradas na literatura referências sobre outros métodos de análise de incertezas. Karanti *et al.* (2009) comparam o método das probabilidades limitadas (*p-bounds*) com o método de Monte Carlo. Os resultados são praticamente idênticos, de tal forma que o método de MC converge para o outro quando o número de simulações tende ao infinito.

Enquanto os métodos de MC estão baseados em simulações com número pseudo-aleatórios, promovendo um modo de aproximar a distribuição de uma variável, o método *p-bounds* é baseado em uma aproximação analítica implementada pela discretização, gerando limites na distribuição probabilística de interesse. Desta forma o resultado de *p-bounds* sempre limita os resultados do método de MC. Sua vantagem sobre o método de MC é que em situações nas quais não se tem informações precisas sobre a forma das distribuições dos parâmetros, ainda assim o método é efetivo, além de permitir de forma também efetiva que a variabilidade e incertezas sejam analisadas separadamente.

Van der Voet e Slob (2007) propuseram um método que avalia as incertezas inerentes à avaliação da exposição, integrada à identificação do perigo. Este é um método integrado entre o método de Monte Carlo e o método “*bootstrap*”, ilustrando que avaliações não-paramétricas (reamostragem dos dados) e paramétricas (reamostragem das distribuições estatísticas) das incertezas e variabilidade podem ser incluídas na mesma avaliação probabilística do risco.

Enfim, o método de Monte Carlo abre muitas possibilidades para a análise estocástica dos modelos e propagação das incertezas, além de ter a vantagem de sua fácil implementação computacional. Além disso, os analistas já dispõem, da literatura (ex.: Lemke e Bahrou, 2009), de uma série de informações sobre as distribuições dos parâmetros dos modelos mais comuns em avaliação de risco à saúde humana, evitando a resistência natural existente quando se fala sobre a execução do *Tier 3*, e sendo este o motivo pelo qual o método tradicional de Monte Carlo foi escolhido para este nível da metodologia RBCA no presente trabalho.

5.3 ESTUDO DE CASO

A aplicação de grande parte dos conceitos expostos anteriormente foi feita através de uma análise estocástica da equação do risco para efeitos carcinogênicos, considerando a via de exposição por contato dermal com água superficial contaminada por Benzeno a partir da água subterrânea durante a natação. Esta via foi aqui preferencialmente escolhida devido à presença de pessoas que, durante o verão, se banham no córrego que passa no entorno das dependências da refinaria, correspondendo à **etapa 7** da metodologia RBCA.

Portanto, certamente, esta forma de contato pode ser considerada muito expressiva e será aqui utilizada para demonstrar a metodologia de avaliação probabilística de risco à saúde humana desenvolvida.

A equação que descreve o risco para efeitos carcinogênicos de exposição por contato dermal é dada por (USEPA, 1989):

$$R = \frac{C \times AS \times PC \times ET \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \times SF \quad (5.1)$$

Onde: AS = área da superfície da pele disponível para contato (cm²);

PC = constante químico-específica de permeabilidade dermal (cm/h);

ET = tempo duração do evento (banho) (h/d);

EF = frequência da exposição (d/ano);

ED = duração da exposição (anos);

CF = fator de conversão volumétrico para a água (1 L/1000 cm³);

SF = fator de carcinogenicidade do contaminante para contato dermal (kg.d/mg);

BW = massa corpórea (kg);

AT = tempo médio de avaliação da exposição (dias);

$$C = C(x, y, z, t) = \frac{M_2}{\phi R} f_1(x, t) \cdot F_2(y, t) \cdot F_3(z, t); \quad (5.2)$$

$$f_1(x, t) = \frac{1}{2(\pi D_x t / R)^{1/2}} \exp \{ [-(x - (vt / R))^{1/2} / (4D_x t / R)] - \mu t \}; \quad (5.3)$$

$$F_2(y, t) = \frac{1}{2} \{ \operatorname{erf}[(y + L_2) / (2(D_y t / R)^{1/2})] - \operatorname{erf}[(y - L_2) / (2(D_y t / R)^{1/2})] \}; \quad (5.4)$$

$$F_3(z, t) = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf}[(z + L_3)/(2(D_z t / R)^{1/2})] - \operatorname{erf}[(z - L_3)/(2(D_z t / R)^{1/2})] \right\}. \quad (5.5)$$

Desta forma, a metodologia de propagação das incertezas sobre o modelo da equação foi dividida em duas partes devido à complexidade da equação (5.2), compreendendo as etapas descritas abaixo:

1. Propagação das incertezas sobre o modelo de transporte de contaminantes: Nesta etapa, o modelo descrito no capítulo anterior para transporte de contaminantes passando através de um plano normal ao fluxo (equações 5.2 a 5.5) foi utilizado, sendo que a variável primordial para propagação das incertezas foi a condutividade hidráulica, considerando o meio subterrâneo homogêneo;
2. Propagação das incertezas sobre o modelo de risco à saúde humana para efeitos carcinogênicos: Os resultados obtidos na etapa 1 (distribuição probabilística de C de equilíbrio) são então aplicados na equação 5.1, juntamente com as distribuições dos demais parâmetros desta equação para obtenção da distribuição de probabilidades do risco.

Para determinação da distribuição probabilística da concentração de Benzeno partiu-se das seguintes relações entre outros parâmetros:

$$M_2 = C_o \times q \quad (5.6)$$

$$q = K \cdot i \quad (5.7)$$

$$v = \frac{q}{\phi_e} \quad (5.8)$$

Onde: q = velocidade de Darcy (L/T);

i = gradiente hidráulico (L/L);

K = condutividade hidráulica saturada (L/T);

v = velocidade do fluxo subterrâneo (L/T);

M₂ = massa liberada por unidade de área para o aquífero (M/L².T);

φ_e = porosidade efetiva do aquífero;

C_o = concentração do contaminante em água subterrânea (M/L³).

Assim, para ambas as etapas acima será aplicado o método de Monte Carlo por meio da geração de números aleatórios que representam as distribuições escolhidas para os parâmetros de interesse. Abaixo está apresentado um esquema ilustrativo das etapas 1 e 2.

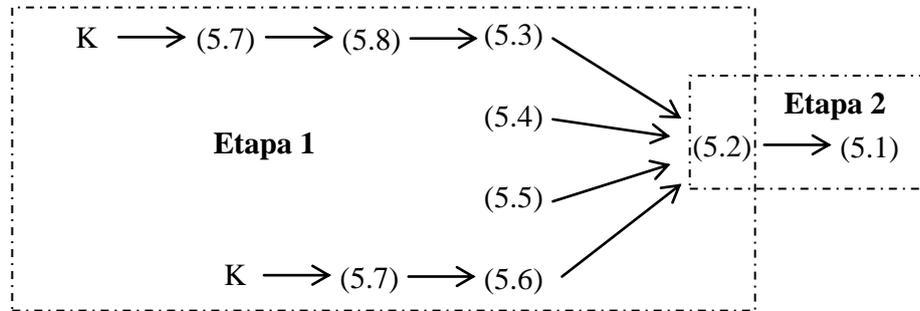


Figura 5.3: Esquema ilustrativo das simulações estocásticas.

5.3.1 Simulação Estocástica da Concentração de Benzeno em Água Subterrânea

É importante ressaltar que embora se esteja lidando com risco de exposição por contato dermal em água superficial, a concentração do contaminante no córrego depende diretamente de sua concentração em água subterrânea, uma vez que existe uma interface entre os dois meios.

A condutividade hidráulica vem a ser o parâmetro hidrogeológico mais importante, pois está diretamente relacionada com outros parâmetros, tais como fluxo em meio saturado e nível do lençol freático, determinando a variabilidade do poder de diluição de uma substância. Por ser tão importante, decidiu-se avaliar as incertezas associadas a este parâmetro, propagando-as para a estimativa do risco através das equações acima.

Este parâmetro contribui fortemente para a grande heterogeneidade existente no meio poroso. Numerosos trabalhos podem ser encontrados na literatura abordando tais aspectos das mais diversas formas (Köhn *et al.*, 2002; Jang e Liu, 2004; Liu *et al.*, 2002; El Idrysy e Smedt, 2007), os quais incorporam métodos geoestatísticos de análise da distribuição espacial de K e demonstram a significância em considerar as incertezas advindas desta descontinuidade na variável.

Os valores amostrados para a condutividade hidráulica estão apresentados na Tabela 5.1, de onde é possível verificar a grande variação na área da refinaria, bem como a

pequena magnitude dos mesmos, indicando a baixa capacidade de movimentação da água subterrânea.

Para verificar se os dados de K ou lnK estão normalmente distribuídos, o teste de aderência de Lilliefors foi aplicado. Este teste é similar ao teste de Kolmogorov-Smirnov. No entanto, ele testa um conjunto de dados apenas para a normalidade, enquanto o outro testa para qualquer distribuição.

Tabela 5.1: Valores de condutividade hidráulica amostrados.

Observações	K (m/dia)	ln(K) (ln(m/dia))	Valores Padronizados de K	Valores Padronizados de lnK
1	0,90207	-0,10306	1,53259	1,31923
2	0,37479	-0,98139	0,10558	0,57132
3	1,37311	0,31707	2,80729	1,67741
4	0,34944	-1,05142	0,03697	0,51166
5	0,46306	-0,76990	0,34447	0,75148
6	0,23545	-1,44626	-0,27153	0,17532
7	0,31777	-1,14643	-0,04874	0,43073
8	0,09753	-2,32760	-0,64479	-0,57450
9	0,46696	-0,76151	0,35502	0,75862
10	0,10391	-2,26423	-0,62752	-0,52147
11	0,12640	-2,06830	-0,56666	-0,35457
12	0,08489	-2,46640	-0,67900	-0,69369
13	0,08392	-2,47789	-0,68162	-0,70347
14	0,01866	-3,98137	-0,85824	-1,98421
15	0,03868	-3,25243	-0,80406	-1,36327

Tabela 5.2: Sumário estatístico de K e de lnK.

Parâmetro Estatístico de K	Valor	Parâmetro Estatístico de ln(K)	Valor
Número de dados	15	Número de dados	15
Média	0,33578	Média	-1,65207
Variância	0,13656	Variância	1,37808
Mínimo	0,01866	Mínimo	-3,98137
Máximo	1,37311	Máximo	0,31707
Mediana	0,23545	Mediana	-1,44626
Quartil superior	0,37479	Quartil superior	-0,98139
Quartil inferior	0,08489	Quartil inferior	-2,46640

Os testes foram realizados na plataforma de programação do MATLAB[®], indicando que não se pode assumir como verdadeira a hipótese de que os dados de K seguem uma

distribuição normal. Por outro lado, para o teste com $\ln K$ é possível aceitar esta hipótese com um nível de significância de 5 %.

Uma inspeção visual destes resultados pode ser realizada por meio dos gráficos abaixo. A linha em vermelho representa uma distribuição de frequências acumuladas normal padrão, a qual foi comparada com a distribuição de frequências acumuladas para os dados padronizados de K . No gráfico em (b) a mesma comparação foi feita para os logaritmos de K . Por estas figuras é possível verificar que os dados de K originais não seguem uma distribuição normal, tampouco uma distribuição normal padrão. Porém, como a forma da distribuição de $\ln K$ se assemelha a uma distribuição normal, pode-se dizer que a distribuição de K se aproxima-se da log-normal.

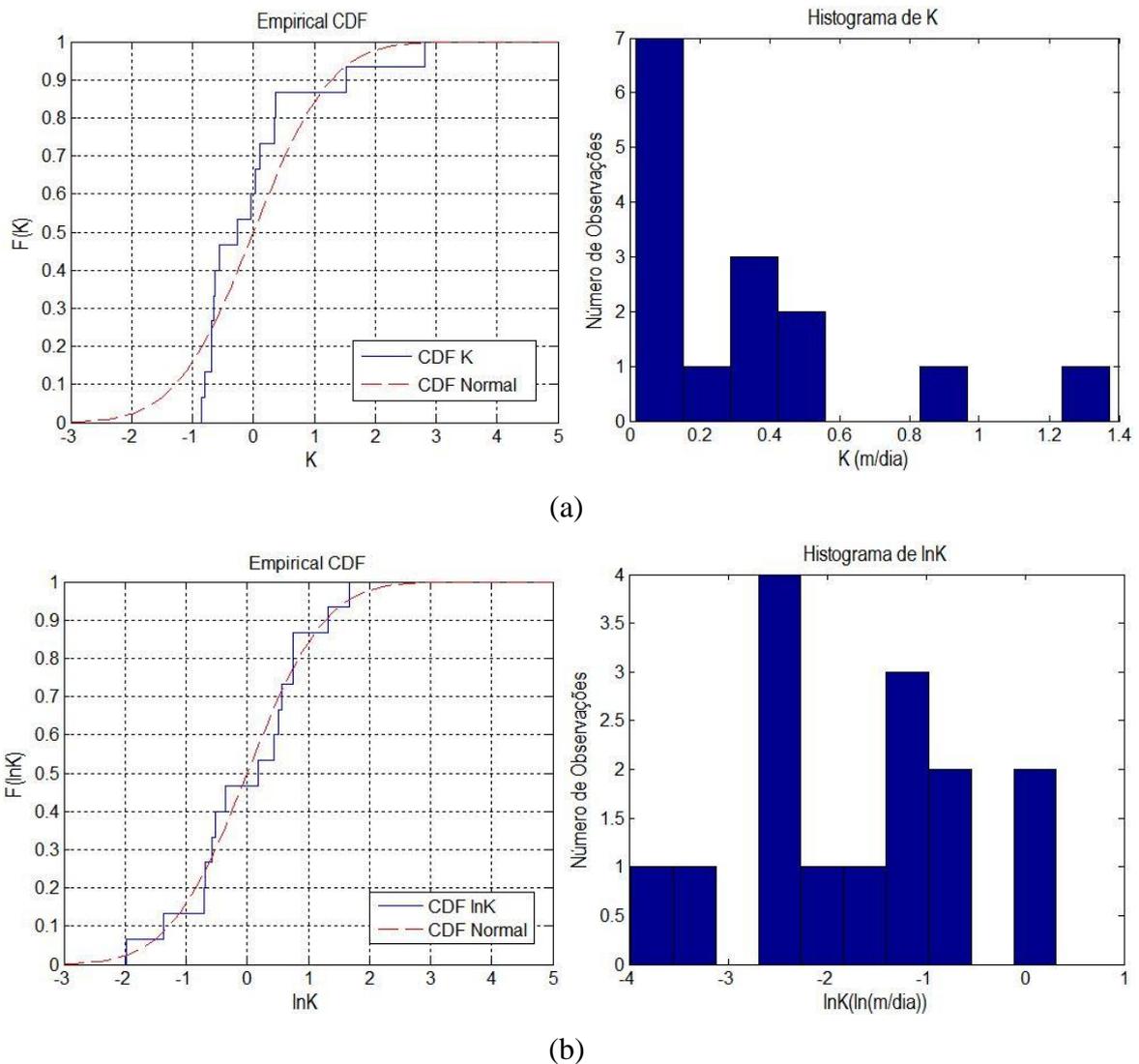


Figura 5.4: Inspeção visual das distribuições de probabilidades acumuladas e dos histogramas de K e de $\ln K$ (para os valores padronizados).

Também é possível verificar os histogramas de frequências para a forma da distribuição. Os histogramas demonstram um comportamento aproximadamente log-normal para os dados originais e um comportamento relativamente normal para $\ln K$. Desta forma, na definição da distribuição de K para a simulação de Monte Carlo, é possível escolher tanto uma distribuição log-normal para os dados originais, quanto uma distribuição normal para o logaritmo de K . Optou-se pelo primeiro caso, pois esta é a distribuição apresentada algumas vezes na literatura (El Idrysy e Smedt, 2007; Abbaspour *et al.*, 1998).

Uma vez identificada a forma da distribuição de K e seus parâmetros (obtidos pelo comando *parmhat = lognfit(data)* do MATLAB, que ajusta um conjunto de dados para uma distribuição log-normal), estas informações foram inseridas no programa SEC (Simulações Estocástica da Concentração) desenvolvido em linguagem do MATLAB[®] especificamente para este estudo de caso, para o qual foram utilizados os mesmo dados para simulação da concentração do Benzeno no Capítulo 4, considerando $C_0 = 0,0019$ mg/L, $t = 70$ anos (tempo em que se atinge o estado de equilíbrio) e que K agora assume uma distribuição de valores aleatórias seguindo um comportamento log-normal.

Foram realizadas 5.000 simulações de Monte Carlo, respeitando o número mínimo de 1.000 simulações sugerido para que o método convirja para resultados mais confiáveis. As simulações sobre K implicam, igualmente, na geração de 5.000 valores aleatórios de q , v e C .

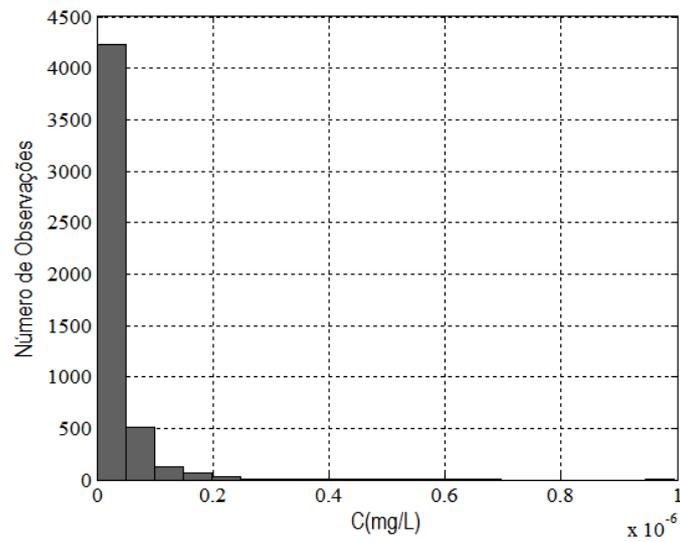
Na Figura 5.5 está apresentado o histograma de frequências dos 5.000 valores de C de equilíbrio (mg/L) obtidos, por meio do qual é possível observar um comportamento aproximadamente log-normal para os dados. Também está representado nesta figura o histograma de frequências dos 5.000 valores aleatórios de K que geraram os valores de C , o qual demonstra que tais valores de K seguem uma distribuição log-normal, como desejado.

No entanto, a fim de que se obtivesse o melhor ajuste, foram testadas (ajustadas) várias distribuições para C através da ferramenta *dfittool* do MATLAB[®]. Esta informação é indispensável, pois necessita-se saber a forma e os parâmetros da distribuição de C para que esta alimente a etapa 2 da metodologia.

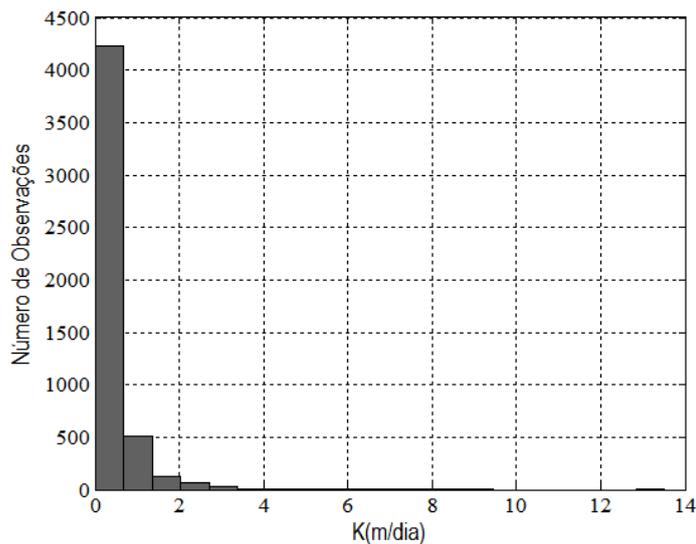
Na Figura 5.6 estão apresentadas as funções de probabilidades acumuladas mais representativas, a partir das quais se pode verificar a qualidade do ajuste. A análise destes gráficos indica um ajuste praticamente perfeito para as distribuições log-normal e log-

logística. Escolheu-se a primeira, pois esta já foi citada por Lemke e Bahrou (2009) para caracterizar C; tendo como parâmetros: $\mu_{\ln K} = -18,0316$ (mg/L) e $\sigma_{\ln K} = 1,1818$ (mg/L).

Para comparar a confiabilidade do programa elaborado (SEC), um valor aleatório de K ($K = 0.7746$ m/d, então $q = 0.0186$ m/d e $v = 0.0978$ m/d, $C = 5,70E-08$ mg/L, $t = 25.550$ dias) foi escolhido e aplicado no programa apresentado no capítulo anterior, a fim de verificar possíveis erros. Os resultados indicaram que a solução determinística pertence à série de dados de C obtida pela simulação estocástica, validando o modelo (Figura 5.7).



(a)



(b)

Figura 5.5: Histograma das 5.000 simulações de C de equilíbrio em (a) e dos 5.000 valores aleatórios de K em (b).

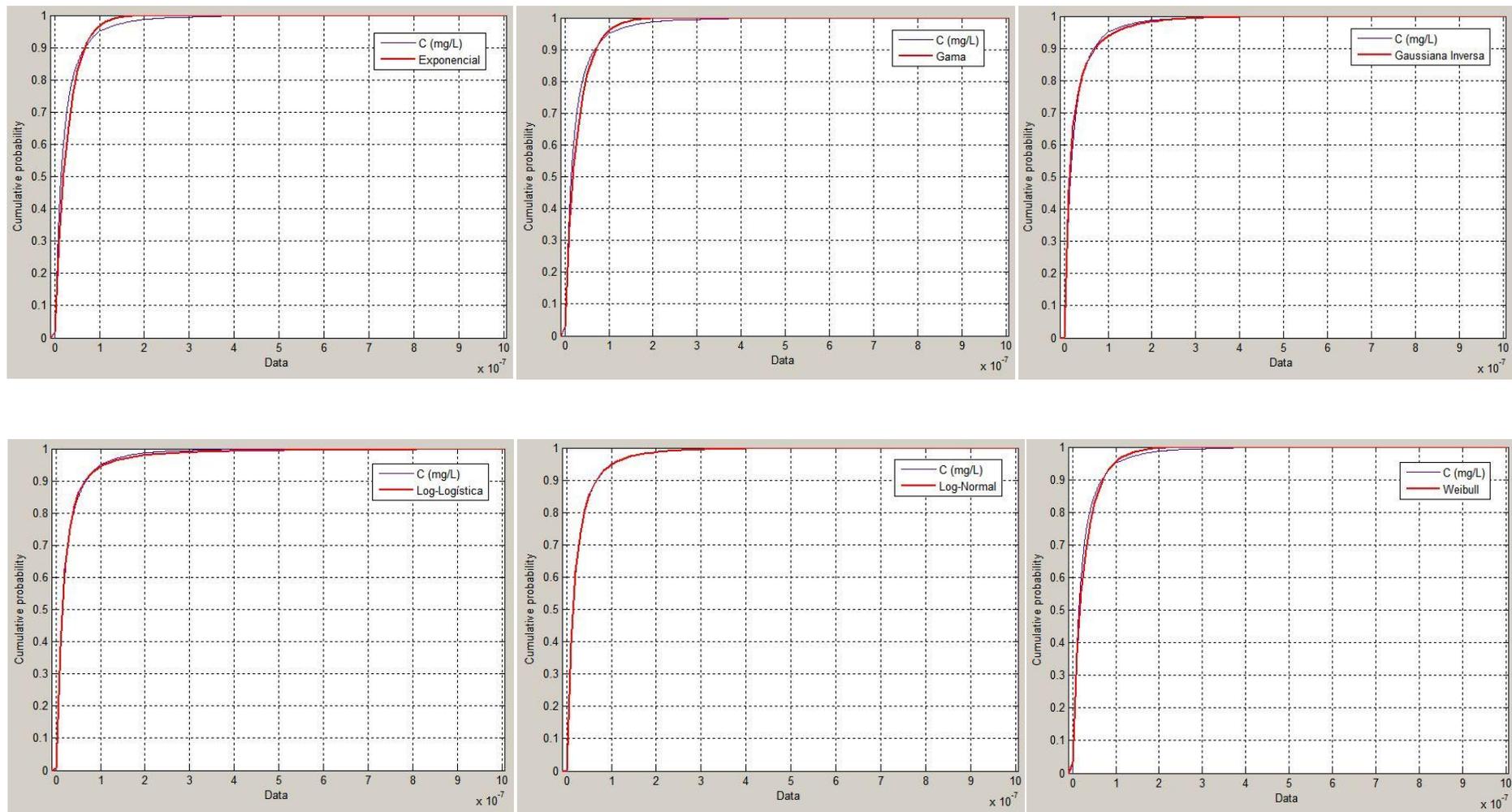


Figura 5.6: Funções de probabilidades acumuladas para as possíveis distribuições de C de equilíbrio.

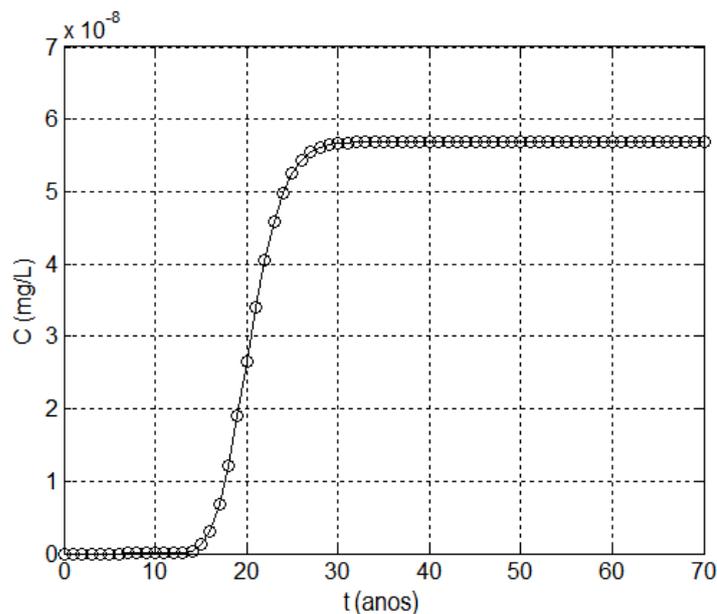
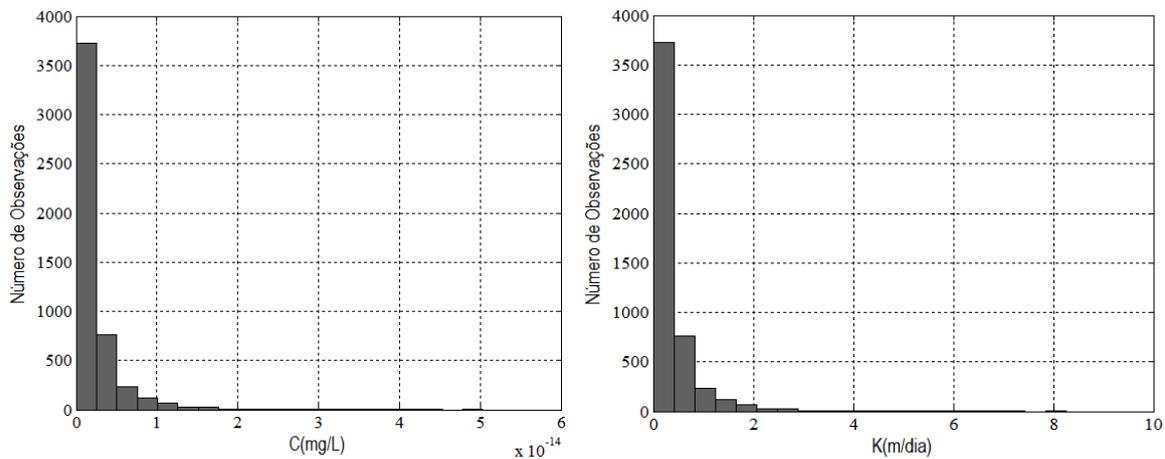


Figura 5.7: Verificação da validade dos modelos determinístico e estocástico.

5.3.2 Peculiaridades do Modelo Estocástico de C de Equilíbrio

Durante a análise dos resultados obtidos pela simulação estocástica da concentração de Benzeno em água subterrânea (200 m da fonte), um fato importante pôde ser observado. Cada vez que o programa SEC era rodado, diferentes ordens de magnitudes eram obtidas para os valores de C , no entanto, igualmente prováveis de ocorrerem. Um melhor entendimento pode ser obtido através da observação dos histogramas de C e K abaixo, onde cada um representa 5.000 simulações diferentes, igualmente prováveis.



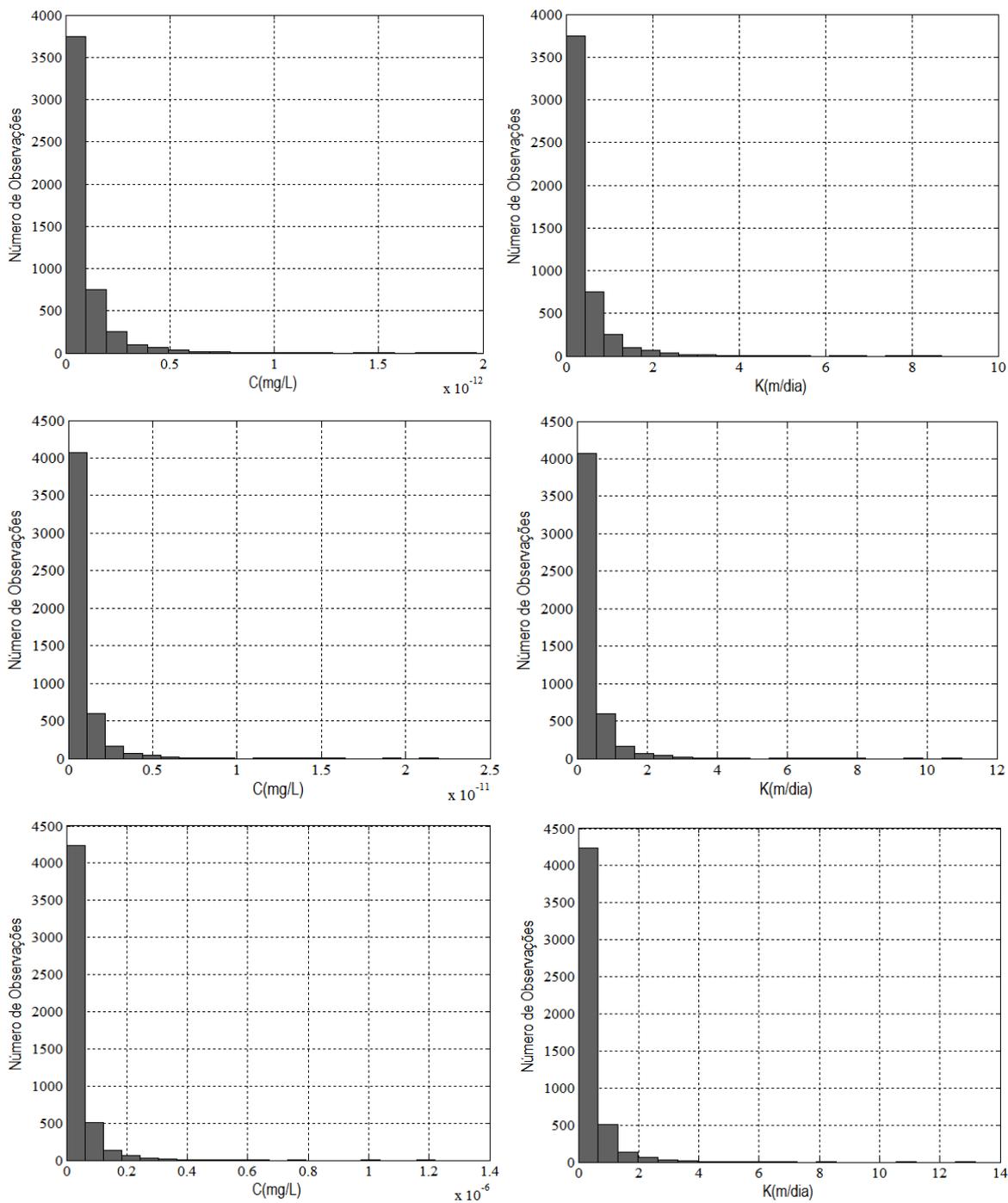


Figura 5.8: Variabilidade nos resultados da simulação estocástica de C.

Os gráficos da esquerda referem-se às diferentes simulações de C, e os da direita aos valores de K aleatórios que, quando aplicados no modelo de transporte, resultaram nos gráficos de C imediatamente à esquerda. Facilmente é possível verificar que quanto maior o valor de K aleatório gerado pelo programa (representados na cauda da distribuição log-normal), maiores serão os valores de C. Este fato representou, para este caso em que foram

realizadas 4 simulações de 5.000 iterações cada para testar tal hipótese, uma diferença de 8 ordens de grandeza para os maiores valores de C . Observe que os maiores valores de K , representados por pequenas barras no fim da cauda da distribuição, vão crescendo enquanto C aumenta de ordem de $1E-14$ para $1E-06$. As ordens de grandeza nos gráficos referem-se, principalmente aos maiores valores das variáveis, sendo que ordens menores são observadas nas barras mais próximas da origem.

Alguns destes resultados se situam dentro da faixa de ocorrência de risco, o que poderia ter sérias consequências caso alguma das simulações na ordem de $1E-06$ fosse escolhida, pois em uma simulação poderia indicar risco, em outra não.

Isto não significa, entretanto, que o programa ou o método aplicado esteja incorreto, mas pode ser justificado pela complexidade do modelo de transporte (equação 5.1), onde aparece um termo com função exponencial dependente de v , a velocidade de percolação. Funções exponenciais são extremamente sensíveis aos valores do argumento. Logo, para uma pequena variação no argumento pode-se observar uma grande variação na imagem da função. Este fato explica porque cada simulação resultou em ordens diferentes de magnitude de C , pois estava associada a diferentes valores aleatórios gerados para K .

Tal inconveniente poderia ter sido evitado se tivessem sido estipulados valores máximos que K pode assumir nas simulações, ficando como sugestão para trabalhos posteriores.

No entanto, todas as simulações são igualmente prováveis de ocorrer e podem ser adotadas, uma vez que K , em todas elas, respeita a forma e os parâmetros da distribuição atribuídos. Para que os resultados sejam mais confiáveis, é indispensável que os valores de K amostrados sejam representativos da área, e em maior número possível. No presente estudo de caso, apenas 15 valores foram utilizados para determinar a distribuição de K .

5.3.3 Simulação Estocástica do Risco à Saúde Humana

O item anterior descreveu uma etapa importante e necessária para a propagação das incertezas na predição do risco, cujo principal objetivo era a determinação da forma e dos parâmetros da distribuição de probabilidades da concentração de Benzeno em água subterrânea.

Desta forma, dada a equação 5.1 e as informações descritas na Tabela 5.3 para as variáveis de entrada do modelo, foram realizadas 65.000 iterações para a simulação estocástica do risco. Para tanto, o programa *Simulación 4.0* (Varela, 2003) foi utilizado, o qual gera N combinações possíveis das variáveis de entrada obtidas a partir das distribuições probabilísticas a elas atribuídas.

Embora não tenha sido considerado no presente estudo de caso, no referido programa também é possível abordar as correlações existentes entre qualquer uma das variáveis. Este fato é muito importante, pois a simulações para uma determinada variável serão realizadas segundo a correlação existente com outras variáveis, afetando a estimativa do risco.

Tabela 5.3: Parâmetros e distribuições das variáveis para a simulação de Monte Carlo do risco à saúde humana por contato dermal com água superficial.

Parâmetro	Descrição	Unidades	Tipo de Distribuição
C	Concentração de Benzeno	mg/L	Log-normal ^a ; $\mu = -18,0316$ e $\sigma = 1,1818$
EF	Frequência de exposição	dias/ano	Triangular ^b ; 100/300/365
ED	Duração da exposição	anos	Triangular ^b ; 1/10/70
BW	Massa corpórea	kg	Normal ^b ; $\mu = 71$ e $\sigma = 15,9$
AT	Tempo de exposição média	dias	Triangular ^b ; 30/80/90
SF_d	Fator de carcinogenicidade	kg.dia/mg	Constante ^c ; 0,0299
PC	Permeabilidade da pele	m/hora	Uniforme ^b ; mín = 0,004, máx = 0,01
AS	Área da superfície da pele	m ²	Constante ^c ; 2,3
CF	Fator de conversão	L/m ³	Constante ^b ; 1000
ET	Tempo do evento (banho)	horas	Uniforme ^d ; mín = 1, máx = 4

^a Simulada e ajustada no item 5.3.2;

^b Lemke e Bahrou (2009);

^c sugeridos no *Software RBCA Tool Kit for Chemical Releases*, Versão 1.3a;

^d Suposto.

O sumário estatístico para as variáveis descritas acima mais o risco simulado estão apresentados na Tabela 5.4, de onde é possível verificar que a incerteza sobre o valor real do risco varia em 6 ordens de magnitude para a simulação estocástica realizada. Obviamente que em 100 % das simulações o risco limite aceitável de 1,0E-06 não foi excedido devido a fatores já mencionados no capítulo anterior sobre a baixa concentração do contaminante em água subterrânea aliado aos baixos valores de condutividade hidráulica.

Isto, no entanto, não significa que os resultados não sejam satisfatórios. Ao contrário, eles estão comprovando que quando é simulada uma grande quantidade de

valores igualmente prováveis de ocorrerem para as variáveis do modelo, então o risco varia significativamente devido à variação destas variáveis.

Este argumento poderia ser melhor compreendido caso o risco limite aceitável pertencesse à faixa de valores simulados, indicando qual a probabilidade dele ser excedido, informação esta que seria de extrema importância para o desenvolvimento de um plano de remediação. Na Figura 5.9 está apresentado o histograma de frequências e de frequências acumuladas para as simulações do risco, de onde se pode constatar que quase 100 % das simulações são menores do que 3,00E-09.

Tabela 5.4: Sumário estatístico para as variáveis do modelo do risco correspondente às 65.000 simulações.

Parâmetro	Máximo	Mínimo	Média	Variância
RISCO	2,86E-08	9,16E-14	1,59E-10	1,74E-19
AT	89,88	30,18	66,70	171,83
BW	138,10	3,83	71,03	254,28
C	1,89E-06	7,94E-11	2,96E-08	2,49E-15
ED	69,95	1,10	26,93	234,21
EF	364,59	100,81	255,02	3183,60
ET	3,99	1,00	2,50	0,76
PC	9,99E-03	4,00E-03	7,02E-03	2,99E-06

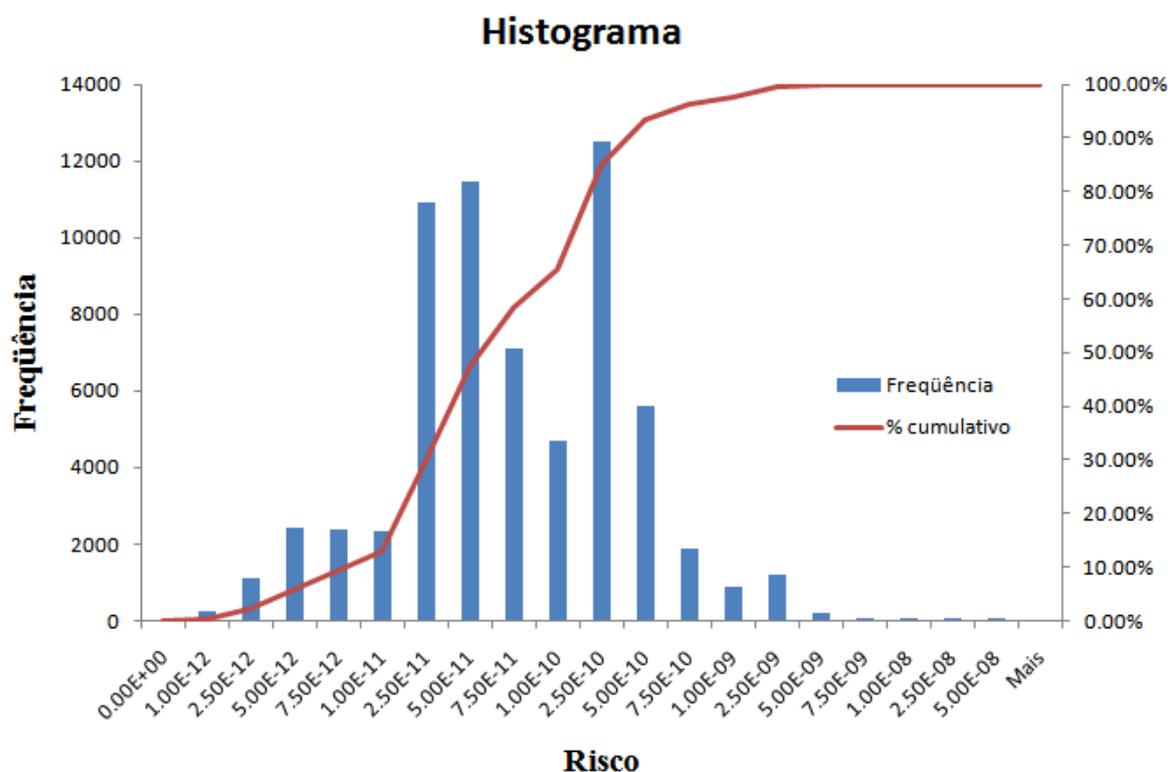


Figura 5.9: Histograma de frequências e de frequências acumuladas do risco.

É possível verificar na Figura 5.9 a distribuição dos valores de risco à saúde humana simulados, fornecendo como resultado que em 100 % dos casos o risco limite aceitável ($1E-06$) não é excedido. Abaixo está apresentado o gráfico das correlações existentes entre as variáveis analisadas com o risco simulado.

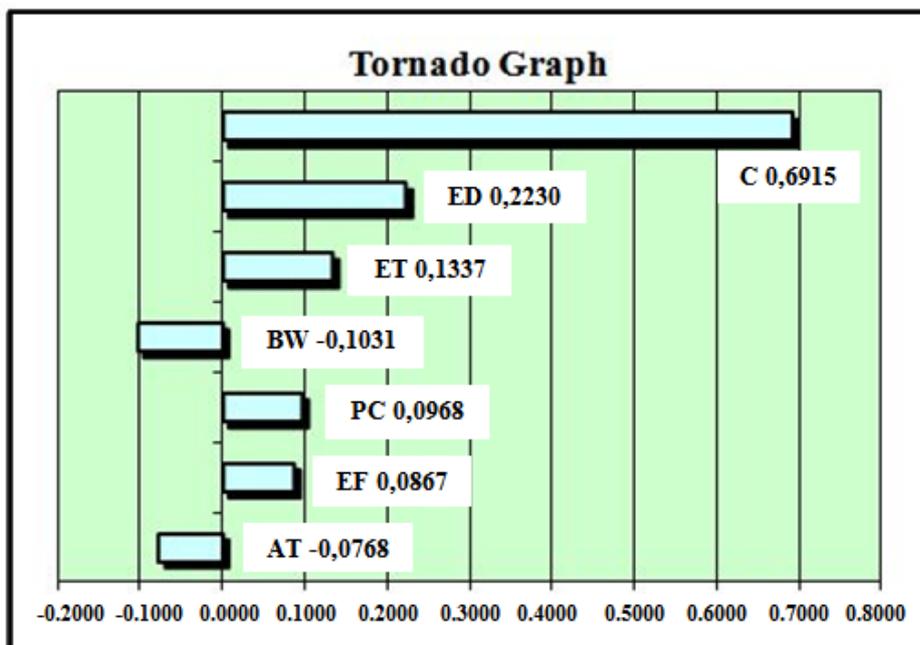


Figura 5.10: Gráfico tornado de correlação entre as variáveis de entrada e o risco.

No gráfico acima, variáveis com baixo coeficiente de correlação podem ser consideradas independentes ou constantes em uma próxima simulação estocástica para o modelo do risco para contato dermal com água superficial durante a natação, pois interferem muito pouco no seu valor (ex.: AT, EF, PC e BW), revelando a importância de uma análise de sensibilidade das variáveis do modelo.

A medida das incertezas sobre o modelo do risco pode ser obtida por meio da análise dos percentis de 5 a 95 %. Neste caso o risco variou de $4,45E-12$ a $6,02E-10$, indicando que o valor verdadeiro para o risco está situado entre esta faixa de valores com uma diferença de duas ordens de grandeza. Variação significativa, caso o risco fosse próximo de um valor limite aceitável.

Como comparação final dos resultados estocásticos, o risco determinístico calculado no Capítulo 4, Tabela 4.6, para a via de exposição por contato dermal com água superficial foi comparado com a distribuição dos riscos obtidos aqui (risco correspondente a $C(200\text{ m}, 0, 0, 70\text{ anos}) = 8,0743E-16\text{ mg/L}$, $K = 0,0507\text{ m/d}$, $AS = 23.000\text{ cm}^2$, $BW = 70$

Kg, AT = 70 anos, PC = 0,3 m/h, ET = 3 h, EF = 12 d/ano, SF = 0,0299 e CF = 1 L/1000cm³). O risco determinístico de R = 9,76E-20, quando comparado com o resultado estocástico, indica a possibilidade de uma subestimativa do valor verdadeiro, uma vez que 100 % das simulações aleatória são maiores que este valor.

No entanto, deve-se lembrar aqui que as simulações estocásticas são resultantes da escolha do conjunto de 5.000 simulações de maior ordem de grandeza (10⁻⁰⁶) e que caso tivesse sido escolhida a simulação correspondente, por exemplo, à ordem de grandeza de 10⁻¹⁴, então, o risco determinístico possivelmente estaria superestimando o risco estocástico.

Como comparação, a Figura 5.11 apresenta o resultado da simulação do risco considerando os 5.000 valores de C com ordem de magnitude de 10⁻¹⁴, através da qual percebe-se que os riscos simulados aproximam-se mais do risco determinístico na ordem de 10⁻²⁰, o qual, por sua vez, continua gerando subestimativas quando comparado com o risco estocástico.

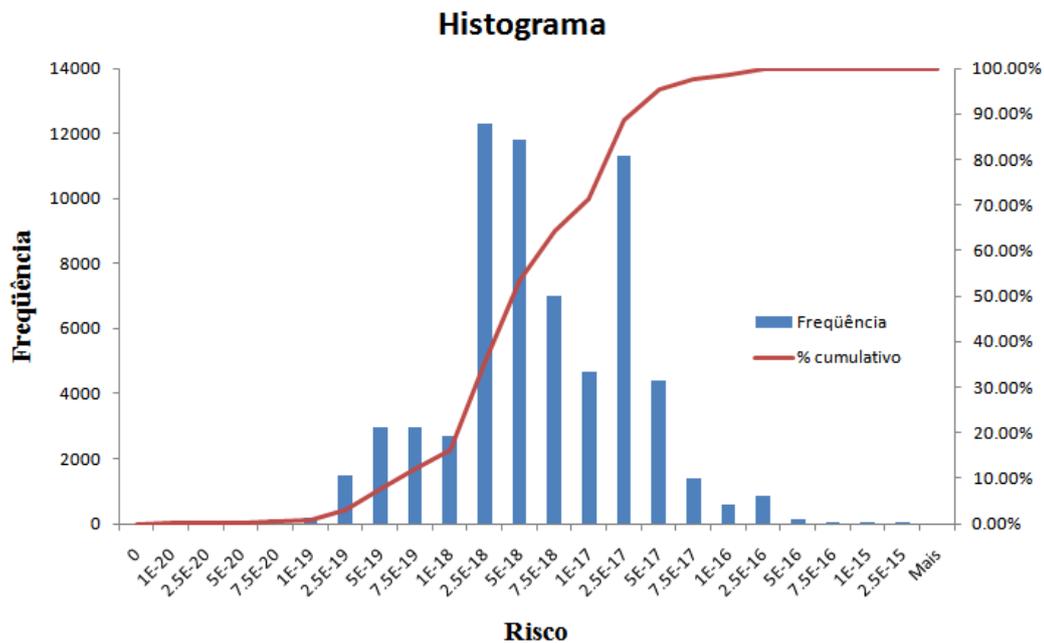


Figura 5.11: Riscos resultantes para simulação considerando a menor ordem de magnitude de C de equilíbrio simulado (10⁻¹⁴).

Desta forma, pode-se concluir que nem mesmo para as situações de máxima exposição, isto é, concentração de estado de equilíbrio e a escolha de uma distribuição com

concentrações maiores, não foram detectados riscos de efeitos carcinogênicos pelo Benzeno pela via de exposição por contato dermal com água superficial durante a natação.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA O CAPÍTULO 5

É importante ressaltar que nos resultados apresentados acima, o enfoque maior deve ser dado ao comportamento dos valores de risco diante de uma simulação estocástica do modelo de estimação.

Uma conclusão importante pôde ser observada durante a simulação estocástica da concentração de Benzeno, pois o espaço amostral para geração dos valores aleatórios de K indicaram a existência de vários conjuntos de valores igualmente prováveis de serem amostrados a partir dos quais as distribuições da concentração variavam em várias ordens de magnitude.

A ocorrência de sub ou super-estimativas no valor do risco dependem exclusivamente do conjunto de dados utilizados na determinação da distribuição da concentração do contaminante, lembrando da importância de que esta simulação estabeleça valores limites para as variáveis que se estão propagando as incertezas.

Uma última e talvez mais importante conclusão que pode ser extraída dos resultados é que a hipótese de trabalho foi confirmada. Desta forma, a análise de sensibilidade indicou uma correlação muito grande do risco com a variável C , a qual, por sua vez, foi modelada pela simulação estocástica da condutividade hidráulica. Logo, pode-se concluir que a condutividade hidráulica afeta a estimativa do risco, para o qual a análise estocástica revelou uma diferença de seis ordens de magnitude entre o valor mínimo e o máximo simulado e duas ordens de magnitude para o valor real do risco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

ADES, A. E.; LU, G. Correlations Between Parameters in Risk Models: Estimation and Propagation of Uncertainty by Markov Chain Monte Carlo. *Risk Analysis*. v. 23, n. 6, p. 1165-1172, 2003.

- ANDREWS, C. J.; HASSENZAHL, D. M.; JOHNSON, B. Accommodating Uncertainty in Comparative Risk. *Risk Analysis*. v. 24, n. 5, p. 1323-1335, 2004.
- ARCUS-ARTH, A.; BLAISDELL, R. Statistical Distributions of Daily Breathing Rates for Narrow Age Groups of Infants and Children. *Risk Analysis*. v. 27, n. 1, p. 97-110, 2007.
- AVAGLIANO, S.; PARELLA, L. Managing Uncertainty in Risk-Based Corrective Action Design: Global Sensitivity Analysis of Contaminant Fate and Exposure Models Used in the Dose Assessment. *Environmental Modeling & Assessment*. v. 14, p. 47-57, 2009.
- BAIRD, S. J. S.; COHEN, J. T.; GRAHAM, J. D.; SHLYAKHTER, A. I.; EVANS, J. S. Noncancer Risk Assessment: A Probabilistic Alternative to Current Practice. *Human and Ecological Risk Assessment*. v. 2, n. 1, p. 79-102, 1996.
- BARALDI, P.; ZIO, E. A Combined Monte Carlo and Possibilistic Approach to Uncertainty Propagation in Event Tree Analysis. *Risk Analysis*. v. 28, n. 5, p. 1309-1325, 2008.
- BOGEN, K. T.; CULLEN, A. C.; FREY, H. C.; PRICE, P. S. Probabilistic Exposure Analysis for Chemical Risk Characterization. *Toxicological Sciences*. v. 109, n. 1, p. 4-17, 2009.
- BORGONOVO, E. Measuring Uncertainty Importance: Investigation and Comparison of Alternative Approaches. *Risk Analysis*. v. 26, n. 5, p. 1349-1361, 2006.
- DROGUETT, E. L.; MOSLEH, A. Bayesian Methodology for Model Uncertainty Using Model Performance Data. *Risk Analysis*. v. 28, n. 5, p. 1457-1476, 2008.
- EL IDRYSY, E. H.; SMEDT, F. A comparative study of hydraulic conductivity estimations using geostatistics. *Hydrogeology Journal*. v. 15, p. 459-470, 2007.
- FRENKEL, D. Introduction to Monte Carlo Methods. *NIC Series*. v. 23, p. 29-60, 2004.
- GAYLOR, D. W.; KODELL, R. L. Percentiles of the Product of Uncertainty Factors of Establishing Probabilistic Reference Dose. *Risk Analysis*. v. 20, n.2, p. 245-250, 2000.
- GREENLAND, S. Sensitivity analysis, Monte Carlo Risk Analysis, and Bayesian Uncertainty Assessment. *Risk Analysis*. v. 21, n. 4, p. 579-583, 2001.
- HAMED, M. M.; BEDIENT, P. B. On the Performance of Computational Methods for the Assessment of Risk from Ground-Water Contamination. *Ground Water*. v. 35, n. 4, p. 638-646, 1997.

- HAMMONDS, J. S.; HOFFMAN, F. O.; BARTELL, S. M. An Introductory Guide to Uncertainty Analysis in Environmental and Health Risk Assessment. Oak Ridge, Tennessee, 1994.
- HAYSE, J. W. Using Monte Carlo Analysis in Ecological Risk Assessments. Argonne National Laboratory: DuPage Conty, 2000.
- HEIDENREICH, W. F. Heterogeneity of Cancer Risk Due to Stochastic Effects. *Risk Analysis*. v. 25, n. 6, p. 1589-1594, 2005.
- JANG, C. S.; LIU, C. W. Geoostatistical analysis and conditional simulation for estimating the spatial variability of hydraulic conductivity in the Choushui River alluvial fan, Taiwan. *Hydrological Processes*. v. 18, p. 1333-1350, 2004.
- KARABULUT, H.; KARABULUT, H. A. Stochastic theory of direct simulation Monte Carlo method. *Theoretical Chemistry Accounts*. v. 122, p. 227-243, 2009.
- KARANKI, D. R.; KUSHWAHA, H. S.; VERMA, A. K.; AJIT, S. Uncertainty Analysis Based on Probability Bounds (P-Box) Approach in Probabilistic Safety Assessment. *Risk Analysis*. v. 29, n. 5, p. 662-675, 2009.
- KELLY, D. L.; SMITH, C. L. Bayesian inference in probabilistic risk assessment – The current state of the art. *Reliability Engineering and System Safety*. v. 94, p. 628-643, 2009.
- KODELL, R. L.; CHEN, J. J. On the Use of Hierarchical Probabilistic Models for Characterizing and Managing Uncertainty in Risk/Safety Assessment. *Risk Analysis*. v. 27, n. 2, p. 433-437, 2007.
- KOZUMI, H.; ZHANG, X. Bayesian and Non-Bayesian Analysis of Gamma Stochastic Frontier Models by Markov Chain Monte Carlo Methods. *Computational Statistics*. v. 20, p. 575-593, 2005.
- KÖHN, J.; KRUSE, E. E.; SANTOS, J. E. Hydrogeologic Behavior of an alluvial Aquifer, Salta Province, Argentina: Simulations of Hydraulic Conductivity Field, Groundwater Flow, and Chloride Migration. *Natural Resources Research*. v. 11, n. 3, p. 157-166, 2002.
- LEMKE, L. D.; BAHROU, A. S. Partitioned multiobjective risk modeling of carcinogenic compounds in groundwater. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*. v. 23, p. 27-39, 2009.

- LESSMANN, K.; BEYER, A.; KLASMEIER, J.; MATTHIES, M. Influence of Distributional Shape of Substance Parameters on Exposure Model Output. *Risk Analysis*. v. 25, n. 5, p. 1137-1145, 2005.
- LINDHE, A.; ROSÉN, L.; NORBERG, T.; BERGSTEDT, O. Fault tree analysis for integrated and probabilistic risk analysis of drinking water systems. *Water Research*. v. 43, p. 1641-1653, 2009.
- LIU, C. W.; JANG, C. S.; CHEN, S. C. Three-dimensional spatial variability of hydraulic conductivity in the Choushui River alluvial fan, Taiwan. *Environmental Geology*. v. 43, p. 48-56, 2002.
- POULTER, S. R. Monte Carlo Simulation in Environmental Risk Assessment – Science, Policy and Legal Issues. *Risk: Health, Safety & Environment*. vol. 7, pp. 7-26, 1998.
- RODGER, C.; PETCH, J. Uncertainty & Risk Analysis: A practical guide from Business Dynamics. PrincewaterhouseCoopers, MCS, p. 50, 1999.
- ROOD, A. S.; McGAVRAN, P. D.; AANENSON, J. W.; TILL, J. E. Stochastic Estimates of Exposure and Cancer Risk from Carbon Tetrachloride Released to the Air from the Rocky Flats Plant. *Risk Analysis*. v. 21, n. 4, p. 675-695, 2001.
- STIRLING, A. *On Science and Precaution in the Management of Technological Risk*. Artigo preparado para a Comissão Europeia em Direção à Unidade de Estudos (Brighton, UK: University of Sussex, Science Policy Research Unit), 1999.
- STIRLING, A. Risk, uncertainty and precaution: Some instrumental implications from the social sciences. In: F. Berkhout, M. Leah, & I. Scoones (Eds.), *Negotiating Change*. Aldershot: Edward Elgar, 2003.
- SUBRAMANIAM, R. P.; WHITE, P.; COGLIANO, V. J. Comparison of Cancer Slope Factors Using Different Statistical Approaches. *Risk Analysis*. v. 26, n. 3, p. 825-830, 2006.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Parte A). USEPA, 1989.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Guiding Principles for Monte Carlo Analysis, EPA/630/R-97/001. USEPA, 1997.
- van der VOET, H.; SLOB, W. Integration of Probabilistic Exposure Assessment and Probabilistic Hazard Characterization. *Risk Analysis*, v. 27, n. 2, p. 351-371, 2007.
- VARELA, J. R. Simulación 4.0. Universidade del CEMA: Buenos Aires, 2003.

6. CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Ao longo do presente trabalho foram abordados muitos aspectos referentes à avaliação de risco à saúde humana, seja sob o enfoque determinístico, seja sob o enfoque estocástico, sendo que cada capítulo apresentou a metodologia específica para cada nível ou *tier* da metodologia RBCA.

Os resultados determinísticos para as etapas dos níveis 1 e 2 condenam o uso de água subterrânea para qualquer fim, independente se são considerados receptores sobre a fonte ou fora dela. No entanto, estes resultados devem ser analisados mais profundamente, devido ao fato de que alguns contaminantes representam risco insignificante à saúde humana. Tal risco pode ser mostrar expressivo e relevante se uma análise estocástica dos modelos correspondentes, principalmente ao *tier* 1, for implementada, revelando as incertezas que se tem sobre o resultado determinístico obtido e apresentado no Capítulo 3.

Apenas uma parte da análise estocástica para os modelos apresentados no Capítulo 4 foi realizada, uma vez que o *tier* 3 foi implementado somente para a via de exposição mais representativa. Desta forma, outras vias de exposição também podem ser analisadas com relação às suas incertezas.

Os modelos apresentados para modelagem de transporte de contaminantes em água subterrânea se mostraram estáveis mesmo para altos valores da variável tempo, fato este que não foi observado no modelo de Park e Zhan (2002) utilizado para comparação, o qual revelou instabilidade na solução para estas faixas de tempo. Além disto, quando comparado com o modelo de Domenico (1987) revelou soluções praticamente idênticas.

Os riscos obtidos pelo prisma não foram significativamente diferentes daqueles obtidos pela simulação através do plano vertical, embora tenham sido maiores. Isto não implica, no entanto, que o prisma seja a escolha mais adequada para este caso, uma vez que apenas as considerações de não-degradação e retardo nulo foram assumidas.

De fato, a suposição de não degradação do contaminante em termos de avaliação de risco à saúde humana não implica em consequências muito graves uma vez que representa uma situação de exposição mais intensa, interessante para que se possa garantir a existência ou inexistência de um risco.

Como ampliação dos resultados aqui obtidos, sugere-se que outras variáveis, como a porosidade, por exemplo, sejam testadas com relação às suas influências sobre o comportamento do transporte de contaminantes segundo as soluções analíticas

apresentadas, uma vez que qualquer alteração nas simulações podem ter sérias implicações sobre a estimativa do risco.

A simulação estocástica realizada por meio do método de Monte Carlo expôs as incertezas propagadas das variáveis do modelo para o risco, revelando uma diferença de duas ordens de magnitude nas estimativas do mesmo. Tal fato demonstra a importância de que estas incertezas sejam mensuradas, principalmente quando se lidam com concentrações altas de contaminantes, as quais podem resultar em risco iminente de efeitos adversos à saúde humana.

Adicionalmente, a abordagem probabilística também permite detectar se uma estimativa determinística do risco está sub ou superestimando o valor verdadeiro, ou os prováveis valores verdadeiros do risco. Para o presente estudo de caso, as simulações estocásticas revelaram que o risco determinístico subestima os valores simulados em quase 100 % dos casos.

Ao longo dos capítulos várias etapas da metodologia RBCA foram descritas e implementadas. No entanto, as três últimas etapas (8, 9 e 10) não foram descritas, pois fogem do escopo e do propósito deste trabalho. Não foi possível também realizar todas as etapas para todas as vias de exposição devido ao fator tempo (para o término do trabalho).

De forma geral os resultados estocásticos e determinísticos apresentaram-se coerentes, revelando resultados de semelhantes ordens de magnitude. Além disto, a simulação estocástica da concentração revelou um comportamento particular do modelo de transporte de contaminantes. Tal modelo, por apresentar um termo exponencial, influencia os valores de concentração simulados, uma vez que estes estão diretamente associados com os valores de K aleatórios gerados.

Embora os resultados estocásticos não tenham indicado risco à saúde humana para efeitos carcinogênicos, ficou exposto no decorrer do trabalho quão relevante é a avaliação de risco probabilística, da qual podem ser extraídas inúmeras informações sobre o risco que irá determinar um processo de gerenciamento da área contaminada.

Estas são apenas algumas das análises que são passíveis de serem realizadas em avaliação de risco. Quanto mais os modelos simplificados e conservadores forem sendo substituídos por modelos mais representativos, melhores serão as estimativas do risco correspondente. Tal é o objetivo de uma metodologia que busca quantificar os efeitos adversos aos quais estamos diariamente expostos.

ANEXO A – Validação do Conjunto de Soluções Analíticas para Transporte de Contaminantes em Água Subterrânea

O objetivo deste anexo é demonstrar a validade do conjunto de soluções escolhido para determinação dos valores de SSTLs. As soluções apresentadas no item 4.1.3 foram comparadas com o modelo proposto por Park e Zhan (2001), para várias geometrias de fonte diferentes.

A.1 Soluções Analíticas Propostas por Park e Zhan (2001)

Soluções analíticas de transporte de contaminantes em aquíferos finitos foram desenvolvidas por estes autores para as seguintes geometrias de fontes de contaminação, considerando casos uni, bi e tridimensionais: fonte pontual (*point source*), fonte em linha (*line source*) paralela aos três eixos coordenados, fonte em plano (*plane source*) vertical e horizontal e fonte representada por um prisma (*volume source*). A representação esquemática destas geometrias consta na Figura A1.

A geometria geral deste problema foi apresentada na Figura 4.2(f), sendo a origem do sistema de coordenadas a fronteira superior e o eixo z positivo para baixo. O aquífero é assumido sendo infinito nas direções x e y, mas finito na direção z, de espessura d. As soluções analíticas obtidas resolvem a seguinte equação diferencial parcial correspondente ao estado de equilíbrio do transporte de soluto dentro de um aquífero finito:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} + \mu C = q_v(x, y, z, t), \quad (1)$$

sujeita às condições de contorno:

$$C(\pm\infty, y, z, t) = 0, \quad -\infty < y < \infty, \quad 0 < z < d \quad \text{e } t > 0; \quad (2)$$

$$C(x, \pm\infty, z, t) = 0, \quad -\infty < x < \infty, \quad 0 < z < d \quad \text{e } t > 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial C(x, y, 0, t)}{\partial z} = \frac{\partial C(x, y, d, t)}{\partial z} = 0, \quad -\infty < y < \infty, \quad -\infty < x < \infty, \quad t > 0, \quad (4)$$

e condição inicial:

$$C(x,y,z,t) = 0, \quad -\infty < y < \infty, \quad -\infty < x < \infty, \quad 0 < z < d. \quad (5)$$

Onde C é a concentração do soluto (kg/m^3); t é o tempo (dias); D_x , D_y e D_z são os coeficientes de dispersão principais nas direções x , y e z , respectivamente (m^2/dia); v é a velocidade do fluxo subterrâneo (m/dia); μ é a constante de decaimento de primeira ordem ($1/\text{dia}$); $q_v(x,y,z,t)$ é a função de liberação de contaminantes ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$) ($q_v > 0$ significa que a massa de contaminante está sendo entregue ao aquífero, $q_v < 0$ significa que a massa de contaminante está sendo removida do aquífero); e d é a espessura do aquífero (m).

As soluções analíticas para o caso tridimensional estão apresentadas na Tabela A1 e foram obtidas por meio do método das funções de Green. As funções de Green representam a concentração em (x,y,z,t) devido à uma entrega instantânea e unitária de massa gerada num ponto (x',y',z',τ) .

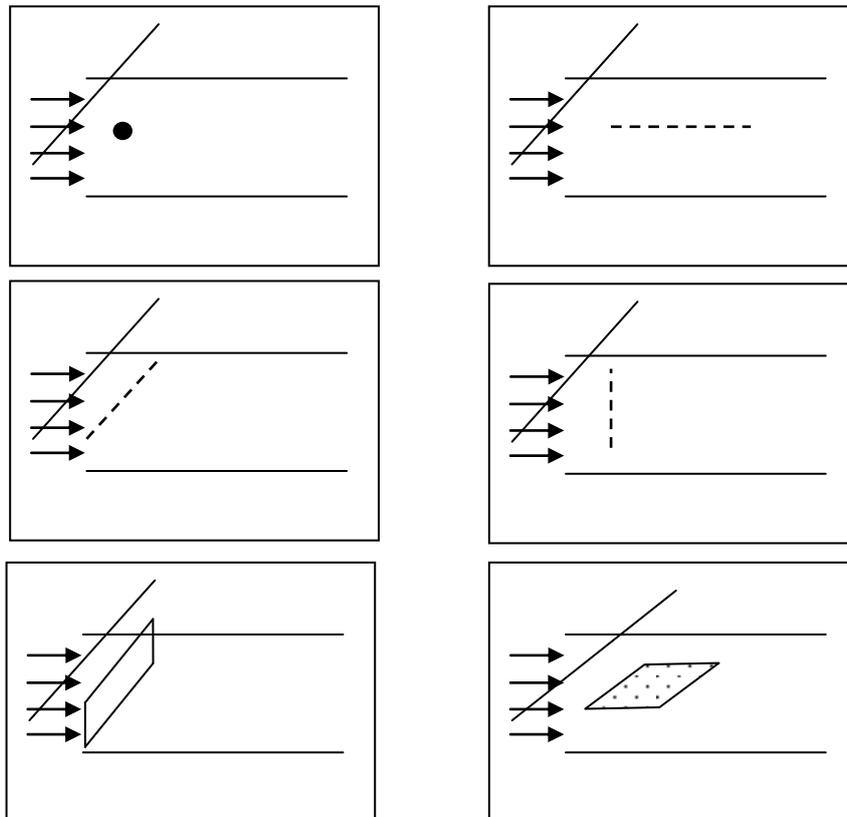


Figura A1: Diagramas esquemáticos das várias geometrias de fontes de contaminação: (a) ponto, (b) linha na direção do fluxo, (c) linha normal ao fluxo, (d) linha vertical, (e) plano normal ao fluxo e (f) plano horizontal (Park e Zhan, 2001).

Tabela A1: Soluções analíticas para várias geometrias de fontes de contaminação.

Solução para a geometria correspondente	Tipo de Fonte
$C(x, y, z, t) = \frac{1}{4d\pi\sqrt{D_x D_y}} \int_0^t q_p(t-\tau) \exp(-\lambda\tau) \exp[-(x-v\tau)^2/(4D_x\tau)] \cdot \exp[-y^2/4D_y\tau] \cdot [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi z_o}{d} \cos \frac{n\pi z}{d} \exp[-D_z n^2 \pi^2 \tau / d^2]] \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}}$	Ponto
$C(x, y, z, t) = \frac{1}{4d\sqrt{\pi D_y}} \int_0^t q_1(t-\tau) \exp(-\lambda\tau) \cdot [\operatorname{erfc}(x-v\tau-x_o/2\sqrt{D_x\tau}) - \operatorname{erfc}(x-v\tau/2\sqrt{D_x\tau})] \cdot \exp[-y^2/4D_y\tau] \cdot [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi z_o}{d} \cos \frac{n\pi z}{d} \exp[-D_z n^2 \pi^2 \tau / d^2]] \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}}$	Linha paralela ao eixo x
$C(x, y, z, t) = \frac{1}{4d\sqrt{D_x \pi}} \int_0^t q_1(t-\tau) \exp(-\lambda\tau) \exp[-(x-v\tau)^2/(4D_x\tau)] \cdot [\operatorname{erfc}(y+y_o/2\sqrt{D_y\tau}) - \operatorname{erfc}((y-y_o)/2\sqrt{D_y\tau})] \cdot [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi z_o}{d} \cos \frac{n\pi z}{d} \exp[-D_z n^2 \pi^2 \tau / d^2]] \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}}$	Linha paralela ao eixo y

Tabela A1: Soluções analíticas para várias geometrias de fontes de contaminação (*continuação*).

Solução para a geometria correspondente	Tipo de Fonte
$C(x, y, z, t) = \frac{1}{4d\pi\sqrt{D_x D_y}} \int_0^t q_1(t-\tau) \exp(-\lambda\tau) \exp[-(x-v\tau)^2/(4D_x\tau)] \cdot \exp[-y^2/4D_y\tau] \cdot [z-z_o + \frac{2d}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (\sin \frac{n\pi z_1}{d} - \sin \frac{n\pi z_o}{d}) \cdot \cos \frac{n\pi z}{d} \exp[-D_z n^2 \pi^2 \tau / d^2]] \frac{d\tau}{\tau}$	Linha vertical
$C(x, y, z, t) = \frac{1}{4d\sqrt{\pi D_x}} \int_0^t q_a(t-\tau) \exp(-\lambda\tau) \cdot \exp[-(xv\tau)/2\sqrt{4D_x\tau}] \cdot [\operatorname{erfc}(y+y_o/2\sqrt{D_y\tau}) - \operatorname{erfc}((y-y_o)/2\sqrt{D_y\tau})] \cdot [z-z_o + \frac{2d}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (\sin \frac{n\pi z_1}{d} - \sin \frac{n\pi z_o}{d}) \cdot \cos \frac{n\pi z}{d} \exp[-D_z n^2 \pi^2 \tau / d^2]] \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}}$	Área vertical
$C(x, y, z, t) = \frac{1}{4d} \int_0^t q_a(t-\tau) \exp(-\lambda\tau) \cdot [\operatorname{erfc}((x-v\tau-x_o)/2\sqrt{D_x\tau}) - \operatorname{erfc}(x-v\tau/2\sqrt{D_x\tau})] \cdot [\operatorname{erfc}(y+y_o/2\sqrt{D_y\tau}) - \operatorname{erfc}((y-y_o)/2\sqrt{D_y\tau})] \cdot [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi z_o}{d} \cos \frac{n\pi z}{d} \exp[-D_z n^2 \pi^2 \tau / d^2]] d\tau$	Área horizontal

Fonte: Park e Zhan (2001).

A.2 Comparações Entre os Conjuntos de Soluções Analíticas

As equações analíticas que foram comparadas com o modelo de Park e Zhan (2001) foram apresentadas no item 4.1.3 tanto para o caso de entrega instantânea quanto contínua de contaminantes para o aquífero. Embora não tenha sido incorporado na Figura A1 nem na Tabela A1 o caso para transporte de contaminantes através de um prisma (*volume source*), sua comparação foi realizada pois este caso estava incorporado no programa desenvolvido pelos autores.

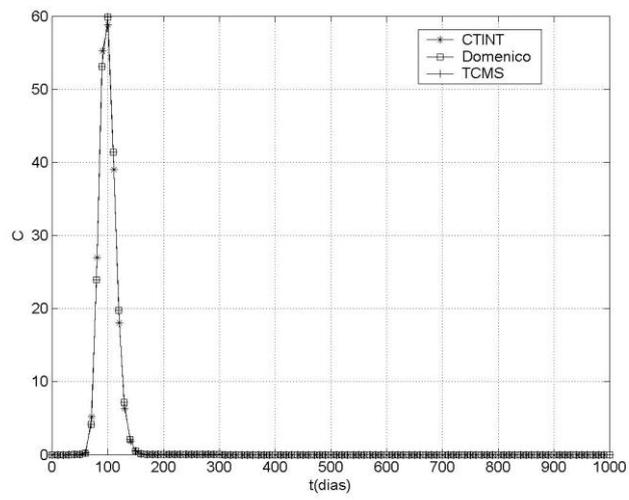
Ambos os programas foram elaborados na linguagem do MATLAB[®] devido à necessidade de integrações complexas que aparecem nas equações, sendo que para as soluções de Park e Zhan (2001) foi empregado o método da quadratura de Gauss e para as soluções propostas no presente trabalho optou-se por integração numérica aplicando-se a Regra dos Trapézios com um incremento $\Delta\tau = 0,01$.

Os programas foram intitulados CTINT para as soluções de Park e Zhan (2001) e TCMS (Transporte de Contaminantes em Meio Saturado) para o programa proposto. Os resultados destas comparações estão apresentados nos gráficos que seguem, sendo que para o caso instantâneo de fonte pontual e para o caso contínuo do plano normal ao fluxo subterrâneo também foram feitas as comparações com o modelo de Domenico (1987).

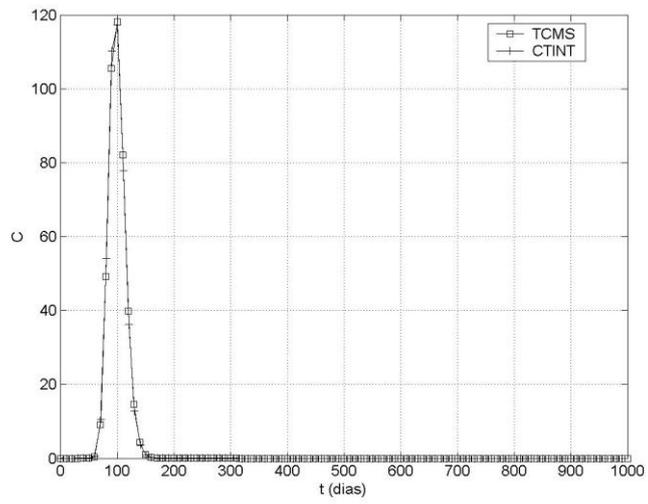
As soluções foram obtidas para o ponto $(x,y,z) = (50\text{m},0,0)$, $v = 0,5$ m/dia; $D_x = 0,25$ m²/dia, $D_y = D_z = 0,005$ m²/dia; $q = 3333,33$ (g/unidade de comprimento, área ou volume, ou simplesmente gramas no caso de fonte pontual); $d = 10$ m; $\mu = 0$; $R = 1$, $\phi = 0,3$.

As comparações para o caso instantâneo demonstraram grande semelhança entre os modelos para todas as geometrias de fontes. Convém salientar aqui que o programa desenvolvido por Park e Zhan (2001) considera um aquífero de espessura finita, enquanto as soluções geradas pelo programa TCMS são aplicáveis em casos de aquífero com espessura infinita. Os resultados se ajustam muito bem para o caso instantâneo, não havendo divergências significativas para nenhum dos casos.

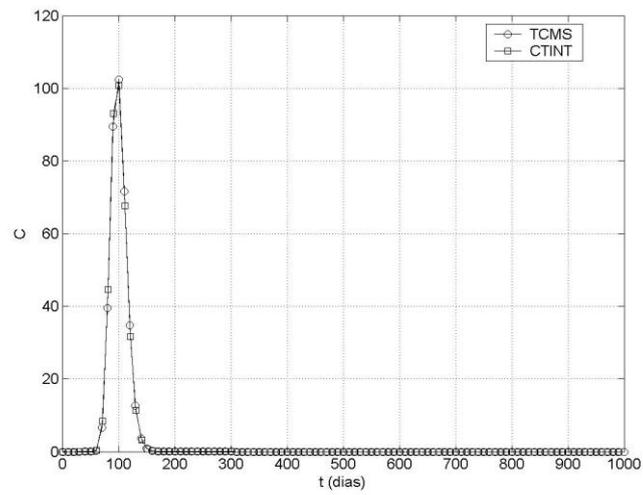
Estes resultados conduzem à conclusão de que em situações em que se torna muito difícil mensurar a espessura do aquífero ou quando esta espessura é muito grande ao ponto das condições de contorno não influenciarem a evolução da pluma de contaminação, então, nestes casos, o modelo TCMS proposto também pode ser empregado com segurança.



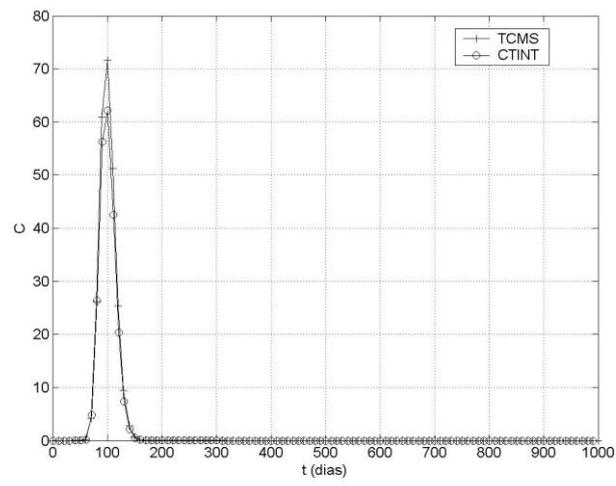
(a)



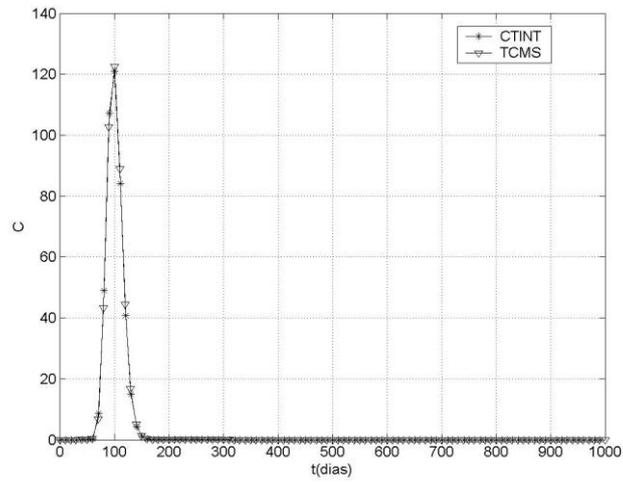
(b)



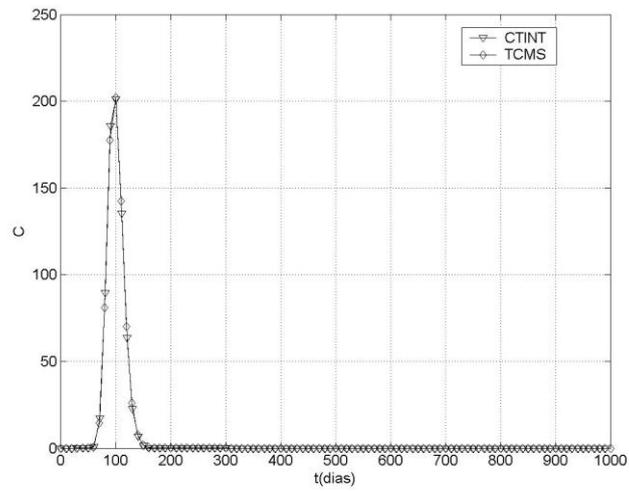
(c)



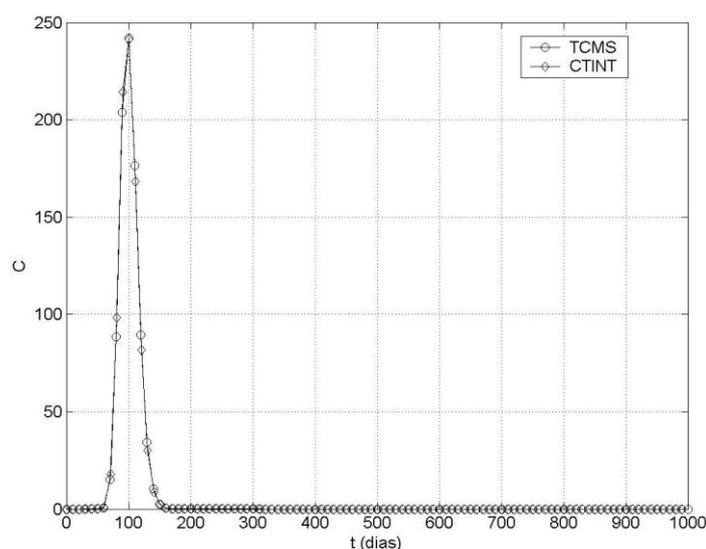
(d)



(e)



(f)

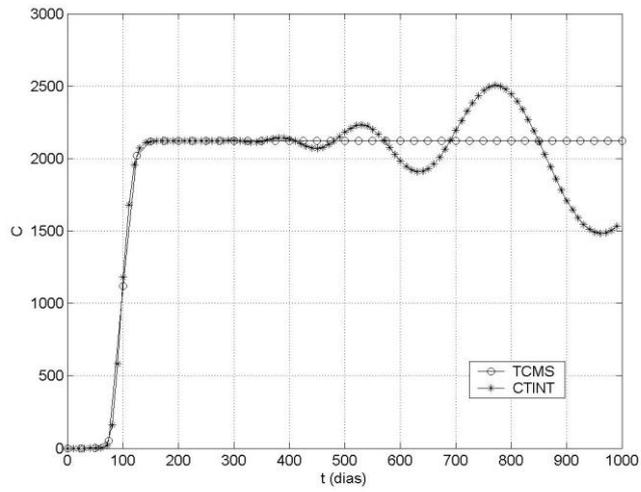


(g)

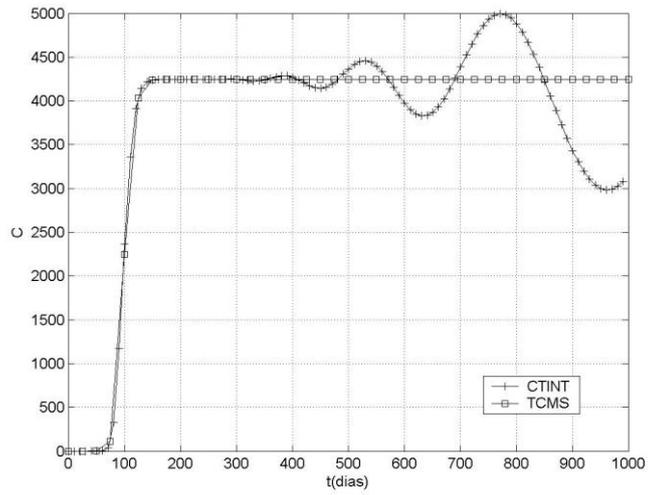
Figura A2: Comparações entre os modelos CTINT e TCMS para entrega instantânea de contaminantes: (a) fonte pontual, (b) linha paralela ao eixo x, (c) linha paralela ao eixo y, (d) linha vertical, (e) plano vertical normal ao fluxo, (f) plano horizontal e (g) prisma.

As comparações entre os modelos para o caso de entrega contínua de contaminantes demonstrou instabilidade nas soluções propostas por Park e Zhan (2001) para o conjunto de dados empregados, como pode ser visto em todos os gráficos da Figura A3. As soluções destes autores não convergem para um valor limite, oscilando de forma cada vez mais divergente entre o valor limite do modelo TCMS. Isto pode conduzir a erros expressivos em avaliação de risco à saúde humana, considerando diferentes tempos de interesse. Apenas para o caso da linha vertical que as soluções não se igualaram.

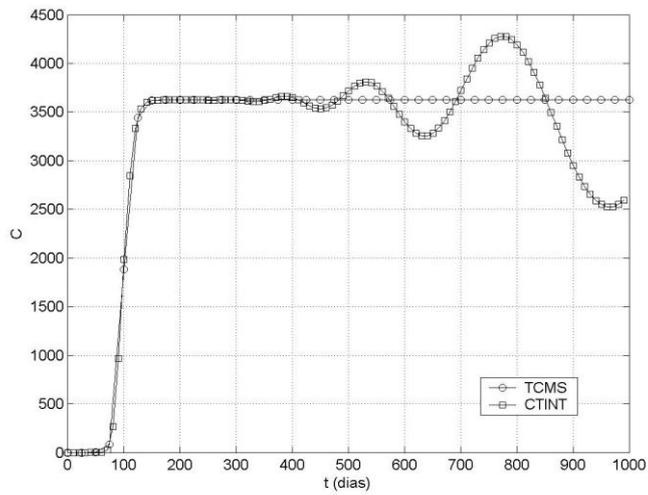
Com base nos resultados apresentados neste Anexo pode-se concluir que as soluções propostas para o modelo TCMS para o caso contínuo também podem ser empregadas com segurança, e mesmo serem preteridas ao modelo CTINT devido à instabilidade deste último em certos casos, dependendo dos dados utilizados. As vantagens das soluções do modelo CTINT é o fato de considerar as influências das condições de contorno sobre o avanço da pluma de contaminação, principalmente quando o aquífero apresenta camada impermeável pouco profunda.



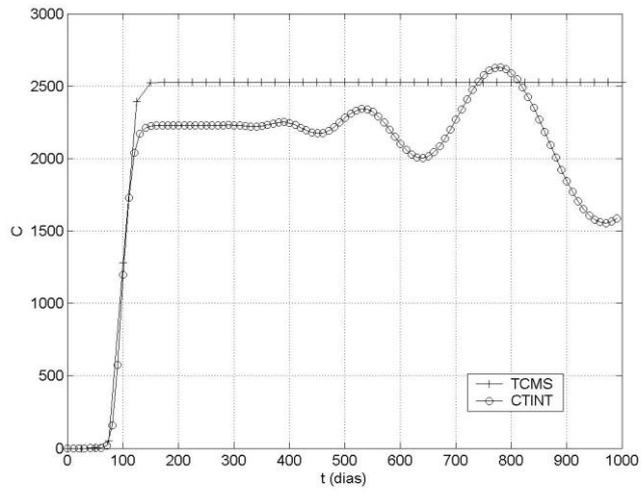
(a)



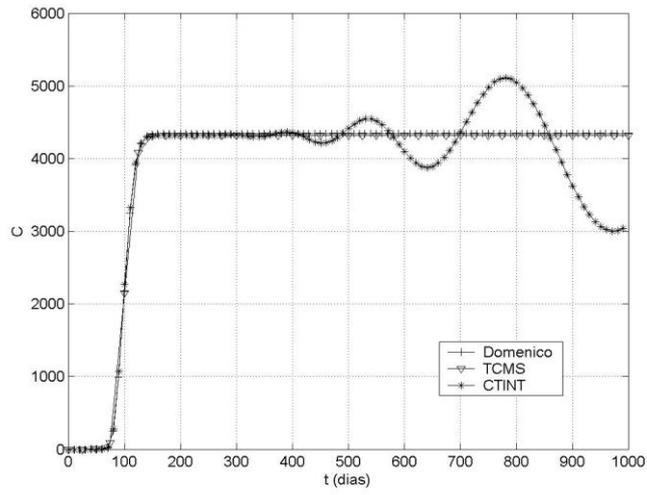
(b)



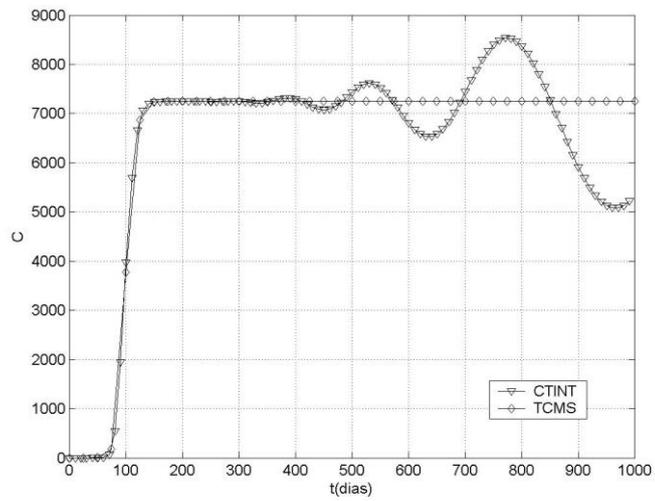
(c)



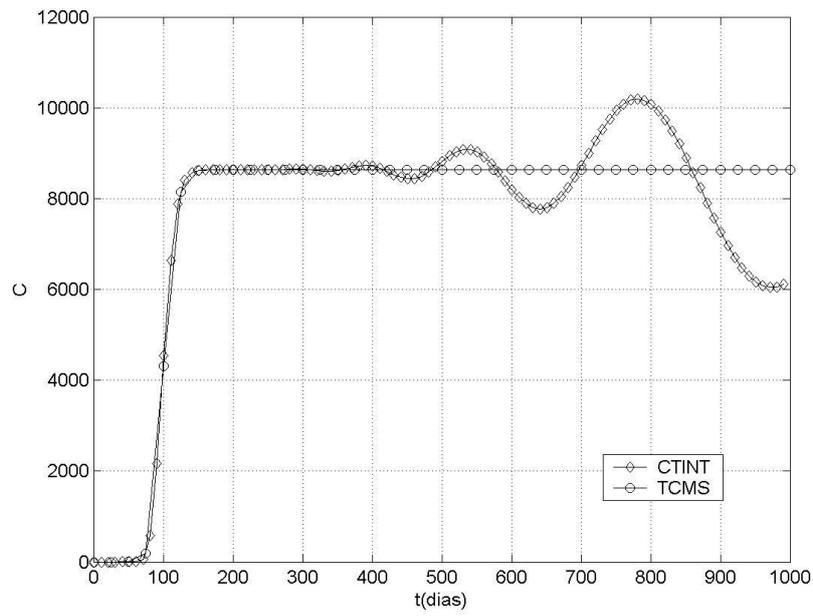
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura A3: Comparações entre os modelos CTINT e TCMS para entrega contínua de contaminantes: (a) fonte pontual, (b) linha paralela ao eixo x, (c) linha paralela ao eixo y, (d) linha vertical, (e) plano vertical normal ao fluxo, (f) plano horizontal e (g) prisma.

ANEXO B – Banco de Dados Referente ao Aplicativo *RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Version 1.3a* Empregado nos Cálculos

CHEMICAL DATA FOR SELECTED COCs

Physical Property Data

Constituent	CAS Number	type	Molecular Weight (g/mole)		Diffusion Coefficients				log (Koc) or log(Kd) (@ 20 - 25 C)			Henry's Law Constant (@ 20 - 25 C)			Vapor Pressure (@ 20 - 25 C)		Solubility (@ 20 - 25 C)			acid pKa	base pKb	ref
			ref	ref	in air (cm2/s)	ref	in water (cm2/s)	ref	log(L/kg) partition	ref	(atm-m3) mol	(unitless)	ref	(mm Hg)	ref	(mg/L)	ref					
					Dair		Dwat															
Naphthalene	91-20-3	PAH	128,2	PS	5,90E-02	PS	7,50E-06	PS	3,30	Koc	PS	4,83E-04	1,99E-02	PS	2,30E-01	PS	3,10E+01	PS	-	-	-	
Acenaphthylene	208-96-8	PAH	152,21	4	4,39E-02	4	7,53E-06	4	4,00	Koc	4	1,14E-04	4,70E-03	4	8,51E-10	4	3,93E+00	29	-	-	-	
Acenaphthene	83-32-9	PAH	154,21	4	4,21E-02	4	7,69E-06	4	3,85	Koc	4	7,71E-03	3,18E-01	4	5,00E-03	4	3,93E+00	29	-	-	-	
Fluorene	86-73-7	PAH	166	4	3,63E-02	4	7,88E-06	4	3,86	Koc	4	1,17E-04	4,83E-03	4	1,70E-02	4	1,69E+00	5	-	-	-	
Phenanthrene	85-01-8	PAH	178,22	4	3,33E-02	4	7,47E-06	4	4,15	Koc	4	6,05E-03	2,50E-01	4	2,10E-04	4	1,60E+00	5	-	-	-	
Anthracene	120-12-7	PAH	178,23	4	3,24E-02	4	7,74E-06	4	4,15	Koc	4	6,75E-02	2,78E+00	4	1,30E-06	4	4,50E-02	5	-	-	-	
Fluoranthene	206-44-0	PAH	202	4	3,02E-02	4	6,35E-06	4	4,58	Koc	4	6,70E-02	2,76E+00	4	1,77E-02	4	2,06E-01	5	-	-	-	
Pyrene	129-00-0	PAH	202,3	4	2,72E-02	4	7,24E-06	4	4,58	Koc	4	7,00E-09	2,89E-07	4	4,20E-08	4	1,60E-01	5	-	-	-	
Benzo(a)Anthracene	56-55-3	PAH	228,3	4	5,10E-02	4	9,00E-06	4	6,14	Koc	4	1,38E-08	5,69E-07	4	1,50E-07	4	5,70E-03	5	-	-	-	
Chrysene	218-01-9	PAH	228,2	4	2,48E-02	4	6,21E-06	4	5,30	Koc	4	1,18E-08	4,87E-07	4	5,76E-09	4	1,80E-03	5	-	-	-	
Benzo(b)Fluoranthene	205-99-2	PAH	252	5	2,26E-02	6	5,56E-06	7	5,74	Koc	25	2,01E-05	8,29E-04	25	6,67E-07	25	1,47E-02	25	-	-	-	
Benzo(k)Fluoranthene	207-08-9	PAH	252,32	4	2,26E-02	4	5,56E-06	4	5,74	Koc	4	1,07E-08	4,41E-07	4	9,59E-10	4	4,30E-03	4	-	-	-	
Benzo(a)Pyrene	50-32-8	PAH	252,3	PS	4,30E-02	PS	9,00E-06	PS	6,01	Koc	PS	1,13E-06	4,66E-05	PS	5,68E-04	PS	1,62E-03	PS	-	-	-	
Benzo(g,h,i)Perylene	191-24-2	PAH	276	5	4,90E-02	6	5,65E-05	7	6,20	Koc	11	1,40E-07	5,77E-06	30	1,00E-09	10	7,00E-04	5	-	-	-	
Indeno(1,2,3,c,d)Pyrene	193-39-5	PAH	276,34	4	2,33E-02	4	4,41E-06	4	7,53	Koc	4	5,07E-12	2,09E-10	4	1,00E-09	4	6,20E-02	29	-	-	-	
Dibenzo(a,h)Anthracene	53-70-3	PAH	278,35	4	2,00E-02	4	5,24E-06	4	5,87	Koc	4	3,81E-07	1,57E-05	4	5,20E-10	4	5,00E-04	4	-	-	-	
Benzene	71-43-2	A	78,1	PS	8,80E-02	PS	9,80E-06	PS	1,77	Koc	PS	5,55E-03	2,29E-01	PS	9,52E+01	PS	1,75E+03	PS	-	-	-	
Toluene	108-88-3	A	92,4	5	8,50E-02	A	9,40E-06	A	2,13	Koc	A	6,30E-03	2,60E-01	A	3,00E+01	4	5,15E+02	29	-	-	-	
Ethylbenzene	100-41-4	A	106,2	PS	7,50E-02	PS	7,80E-06	PS	2,56	Koc	PS	7,88E-03	3,25E-01	PS	1,00E+01	PS	1,69E+02	PS	-	-	-	
Xylene, o-	95-47-6	A	106,2	5	8,70E-02	4	1,00E-05	4	2,11	Koc	29	5,27E-03	2,17E-01	4	7,00E+00	4	1,75E+02	29	-	-	-	
Xylene, m-	108-30-3	A	106,16	5	7,00E-02	4	7,80E-06	4	3,20	Koc	29	5,20E-03	2,14E-01	4	8,00E+00	4	1,58E+02	29	-	-	-	
Nickel	7440-02-0	N	58,69	-	0,00E+00	-	0,00E+00	-	f(pH)	Kd	30	0,00E+00	0,00E+00	-	0,00E+00	14	1,73E+05	27	-	-	-	
Chromium (III)	16065-83-1	N	52	-	0,00E+00	-	0,00E+00	-	f(pH)	Kd	30	0,00E+00	0,00E+00	-	0,00E+00	-	1,67E+05	27	-	-	-	
Chromium (VI)	18540-29-9	N	52	-	0,00E+00	-	0,00E+00	-	f(pH)	Kd	30	0,00E+00	0,00E+00	-	0,00E+00	14	1,67E+05	27	-	-	-	
Selenium	7782-49-2	N	78,96	-	0,00E+00	-	0,00E+00	-	f(pH)	Kd	30	0,00E+00	0,00E+00	-	0,00E+00	14	3,41E+05	28	-	-	-	
Cadmium	7440-43-9	N	112,41	PS	0,00E+00	-	0,00E+00	-	1,88	Kd	PS	0,00E+00	0,00E+00	PS	0,00E+00	PS	6,51E+05	27	-	-	-	
Zinc	7440-66-6	N	65,39	14	0,00E+00	-	0,00E+00	-	f(pH)	Kd	30	0,00E+00	0,00E+00	-	0,00E+00	14	6,06E+05	27	-	-	-	
Mercury	7439-97-6	N	200,59	PS	3,07E-02	PS	6,30E-06	PS	1,72	Kd	PS	1,14E-02	4,70E-01	PS	2,00E-03	PS	8,13E-02	PS	-	-	-	
Vanadium	7440-62-2	N	50,9415	-	0,00E+00	-	0,00E+00	-	2,15	Kd	24	0,00E+00	0,00E+00	-	0,00E+00	-	1,31E+04	27	-	-	-	

Site Name:

Completed By:

Job ID:

Site Location:

Date Completed: 0-jan-yy

CHEMICAL DATA FOR SELECTED COCs	Toxicity Data
--	----------------------

Constituent	Reference Dose				Reference Conc.				Slope Factors				Unit Risk Factor		EPA Weight of Evidence	Is Constituent Carcinogenic ?
	(mg/kg/day)		(mg/kg/day)		(mg/m3)		(mg/m3)		1/(mg/kg/day)		1/(µg/m3)					
	Oral RfD_oral	ref	Dermal RfD_dermal	ref	Inhalation RfC_inhal	ref	Oral SF_oral	ref	Dermal SF_dermal	ref	Inhalation URF_inhal	ref				
Naphthalene	4,00E-01	PS	3,56E-01	TX	1,40E+00	PS	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Acenaphthylene	4,00E-03	31	3,56E-03	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Acenaphthene	6,00E-02	R	5,34E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FALSO		
Fluorene	4,00E-02	A,R	3,56E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Phenanthrene	3,00E-02	31	2,67E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Anthracene	3,00E-01	A	2,67E-01	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Fluoranthene	4,00E-02	A,R	3,56E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Pyrene	3,00E-02	R	2,67E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	-	1,00E+00	31	7,30E-01	R	8,20E-01	TX	8,80E-05	31	B2	VERDADEIRO		
Chrysene	-	-	-	-	9,00E-07	31	1,15E+00	A	1,29E+00	TX	3,29E-04	A	B2	VERDADEIRO		
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	-	1,00E+00	31	7,30E-01	R	8,20E-01	TX	8,80E-05	31	B2	VERDADEIRO		
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	1,00E-01	31	7,30E-02	R	8,20E-02	TX	8,80E-06	31	B2	VERDADEIRO		
Benzo(a)Pyrene	-	-	-	-	1,10E+01	31	7,30E+00	PS	8,20E+00	TX	2,09E-03	PS	B2	VERDADEIRO		
Benzo(g,h,i)Perylene	3,00E-02	31	2,67E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Indeno(1,2,3,c,d)Pyrene	-	-	-	-	1,10E+00	31	7,30E-01	R	8,20E-01	TX	8,80E-05	31	B2	VERDADEIRO		
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	4,00E-01	31	7,30E+00	R	8,20E+00	TX	-	-	B2	VERDADEIRO		
Benzene	3,00E-03	R	-	-	5,95E-03	R	2,90E-02	PS	2,99E-02	TX	8,29E-06	PS	A	VERDADEIRO		
Toluene	2,00E-01	A,R	1,60E-01	TX	4,00E-01	A,R	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Ethylbenzene	1,00E-01	PS	9,70E-02	TX	1,00E+00	PS	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Xylene, o-	2,00E+00	R	1,60E+00	TX	7,00E-01	A	-	-	-	-	-	-	-	FALSO		
Xylene, m-	2,00E+00	R	1,60E+00	TX	7,00E-01	A	-	-	-	-	-	-	-	FALSO		
Nickel	2,00E-02	R	-	-	-	-	-	-	-	-	4,80E-04	31	A	VERDADEIRO		
Chromium (III)	1,50E+00	R	1,95E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FALSO		
Chromium (VI)	3,00E-03	R	-	-	1,05E-04	R	7,30E-03	-	2,92E-01	TX	1,20E-02	R	A	VERDADEIRO		
Selenium	5,00E-03	R	2,50E-03	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Cadmium	5,00E-04	PS	-	-	2,20E+01	31	-	-	-	-	1,80E-03	PS	B1	VERDADEIRO		
Zinc	3,00E-01	R	6,00E-02	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Mercury	3,00E-04	PS	2,10E-05	TX	3,00E-04	PS	-	-	-	-	-	-	D	FALSO		
Vanadium	7,00E-03	R	1,82E-04	TX	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FALSO		

Site Name:

Site Location:

		Miscellaneous Chemical Data
--	--	------------------------------------

Constituent	Maximum Contaminant Level		Time-Weighted Average Workplace Criteria		Aquatic Life Prot. Criteria		Bioconcentration Factor
	MCL (mg/L)	ref	TWA (mg/m3)	ref	AQL (mg/L)	ref	(L-wat/kg-fish)
Naphthalene	-	-	5,00E+01	PS	-	-	430
Acenaphthylene	-	-	-	-	-	-	1
Acenaphthene	-	-	-	-	-	-	384
Fluorene	-	-	-	-	-	-	1300
Phenanthrene	-	-	-	-	-	-	2630
Anthracene	-	-	-	-	-	-	917
Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	1
Pyrene	-	-	-	-	-	-	2700
Benzo(a)Anthracene	-	-	-	ACGIH	-	-	10100
Chrysene	2,00E-04	A	-	-	-	-	1
Benzo(b)Fluoranthene	-	-	-	ACGIH	-	-	1
Benzo(k)Fluoranthene	-	-	-	-	-	-	1
Benzo(a)Pyrene	2,00E-04	57 31776 (17 Jul 92)	2,00E-01	PS	-	-	1
Benzo(g,h,i)Perylene	-	-	-	-	-	-	1
Indeno(1,2,3,c,d)Pyrene	-	-	-	-	-	-	1
Dibenzo(a,h)Anthracene	-	-	-	-	-	-	1
Benzene	5,00E-03	52 FR 25690	3,25E+00	PS	-	-	12,6
Toluene	1,00E+00	56 FR 3526 (30 Jan 91)	1,47E+02	ACGIH	-	-	70
Ethylbenzene	7,00E-01	56 FR 3526 (30 Jan 91)	4,35E+02	PS	-	-	1
Xylene, o-	1,00E+01	56 FR 3526 (30 Jan 91)	4,35E+02	NIOSH	-	-	1
Xylene, m-	1,00E+01	56 FR 3526 (30 Jan 91)	4,35E+02	NIOSH	-	-	1
Nickel	1,00E-01	57 FR 31776 (17 Jul 92)	5,00E-02	ACGIH	1,40E+00	33	1
Chromium (III)	1,00E-01	56 FR 3526 (30 Jan 91)	5,00E-01	NIOSH	5,50E-01	33	1
Chromium (VI)	1,00E-01	56 FR 3526 (30 Jan 91)	-	-	1,50E-02	33	1
Selenium	5,00E-02	56 FR 3526 (30 Jan 91)	2,00E-01	OSHA	2,00E-02	33	1
Cadmium	5,00E-03	56 FR 3526 (30 Jan 91)	2,00E-01	PS	3,70E-03	33	1
Zinc	5,00E+00	Secondary MCL	-	-	1,10E-01	33	1
Mercury	2,00E-03	56 FR 3526 (30 Jan 91)	2,50E-02	PS	2,10E-03	33	1
Vanadium	2,00E-02	-	5,00E-01	NIOSH	-	-	1

Site Name:

Site Location:

	CHEMICAL DATA FOR SELECTED COCs	Miscellaneous Chemical Data
--	---------------------------------	-----------------------------

Constituent	Water Dermal Permeability Data													
	Dermal Relative Absorp. Factor (unitless)	Dermal						Detection Limits				Half Life (First-Order Decay)		ref
		Permeability Coeff. (cm/hr)	Lag time for Dermal Exposure (hr)	Critical Exposure Time (hr)	Relative Contr of Derm Perm Coeff (unitless)	Water/Skin Derm Adsorp Factor (cm/event)	ref	Groundwater		Soil		Saturated	Unsaturated	
								(mg/L)	ref	(mg/kg)	ref			
Naphthalene	0,05	0,069	0,53	2,2	0,2	2,7E-1	D	0,01	32	0,01	32	258	258	H
Acenaphthylene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	120	120	H
Acenaphthene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	204	204	H
Fluorene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	120	120	H
Phenanthrene	0,05	0,23	1,1	5,6	2,9	1,2E+0	D	0,01	32	0,66	32	400	400	H
Anthracene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	920	920	H
Fluoranthene	0,05	0,36	1,5	7,3	8,9	2,1E+0	D	0,01	32	0,66	32	880	880	H
Pyrene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	3800	3800	H
Benzo(a)Anthracene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	1360	1360	H
Chrysene	0,05	0,81	2,2	10	46	5,8E+0	D	0,01	S	0,66	S	2000	2000	H
Benzo(b)Fluoranthene	0,05	0,81	2,2	10	46	5,8E+0	D	0,01	32	0,66	32	1220	1220	H
Benzo(k)Fluoranthene	0,05	1,2	3	14	130	1,0E+1	D	0,01	32	0,66	32	4280	4280	H
Benzo(a)Pyrene	0,05	-	-	-	-	-	-	0,01	32	0,66	32	1060	1060	H
Benzo(g,h,i)Perylene	0,05	1,2	2,9	14	130	9,8E+0	D	0,01	32	0,66	32	1300	1300	H
Indeno(1,2,3,c,d)Pyrene	0,05	1,9	4,2	20	380	1,9E+1	D	0,01	32	0,66	32	1460	1460	H
Dibenzo(a,h)Anthracene	0,05	2,7	4,4	21	690	2,7E+1	D	0,01	32	0,66	32	1880	1880	H
Benzene	0,5	0,021	0,26	0,63	0,013	7,3E-2	D	0,002	S	0,005	S	720	720	H
Toluene	0,5	0,045	0,32	0,77	0,054	1,6E-1	D	0,002	S	0,005	S	28	28	H
Ethylbenzene	0,5	0,074	0,39	1,3	0,14	2,7E-1	D	0,002	S	0,005	S	228	228	H
Xylene, o-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,005	S	0,005	-	360	360	H
Xylene, m-	0,5	0,08	0,39	1,4	0,16	2,9E-1	D	0,005	S	0,005	-	360	360	H
Nickel	0	0,0001	-	-	-	3,0E-4	D	0,05	S	0,015	S	-	-	-
Chromium (III)	0	0,001	-	-	-	3,0E-3	D	0,01	S	0,007	S	-	-	-
Chromium (VI)	0	0,001	-	-	-	3,0E-3	D	0,01	S	0,007	S	-	-	-
Selenium	0	0,001	-	-	-	3,0E-3	D	0,02	S	0,075	S	-	-	-
Cadmium	0	0,001	-	-	-	3,0E-3	D	0,001	S	0,004	S	-	-	-
Zinc	0	0,0006	-	-	-	1,8E-3	D	0,005	S	0,002	S	-	-	-
Mercury	0	-	-	-	-	-	-	0,0002	34	-	-	-	-	-
Vanadium	0	0,001	-	-	-	3,0E-3	D	0,04	S	0,008	S	-	-	-

Site Name:

Site Location: