

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Departamento de engenharia Sanitária e Ambiental

ALEXANDRA RODRIGUES FINOTTI

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DO MODELO DA AÇÃO
CORRETIVA BASEADA NO RISCO (RBCA) EM CONTAMINAÇÕES
SUBTERRÂNEAS COM GASOLINA E ETANOL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Ambiental.

Orientador: Henry Xavier Corseuil

**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA
JUNHO, 1997**


**ESTUDO DA APLICABILIDADE DO MODELO DA AÇÃO CORRETIVA
BASEADA NO RISCO (RBCA) EM CONTAMINAÇÕES SUBTERRÂNEAS COM
GASOLINA E ETANOL**

ALEXANDRA RODRIGUES FINOTTI

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA AMBIENTAL
na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental .

Aprovada por:



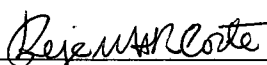
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil (Orientador)



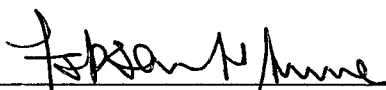
Prof. Dr. Sandra Sulamita Nahas Baasch



Prof. Dr. Dorothy Carmen Pinatti



Prof. Dr. Rejane Helena Ribeiro da Costa
Coordenadora



Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL
JULHO DE 1997

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
IDENTIFICADORES	iv
SÍMBOLOS	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - Risco	6
2.2 - Avaliação de risco	7
2.2.1 - Princípios de toxicologia	8
2.2.2 - Identificação do perigo.....	12
2.2.3 - Avaliação da dose resposta	12
2.2.4 - Avaliação da exposição	13
2.2.5 - Caracterização do risco	13
2.2.6 - A remediação baseada no risco.....	14
2.3 - A ação corretiva baseada no risco - RBCA.....	14
2.3.1 - O encadeamento de etapas no processo de avaliação da RBCA	17
2.3.2 - Etapa 2	23
2.4 - Mecanismos de transporte e transformações dos contaminantes	24
2.4.1 - Advecção.....	24
2.4.2 - Dispersão.....	25
2.4.3 - Equação de advecção-dispersão	26
2.4.4 - Degradação - reações químicas de transformação	27
2.4.4.1 - Cinética de 1 ^a ordem.....	28
2.4.4.2 - Biodegradação por aceptores de elétrons	29
2.4.5 - Sorção e retardo	32
2.4.6 - Lei de Raoult	34

2.4.7 - Partição água/ar - lei de Henry	35
CAPÍTULO 3	
MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 - equipamentos.....	36
3.2 - Metodologia	36
3.2.1 - Simulações.....	37
3.2.2 - Características do etanol usadas nas simulações.....	37
3.2.3 - Outros parâmetros usados nas simulações	39
CAPÍTULO 4	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 - Introdução	42
4.2 - As vias de exposição	45
4.3 - Modelos usados nas vias de exposição da água subterrânea no RBCA.....	45
4.3.1 - O fator de diluição por transporte lateral e degradação - DAF	45
4.3.1.1 - O modelo de transporte de soluto de Domenico	47
4.3.1.2 - Equação de Domenico modificada com cinética de primeira ordem.....	49
4.3.1.3 - Modelo de Domenico modificado com aceptores de elétrons.....	50
4.3.1.4 - Outras opções para cálculo do DAF.....	50
4.3.2 - Coeficiente de partição solo-água percolada - Ksw.....	51
4.3.3 - Fator de diluição água lixiviada na água subterrânea - LDF	51
4.4 - Comportamento da contaminação com gasolina e etanol	52
4.5 - Análise das simulações	53
4.5.1 - Via de exposição “Pluma na água subterrânea”	53
4.5.1.1 - Opção de degradação - sem biodegradação	56
4.5.1.2 - Biodegradação por cinética de primeira ordem.....	57
4.5.1.3 - Biodegradação por aceptores de elétrons	57
4.5.2 - Via de exposição “Lixiviação do solo para água subterrânea”.....	69
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	75
BIBLIOGRAFIA.....	80
APÊNDICE A	
INFORMAÇÕES SOBRE AS ETAPAS DA RBCA.....	87
APÊNDICE B.....	118

LISTA DE FIGURAS

figura 2.1 - Fluxograma causal simplificado da relação entre risco e tecnologia (Adaptado de Hohenmenser, 1983).....	6
figura 2.2 - Componentes da avaliação de risco e interface com o gerenciamento de risco (Traduzido de Zenick & Griffith, 1995).....	7
figura 2.3 - Vias de exposição.....	11
figura 2.4 - Diagrama de Fluxo da RBCA	16
figura 4.1 - Fluxograma da migração dos contaminantes através dos meios (Connor, 1995)..	43
figura 4.2 - Parâmetros usados no cálculo do NAF para exposição via água subterrânea (Connor, 1995).	44
figura 4.3 - Comportamento das concentrações de etanol nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - sem biodegradação	59
figura 4.4 - Comportamento das concentrações de etanol nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por aceptores de elétrons	59
figura 4.5 - Comportamento das concentrações de etanol nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem.....	60
figura 4.6 - Comportamento das concentrações de benzeno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - sem biodegradação	60
figura 4.7 - Comportamento das concentrações de benzeno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por aceptores de elétrons	61
figura 4.8 - Comportamento das concentrações de benzeno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem.....	61
figura 4.9 - Comportamento das concentrações de tolueno e xileno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - sem biodegradação	62
figura 4.10 - Comportamento das concentrações de tolueno e xileno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por aceptores de elétrons..	62
figura 4.11 - Comportamento das concentrações de tolueno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem.....	63
figura 4.12 - Comportamento das concentrações de xileno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem.....	63
figura 4.13 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - sem biodegradação - POE a 30 m da fonte	64

figura 4.14 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - sem biodegradação - POE a 100 m da fonte	64
figura 4.15 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - sem biodegradação - POE a 200 m da fonte	65
figura 4.16 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por aceptores de elétrons - POE a 30 m da fonte	65
figura 4.17 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por aceptores de elétrons - POE a 100 m da fonte	66
figura 4.18 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por aceptores de elétrons - POE a 200 m da fonte	66
figura 4.19 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por cinética de 1 ^a ordem - POE a 30 m da fonte.....	67
figura 4.20 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por cinética de 1 ^a ordem - POE a 100 m da fonte.....	67
figura 4.21 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por cinética de 1 ^a ordem - POE a 200 m da fonte.....	68

LISTA DE TABELAS

tabela 2.1 - Classificação do Sítio por Cenários.....	19
tabela 2.2 - Redução progressiva da intensidade de oxidação para degradação do composto CH ₂ O - pH=7 e temperatura de 25° C (Schnoor, 1996)	30
tabela 2.3- Meia reações para os BTX, etanol e aceptores de elétrons (Sawyer & McCarty, 1978)	31
tabela 2.4 - Fatores de utilização para os vários aceptores de elétron	32
tabela 3.1 - Valores dos fatores de exposição usados como default no RBCA	40
tabela 3.2 - Parâmetros do solo - valores de default usados no RBCA.....	41
tabela 3.3 - Parâmetros da água subterrânea	41
tabela 3.4- Valores de meia vida usados na cinética de primeira ordem.....	41
tabela 4.1 - Variação das concentrações dos BTX no POE com variação da concentração de etanol na fonte - Via de exposição: “Pluma na água subterrânea”	54
tabela 4.2 - Concentrações de BTX e etanol em função da variação do meio de localização da fonte e em POE dentro e fora do sítio.	71
tabela 4.3 - Variação das concentrações dos BTX e etanol com variação da concentração inicial de etanol e das opções de degradação (POE Insite)	72

SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

BTX - benzeno, tolueno e xileno

COC - Contaminante de interesse (constituint of concern)

DAF - fator de atenuação e diluição lateral da água subterrânea (lateral groundwater dilution attenuation factor)

EPA - o mesmo que USEPA

K_{sw} - fator de partição solo/água lixiviada

LD₅₀ - Dose letal para 50% dos indivíduos testados (lethal dose fifth)

LDF - fator de diluição da água subterrânea por lixiviação (leachate-groundwater dilution factor)

LF - fator de lixiviação (leaching factor) NAF/LDF

LOEL - Mínima concentração em que qualquer efeito danoso à saúde é observado (lowest observed effect level)

LUST - Tanque de armazenamento subterrâneo com vazamento (leaking underground storage tank)

NAF - Fator de atenuação natural (natural attenuation factor)

NAPL - líquido de fase não aquosa (non aqueous phase liquid)

NAS - National Academy of Science (Estados Unidos)

NOEL - Máxima concentração em que nenhum efeito danoso à saúde é observado (no observed effect level)

POE - Ponto de exposição (point of exposure)

RBCA - Ação corretiva baseada no risco (risk based corrective action)

RBSL - valor alvo baseado no risco (risk based screening level)

RfD - dose referência para tóxicos sistêmicos (reference dose)

SF - fator de potência para compostos cancerígenos (slope factor)

SSTL - valor alvo específico para o sítio (site specific target level)

USEPA - Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)

SÍMBOLOS

ADD - dose diária média

AT - tempo de avaliação

BC_i - capacidade biodegradativa para constituinte i

BC_t - capacidade biodegradativa total do solo

BW - peso do corpo de indivíduo

C - concentração

$C(ea)_n$ - concentração do acceptor de elétron n

$C(x)$ - concentração do contaminante no ponto distante x da fonte

C_0 - concentração inicial

C_{poe} - concentração do contaminante no ponto de exposição

CR - taxa de contato

C_s - concentração do contaminante na fonte

C_{si} - concentração do contaminante i na fonte

C_t - concentração no instante t

C_w - concentração do composto na água

D - coeficiente de dispersão

D_x - coeficiente de dispersão longitudinal

D_y - coeficiente de dispersão transversal

D_z - coeficiente de dispersão vertical

\mathcal{E} - coeficiente de dispersão turbulenta (dispersão de Eddy)

E - taxa de exposição

ED - duração da exposição

EF - frequência da exposição

F - fluxo de massa

f_{om} - fração de matéria orgânica do solo

H - Constante de Henry ($\text{cm}^3\text{-água}/\text{cm}^3\text{-ar}$)

HI - índice de risco

i - designação genérica de qualquer uma das direções x, y ou z

- i - gradiente hidráulico
- I - taxa de infiltração da água através do solo (cm/ano)
- J - taxa de descarga de massa
- K - condutividade hidráulica
- k - constante da taxa de decaimento cinético
- k/v_x - curvatura log-linear (concentração x distância)
- K_d - coeficiente de distribuição solo água
- K_h - constante de Henry
- K_{om} - coeficiente de distribuição matéria orgânica água
- K_s - coeficiente de adsorção solo/água (g-água/g-solo)
- n - ordem da reação
- n - porosidade efetiva do solo
- P^0 - pressão do composto puro
- P_i - pressão de vapor do composto na mistura
- P_i^0 - pressão de vapor do composto puro
- Q - fluxo volumétrico
- R - retardo
- r - taxa de variação da concentração em função das reações
- RC - risco de câncer
- R_i - Fator de retardo para constituinte i
- S - quantidade sorvida no meio poroso;
- S_d - profundidade da fonte
- S_i - solubilidade do composto na mistura
- S_i^0 - solubilidade do composto puro
- S_w - largura da fonte (perpendicular à direção do fluxo)
- t - tempo
- $t_{1/2}$ - meia vida do composto
- u - velocidade média da água
- UF_n - fator de utilização do aceptor de elétron n
- v - velocidade da água subterrânea
- v_c - velocidade do contaminante com retardo (v/R)
- V_{gw} - velocidade de Darcy (cm/s)
- V_{om} - concentração molar na matéria orgânica

V_w - concentração molar na água

W - comprimento da região da fonte na direção paralela ao fluxo do lençol

x - distância horizontal

x_i - fração molar do composto na mistura

y - distância transversal

Y - largura da fonte (o mesmo que S_w)

z - distância vertical

Z - profundidade da fonte (o mesmo que S_d)

λ - taxa de degradação da cinética de 1ª ordem (meia vida)

θ_{as} - volume de ar no solo da região não saturada

ρ_b - densidade do solo

θ_e - porosidade efetiva do solo

δ_{gw} - espessura da zona de mistura do lençol (cm)

γ_{om} - coeficiente de atividade da matéria orgânica

ρ_{om} - densidade da matéria orgânica

ρ_s - densidade do solo (g-solo/cm³-solo)

γ_w - coeficiente de atividade da água

θ_{ws} - volume de água no solo da região não saturada (cm³-água/cm³-solo)

α_x - dispersividade longitudinal

α_y - dispersividade transversal

α_z - dispersividade vertical

RESUMO

A remediação de solos e águas subterrâneas é uma atividade que envolve, geralmente, altos custos além de longos períodos de tempo. Em alguns casos as limitações tecnológicas dos processos usados na remediação podem impedir o alcance dos padrões de remediação estabelecidos. Na tentativa de resguardar a saúde das populações expostas à esse tipo de contaminação, os padrões de remediação tem sido revistos com base em estudos de avaliação de riscos. Os sítios contaminados não possuem as mesmas características e nem o mesmo tipo de exposição. O tratamento individualizado dos sítios possibilita melhor alocação de recursos na remediação e maior proteção à população como um todo:

A ação corretiva baseada no risco ou RBCA é uma metodologia que incorpora a avaliação de risco às praticas tradicionais de remediação. Através de modelos matemáticos de exposição e migração dos contaminantes é possível prever o comportamento do sítio e selecionar os padrões de remediação mais adequados e mais economicamente viáveis.

As contaminações em postos de combustíveis no Brasil apresentam características muito diferenciadas em função da presença dos 22% de etanol adicionados à gasolina brasileira. O etanol altera o comportamento dos BTX na água subterrânea através do efeito cosolvência e do efeito sobre a biodegradabilidade destes contaminantes.

Neste trabalho são analisados os modelos matemáticos usados na RBCA para simulação da migração dos BTX no solo e na água subterrânea com o objetivo de verificar seus comportamentos nas contaminações com mistura de gasolina e etanol. Os resultados obtidos demonstram a inadequabilidade de alguns dos modelos de transporte e biodegradação assim como os de transferência entre meios. O modelo de transporte e biodegradação é adequado quando a concentração de etanol for muito mais alta que as concentrações dos BTX ou quando a concentração do aceptor de elétrons oxigênio for alta o suficiente para garantir a degradação de todos os compostos em condições aeróbias. O programa RBCA, para ser usado em contaminações com gasolina e etanol, precisa de adaptações ou mesmo da inclusão de outros modelos de transporte e degradação para prever adequadamente o comportamento dos BTX e dos riscos em plumas em que o etanol também esteja presente.

ABSTRACT

Soil and groundwater remediation involves elevated costs and long periods of time to achieve regulatory goals, specially due to technology limitations. In order to safeguard populations and resources exposed to those kind of contamination, remediation pathways have been reviewed based on risk assessment.

Risk based corrective action, RBCA is a methodology that associates risk analysis to traditional remediation practices. Throughout modeling of contaminant migration and exposure, RBCA enable the selection of protective and cost effective remediation pathways.

Contamination with Brazilian gasoline presents very specific characteristics due the mixture of 22% of ethanol in commercial gasoline. Ethanol modifies the behavior of the hydrocarbons migration and affects their biodegradability.

In these work we analyze the RBCA models that simulate the groundwater exposure pathways in order to verify their applicability to mixtures of gasoline and ethanol. The results showed that the transport models that simulate the behavior of BTX compounds in groundwater are inadequate in most situations. They can be applied when biodegradation is not considered, which is very conservative. When biodegradation is considered, the models only can be applied when ethanol concentration is much higher than BTX concentration or when oxygen concentration is sufficient to degrade both ethanol and BTX in aerobic conditions. In conclusion RBCA software needs adaptations or even inclusion of other transport models in order to adequately predict the behavior of BTX in plumes where ethanol is also present.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A descoberta e uso do petróleo e derivados é um marco das sociedades tecnológicas. Suas potencialidades impulsionaram vários setores da indústria permitindo um crescimento vertiginoso e quase inimaginável até aquele momento. Pode-se afirmar que o petróleo é hoje o combustível que move o mundo sendo pivô de várias guerras, conflitos e crises em muitos locais. Como toda tecnologia pressupõe um risco são também comuns notícias de acidentes em que o petróleo e seus derivados são os causadores de catástrofes ambientais.

No mundo aumenta a cada ano o consumo de derivados como diesel e gasolina. No Brasil, em 1995 o consumo de gasolina e diesel foi de 38 e 82 milhões de litros/dia respectivamente e o consumo de etanol ou álcool combustível de 32 milhões de litro/dia (Petrobras, 1995). O etanol passou a ser usado no país em 1975 como combustível alternativo, mas o programa que incentivava seu uso passou no ano de 1996 por grande crise em função de falta de planejamento governamental. Entretanto independente de crises, o etanol é usado no país como aditivo à gasolina na proporção de 22% como forma de redução da poluição atmosférica. Essa mistura torna a gasolina brasileira muito peculiar em termos de comportamento no meio ambiente.

O armazenamento dos combustíveis se dá basicamente em tanques subterrâneos de grande capacidade. No Brasil estão espalhados em cerca de 27.000 postos de combustíveis. Nos Estados Unidos os números são de 1,5 milhões de tanques subterrâneos sendo que destes 400.000 já foram substituídos e estima-se que existam ainda 250.000 vazamentos em curso. A vida útil de um tanque de armazenamento subterrâneo é de cerca de 20 anos. No caso brasileiro houve um grande aumento no número de postos de combustíveis na década de 70, grande parte destes estabelecimentos deve estar com seus tanques com vida útil expirada. Um caso bem ilustrativo do que pode estar acontecendo no subsolo do país foi reportado em Joinville (SC): dos 65 postos inspecionados apenas "1" não apresentou nenhum tipo de contaminação da água subterrânea (Corseuil e Marins, 1996) o que representa o impressionante valor de 98% de casos de contaminação dentre os casos estudados.

Da mesma forma impressionantes são os números gastos na remediação de locais contaminados por vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo (LUSTs). “Os custos para esse tipo de remediação podem geralmente ser agrupados em duas classes: o custo para remediação de solos varia de 10.000 a 125.000 dólares e o custo para remediação de águas subterrâneas varia de 100.000 a mais de 1.000.000 de dólares...” (USEPA apud National Ground Water Association, 1995). Na Holanda já foram gastos 30 bilhões de dólares na remediação de locais contaminados com produtos perigosos (Rulkens & Honders, 1996). Além dos custos, o tempo requerido para remediação destes locais é muito longo, geralmente mais de cinco anos. Os altos custos e longo tempo estão relacionados às limitações tecnológicas em acessar contaminações no subsolo. Está-se chegando à conclusão, nos Estados Unidos e Holanda, que os bilhões de dólares investidos na recuperação de solos e águas subterrâneas, na maioria dos sítios não bastou para que fossem atingidos níveis de padrões de potabilidade e os resultados alcançados não estão correspondendo às expectativas da população (National Research Council, 1993; Rulkens e Honders, 1996).

A questão da limitação tecnológica faz com que se questione até se é realmente possível remediar as águas subterrâneas contaminadas. Um estudo do National Research Council dos Estados Unidos concluiu que em alguns casos as contaminações não são passíveis de atingir os padrões exigidos mesmo após vários anos de remediação com os tratamentos convencionais (MacDonald e Kavanagh, 1994). Uma alternativa para diminuir os impactos decorrentes da limitação tecnológica e dos altos custos de remediação tem sido a revisão dos padrões a serem atingidos. Os padrões de potabilidade impõe valores muito exigentes que, numa análise de custo-benefício, não tem se mostrado interessantes por não estarem sendo atingidos mesmo com o volume de recursos gastos. A revisão dos padrões ambientais tem sido feita com a incorporação da análise de risco. Os novos padrões são selecionados em função do cenário em que está inserido o local contaminado. Os padrões deixam de ser únicos e passam a ser específicos por local levando em consideração a presença de habitats próximos à contaminação, as características físicas do local contaminado e sua capacidade de permitir a liberação e migração dos contaminantes para outros locais. Essa nova perspectiva faz com que sejam encontrados padrões diferentes por exemplo, para um posto de gasolina no deserto e um no meio de uma grande cidade garantindo o mesmo grau de proteção à saúde pública e recursos do meio ambiente envolvidos.

Alguns países já adotam padrões de remediação baseados no risco como Holanda, Estados Unidos, Canadá e Alemanha (Casarini, 1996) sendo Holanda e Estados Unidos os

países em que esta prática se encontra mais consolidada. Apesar da metodologia adotada por estes dois países divergir em termos de abordagem ambiental, classificações dos solos e cenários de exposição, os objetivos e caminhos metodológicos se aproximam. Em ambos os casos a análise de risco é usada na caracterização e avaliação da exposição, da seleção de fatores de exposição e de estudos toxicológicos dos compostos químicos de interesse, seguido do uso de modelos matemáticos de transporte e degradação dos contaminantes. Essas duas ferramentas usadas em conjunto permitem a previsão das concentrações dos contaminantes bem como o grau de remediação necessário para que os padrões de risco não sejam extrapolados e a saúde das populações envolvidas não seja ameaçada.

A metodologia americana é chamada de ação corretiva baseada no risco ou RBCA. A RBCA é uma metodologia genérica de avaliação e remediação de locais contaminados por produtos perigosos. Especificamente para contaminações com derivados de petróleo foi desenvolvido pela ASTM (American Society for Testing and Material) um guia especial denominada RBCA para locais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo foi. A RBCA descreve uma sequência lógica de atividades e decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas legais para encerramento das atividades de remediação. São diretrizes básicas com etapas que podem ser personalizadas para que se adequem à cada região. Dessa maneira a alocação de recursos se dá de forma mais racional. Um estudo da Universidade do Tennessee apontou para uma redução de 30% dos custos de avaliação e remediação em 76 locais contaminados do estado do Tennessee com o uso da RBCA (Davis et al., 1997).

Dentro de um processo decisório a RBCA funciona como embasamento científico para tomada de decisões uma vez que permite a seleção de parâmetros de remediação mais viáveis economicamente. A RBCA possibilita ainda a seleção e priorização das áreas a serem remediadas com base no risco que cada área representa à saúde pública e meio ambiente. Assim a RBCA vai além de uma análise apenas de custos.

A RBCA trabalha com uma série de modelos matemáticos para previsão do comportamento da contaminação e seleção de valores máximos para estimativa dos riscos. A facilidade de uso e velocidade computacional dos modelos analíticos fazem com que sejam particularmente atrativos para avaliação do efeito da incerteza dos parâmetros na estimativa da concentração nos pontos de exposição (Ollila, 1996). Entretanto uma das características da modelagem é a restrição. A complexidade envolvida nos fenômenos naturais precisa ser restringida para que as equações dos modelos sejam passíveis de manipulação. Por outro lado

as restrições devem ser tais que não prejudiquem o desempenho geral do modelo. Quanto mais genérico mais interessante é um modelo uma vez que as restrições podem torná-lo tão específico que seu uso pode não ser recomendado fora das situações em que foi concebido. O uso de modelos prontos pressupõe uma análise de sua adequabilidade à realidade a que se propõe o estudo.

Nos casos de contaminação por gasolina os compostos de maior importância para remediação são os BTEX por serem os componentes da gasolina mais solúveis em água, por serem tóxicos e legislados. A gasolina derramada vai estar inicialmente no solo como fase líquida não aquosa (NAPL) por possuir baixa solubilidade em água e por ser menos densa que esta (Corseuil et al, 1996). O benzeno é um composto classificado como carcinogênico enquanto tolueno e xileno são classificados apenas como tóxicos sistêmicos. No caso de contaminações com a gasolina brasileira o etanol é outro composto que adquire importância, apesar de não ser classificado como tóxico e até mesmo ser usado na remediação de locais como co-solvente na dessorção de outros contaminantes (Alvarez, 1997). Entretanto a presença do etanol altera o comportamento da gasolina em termos de solubilidade, mobilidade, degradação, tanto no solo quanto na água subterrânea (Corseuil & Alvarez, 1996; Fernandes e Corseuil, 1996; Santos et al., 1996). Com base nestas evidências é de se esperar que sejam necessárias modificações nos modelos tradicionais de transporte uma vez que os contaminantes vão se comportar de maneira diversa na presença de etanol.

O Brasil não possui ainda uma política ou legislação em nível federal para proteção ou remediação de solos e águas subterrâneas. Os parâmetros usados são os mesmos de potabilidade para águas superficiais. Em relação aos BTX mesmo os padrões de potabilidade de águas referenciam apenas o benzeno com o valor máximo de 10 ppb. Algumas iniciativas, em termos de legislações, estão sendo tomadas em níveis locais como é o caso do estado de São Paulo. Aliado a este quadro os casos de contaminação envolvendo compostos perigosos vem aumentando e representam uma pressão no sentido de regulamentação dos padrões e das atividades de remediação no país. A incorporação da análise de risco neste processo vem se configurando como a alternativa mais adequada. Entretanto a presença do etanol na gasolina brasileira faz com que o uso de modelos que trabalham com análise de risco, consagrados em outros países, devam ser analisados exaustivamente antes da aplicação a esse tipo de contaminação no Brasil.

O uso do RBCA para seleção de parâmetros de remediação se mostra como uma alternativa para o Brasil. Neste sentido o objetivo geral deste trabalho é analisar os modelos

relacionados à água subterrânea incorporados ao RBCA e verificar se estes modelos são adequados para simular o comportamento das contaminações com misturas de gasolina e etanol. Os objetivos específicos envolvem a análise dos modelos de transporte dos contaminantes, os modelos de degradação dos contaminantes com as opções de cinética de primeira ordem ou com massa de aceptores de elétrons e ainda análise dos modelos de liberação do solo contaminado para a água subterrânea.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - RISCO

“Perigo é uma ameaça às pessoas ou ao que elas valorizam (propriedades, meio ambiente, futuras gerações...), e risco é a quantificação do perigo” (Kates & Kasperson, 1983). Pode-se afirmar que o risco cresce com o progresso tecnológico das sociedades, na medida em que aumentam as necessidades humanas e a tecnologia torna possível a satisfação destas necessidades. Ao mesmo tempo que a tecnologia aumenta o risco, aumenta também a possibilidade de controle do risco.

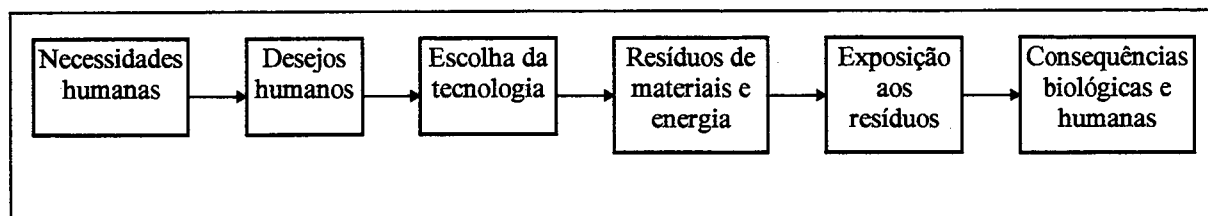


Figura 2.1- Fluxograma causal simplificado da relação entre risco e tecnologia (Adaptado de Hohenmenser, 1983)

O lidar com o risco data da antiguidade, quando através de métodos puramente matemáticos ou de processos empíricos, enfrentava-se catástrofes naturais (Covello & Munpower, 1985). Entretanto é nas últimas três décadas que a avaliação de risco se consolida fundamentada nas preocupações com a causa de importantes e inexplicadas doenças que julgava-se, acertadamente, estarem ligadas à agentes ambientais não infecciosos como produtos químicos, radiação, certos fenômenos físicos ou materiais (ENVIRON, 1988).

A metodologia de análise de risco envolve duas etapas, a avaliação de risco e o gerenciamento do risco. A avaliação de risco refere-se à avaliação técnica da natureza e magnitude do risco enquanto o gerenciamento do risco é o processo de avaliação e seleção das ações apropriadas para o controle do perigo e atenuação de suas consequências (Chechile & Carlisle, 1991). As duas etapas da análise de risco geralmente estão envolvidas em uma

estrutura maior relacionada à processos de tomada de decisão em âmbito legal. A ciência, envolvida na etapa de avaliação de risco, tem o objetivo de subsidiar as decisões políticas tomadas no gerenciamento do risco (Sexton, 1995). Essa estrutura tem relação estreita com a preocupação pública com os riscos resultantes de exposição a poluentes ambientais o que fez crescer a demanda social por proteção contra os riscos reais ou mesmo imaginários. A demanda por proteção é a maior responsável pela prontidão dos órgãos públicos, cientistas ambientais e agências regulamentadoras em agilizar os processos para definir, explicar e mediar os riscos à saúde ligados à questão ambiental (Zenick & Griffith, 1995). São todos esses elementos que fazem com que o risco seja uma questão de percepção social, a maneira como a sociedade entende e reage aos riscos a que está submetida é fundamental para a ação dos órgãos responsáveis por seu gerenciamento. A Figura 2.2 mostra a interface entre avaliação e gerenciamento de risco.

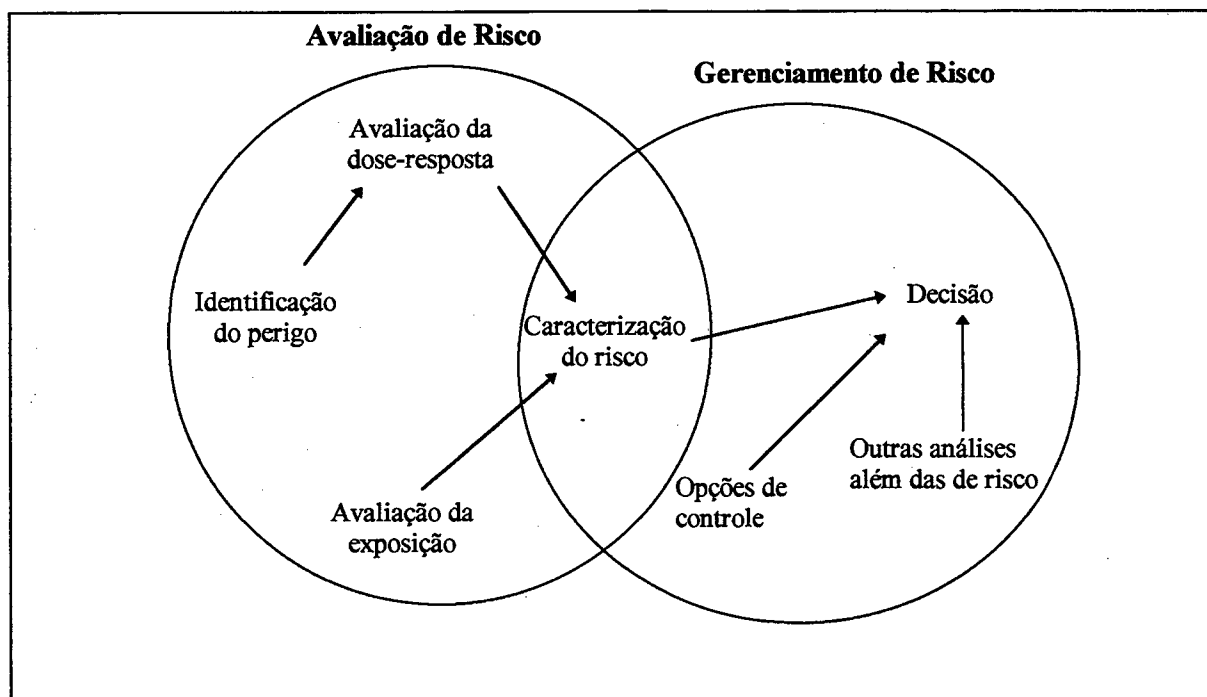


Figura 2.2 - Componentes da avaliação de risco e interface com o gerenciamento de risco (Traduzido de Zenick & Griffith, 1995)

2.2 - AVALIAÇÃO DE RISCO

Em função das diferentes aproximações disciplinares em que a avaliação de risco pode estar inserida, existem dois métodos dominantes, um derivado da engenharia e outro das

ciências da saúde. O método de aproximação pela engenharia é aplicado à avaliação de probabilidades de efeitos agudos ou catastróficos de falhas em sistemas de engenharia (Chechile e Carlisle, 1991). Entretanto o método mais importante é o das ciências da saúde ou aproximação toxicológica. Esse método foi criado pela Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NAS) e é um dos mais usados para avaliação de riscos ligados ao meio ambiente (ENVIRON, 1988). As quatro etapas que compõem o método na NAS são: identificação do perigo, avaliação da dose resposta, avaliação da exposição e caracterização do risco (Figura 2.2). Para melhor compreensão deste método alguns conceitos básicos de toxicologia são importantes.

2.2.1 - PRINCÍPIOS DE TOXICOLOGIA

Toxicidade é a habilidade de uma substância em causar dano a um sistema biológico e *toxicologia* é o estudo dos agentes químicos ou físicos que interagem com sistemas biológicos produzindo uma resposta no organismo (Little, 1995).

As informações à respeito da toxicidade das substâncias podem ser provenientes de várias fontes sendo mais significativos os estudos em animais e as investigações epidemiológicas controladas das populações humanas expostas. Entretanto estudos em seres humanos são possíveis apenas em situações em que a exposição se dá por escolha ou por acidente já que de outra forma seria impraticável ou anti-ético. A fonte de informações mais usada é mesmo o estudo com animais apesar do objetivo final da investigação serem os seres humanos.

Testes de toxicidade

Para realização de testes de toxicidade é necessário a seleção de alguns parâmetros como o organismo teste adequado e o número de organismos, a resposta biológica esperada, o período de exposição e a dose ou série de doses. As doses são expressas em termos de quantidades administradas e são usadas como referência, por exemplo para os testes de toxicidade extrema é pesquisada a dose com a qual 50% dos animais morre (LD50= 30 mg/l para composto x). Mas de maior interesse são as curvas de dose-resposta que são alcançadas quando os dados resultantes do teste se enquadram em uma relação matemática consistente. Através da curva da dose resposta podem ser encontrados valores importantes como NOEL, LOEL, “threshold”.

NOEL - maior dose em que não se observa nenhum efeito no organismo

LOEL - menor dose na qual se observa qualquer efeito no organismo

threshold - um valor entre o LOEL e o NOEL abaixo da qual considera-se que nenhum efeito será observado no organismo.

O threshold é considerado apenas para a categoria de químicos chamados de tóxicos sistêmicos, os carcinogênicos não possuem threshold é considerado que qualquer concentração de um composto carcinogênico pode causar câncer.

Exposição

Para efeitos de avaliação da toxicidade tanto em estudos quanto em situações reais o tipo de exposição é fundamental. O tipo de exposição está relacionado à rota de entrada do composto no organismo do indivíduo. A rota de entrada determina a concentração que pode ser absorvida, o caminho que o composto vai seguir dentro do organismo e conseqüentemente a resposta do organismo. As principais rotas de entrada são ingestão, absorção dermal e inalação. Os outros fatores que caracterizam a exposição são: a concentração do contaminante, a duração da exposição e a frequência em que ocorre a exposição. Duas categorias de exposição são frequentemente reconhecidas: *aguda*, na qual ocorre um único contato com uma alta concentração da substância por um curto período de tempo; e *crônica* na qual o contato se dá por um longo período de tempo com baixa concentração da substância.

Apesar da toxicologia e da avaliação de risco normalmente considerarem as exposições à cada contaminante de forma isolada, ela pode se dar de forma simultânea e as interações que podem ocorrer são:

- adição - os efeitos adversos de um composto são apenas somados aos do outro,
- sinergismo - a presença de um composto aumenta o efeito do outro e o dano dos dois é maior que soma das ações isoladas,
- potenciação - um composto não tóxico aumenta a toxicidade de outro,
- antagonismo - um composto diminui os efeitos de outro.

“Via de exposição” é toda a caracterização envolvida desde a fonte do contaminante até o contato com o indivíduo. Engloba: fonte primária, fonte secundária, meio em que se encontra a fonte, mecanismo de liberação do contaminante da fonte para o meio, mecanismo de transporte do contaminante, tipo de receptor e via de contato.

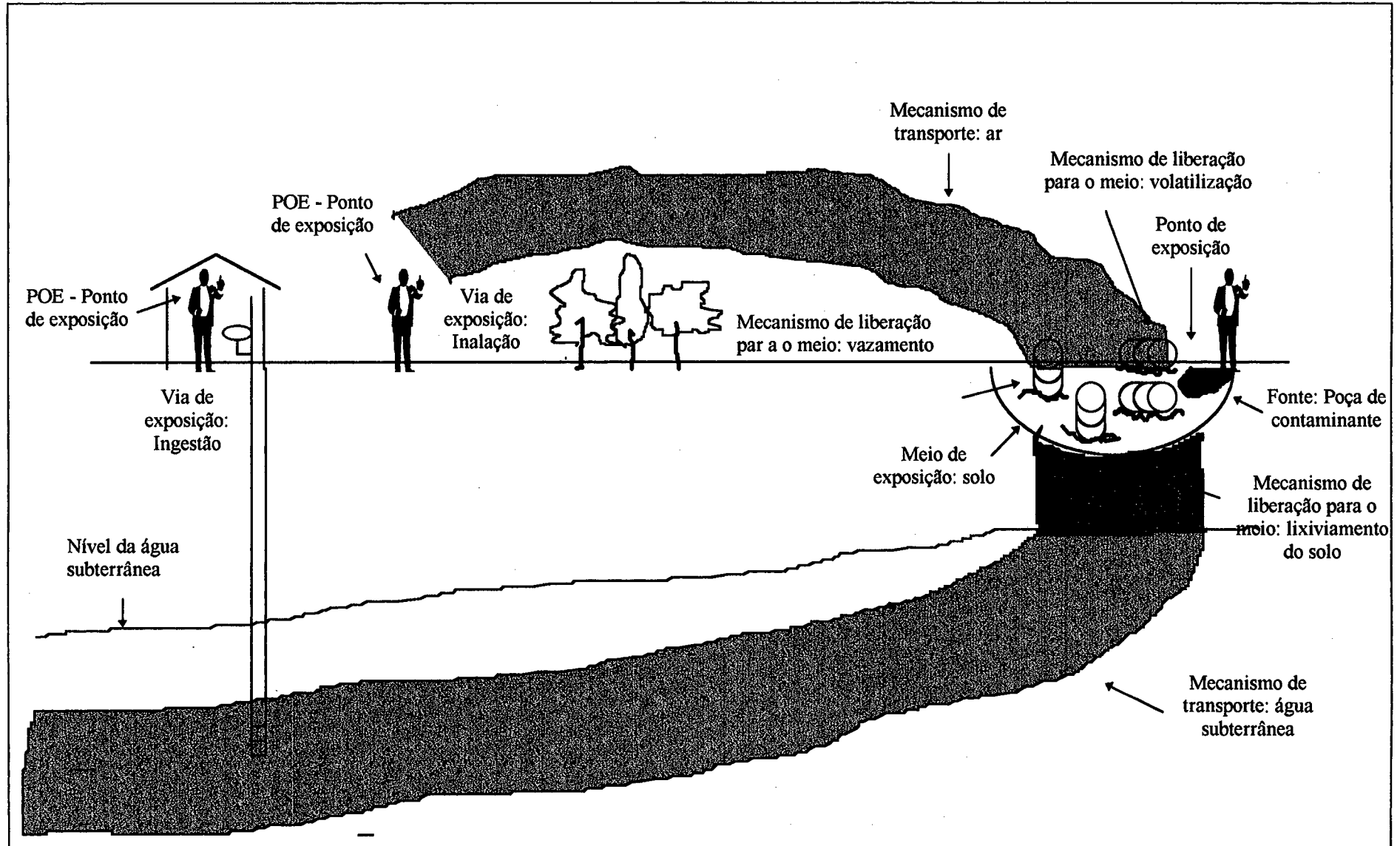
“Ponto de exposição - POE” é o local onde se dá o contato do indivíduo com o composto.

Fonte primária é o local de onde parte a contaminação, ao sair da fonte primária os contaminantes podem ficar retidos em outro local que será então o outro liberador dos contaminantes esta é a fonte secundária. Por exemplo, gasolina que sai de vazamento em

tanque e se aloja em um bolsão no solo. O tanque é a fonte primária e o solo a fonte secundária.

A Figura 2.3 apresenta as vias de exposição mais comuns. Estão caracterizados nesta figura vias de exposição relacionadas com o ar, com a água subterrânea e com o solo. A fonte primária são os tanques de contaminantes dispostos no solo e a fonte secundária o próprio solo. Da fonte, o contaminante pode ser liberado para o meio através da volatilização ou lixiviação pela água da chuva. Quando volatilizado o contaminante vai ser transportado pelo ar. Na via de exposição relacionada ao ar o contato com o contaminante se dá através de inalação do ar ou ingestão de particulados trazidos por meio do ar. Quando o mecanismo de liberação para o meio é a lixiviação para a água subterrânea, o mecanismo de transporte será o fluxo da água subterrânea e o meio de contato, a ingestão desta água. O padrão de exposição relativo ao solo é o único direto, não existe neste caso mecanismo de transporte e o contato se dá diretamente com solo contaminado através de ingestão ou contato dermal.

Figura 2.3 - Vias de exposição



2.2.2 - IDENTIFICAÇÃO DO PERIGO

A primeira etapa da avaliação de risco é a identificação do perigo e se caracteriza pela compilação e análise dos dados de toxicidade existentes à respeito do composto em questão. O objetivo é determinar se o composto está relacionado à qualquer efeito adverso à saúde humana e que efeitos são estes. Essa etapa pode envolver também a caracterização do comportamento do composto dentro do organismo e suas interações com células, órgãos e sistemas.

2.2.3 - AVALIAÇÃO DA DOSE RESPOSTA

Essa etapa envolve a descrição da relação quantitativa entre concentração e extensão do dano causado ao organismo. Podem existir muitas relações de dose resposta dependendo das condições de exposição (dose única ou doses repetidas) e a resposta a ser considerada (cancer, teratogenia...) (Environ, 1988). O grande desafio geralmente é a necessidade de extrapolação de dados nos vários passos envolvidos na caracterização da dose resposta, como por exemplo a extrapolação entre espécies quando os testes disponíveis se referem a uma espécie e a dose resposta é procurada para outra espécie. Outra extrapolação necessária é das altas doses administradas nos testes laboratoriais para as baixas doses de exposição crônica que geralmente ocorrem em situações reais. Para estes casos foram criados vários modelos matemáticos como o “modelo multiestágio” e o “modelo de um toque”.

Da avaliação da dose resposta saem os coeficientes usados no cálculo do risco. Para os compostos carcinogênicos é o “slope factor” ou “fator de potência” (SF) que representa o risco produzido pela exposição diária durante toda a vida a 1 mg/Kg.dia do composto, a equação para a dose resposta neste caso é:

$$(2.1) \quad \text{risco durante a vida} = \text{dose diária média} \times \text{fator de potência}$$

Para os tóxicos sistêmicos (não carcinogênicos) o coeficiente é a “dose referência” (RfD) que é obtida pela divisão do NOEL por um fator de incerteza que pode variar de 10 a 1000 em função da qualidade dos dados na seleção da curva de dose resposta (Masters, 1991)

2.2.4 - AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

A etapa de avaliação da exposição envolve a caracterização do grau de contato entre a população e o composto. Vários fatores devem ser determinados: as vias de contato, as características e tamanho da população, a dose de contato, a duração do contato e a antecipação de situações de exposição que podem vir a ocorrer no futuro. A avaliação da exposição resulta na estimativa da dose diária média dada por,

$$(2.2) \quad ADD = C_{poe} \frac{CR.EF.ED}{BW.AT}$$

onde:

- ADD - dose diária média
- C_{POE} - concentração no ponto de exposição
- CR - taxa de contato
- EF - frequência da exposição
- ED - duração da exposição
- BW - peso do corpo do indivíduo exposto
- AT - tempo de avaliação

2.2.5 - CARACTERIZAÇÃO DO RISCO

É a integração das outras três etapas para determinar se a população em questão vai experimentar qualquer uma das várias formas de toxicidade do composto estando sob as condições de exposição conhecidas ou antecipadas. A caracterização do risco chega ao cálculo do potencial de ocorrência dos efeitos adversos. Para os tóxicos é o “índice de risco” que é dado por,

$$(2.3) \quad HI = \frac{ADD}{RfD}$$

O índice de risco, HI quando menor que 1 indica a não ocorrência do dano e valores maiores que 1 indicam ocorrência. Para os carcinogênicos é calculado o “risco de câncer” RC,

$$(2.4) \quad RC = ADD.SF$$

O risco de câncer geralmente é representado por números do tipo 1×10^{-6} que significa a ocorrência de 1 caso de câncer a cada 10^6 indivíduos como resultado da exposição.

A caracterização do risco está repleta de incertezas uma vez que engloba todas as incertezas envolvidas nos outros passos da avaliação de risco. Existem métodos para avaliação quantitativa destas incertezas como por exemplo a análise de Monte Carlo (Little, 1995). Entretanto em todos casos de incerteza a escolha tende para a mais conservadora dessa forma as incertezas colaboram para uma superestimativa do risco no sentido de proteger a população.

2.2.6 - A REMEDIAÇÃO BASEADA NO RISCO

Os valores de risco calculados pela metodologia de avaliação de risco podem ser usados para selecionar níveis de remediação de locais contaminados. A remediação com base nos riscos procura impedir que as condições de exposição antecipadas pela avaliação de risco sejam alcançadas.

A avaliação de risco calcula os valores de risco de câncer e índice de perigo que são comparados à padrões legais tidos como admissíveis. Se houver extrapolação, a remediação deverá ser tal que o risco legal admitido não seja alcançado. As concentrações admitidas são então retro-calculados usando um risco alvo nas equações (2.3) e (2.4) de HI e RC e os valores encontrados de ADD são substituídos na equação (2.2) da exposição chegando-se à concentração alvo ou concentração admissível. A remediação será tal que as concentrações não extrapolem a admissível.

2.3 - A AÇÃO CORRETIVA BASEADA NO RISCO - RBCA

A criação da RBCA se deu através da necessidade, nos Estados Unidos, de um guia para nortear o programa de remediação de solos contaminados por resíduos perigosos. Uma equipe multidisciplinar da ASTM foi a responsável pela elaboração da ES 38-94, que evoluiu para E-1739-95, ou “Guia para Ação Corretiva Baseada no Risco Aplicada à Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo”. No entanto, a RBCA não é uma lei e sim uma norma, existem várias etapas que podem ser personalizadas e adequadas às legislações e realidades locais. (National Ground Water Association, 1995).

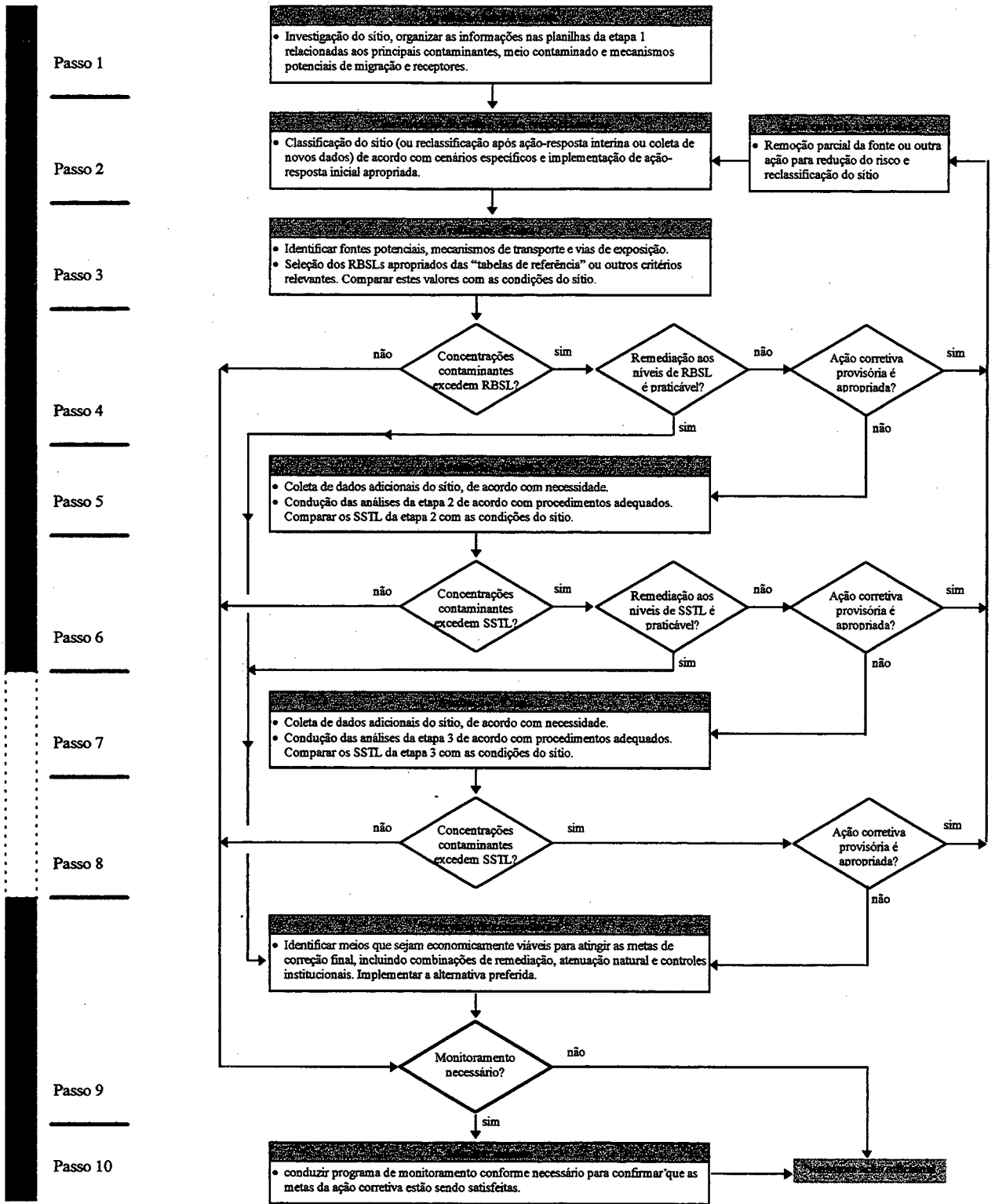
A RBCA é um auxiliar de tomada de decisão aplicado à contaminação de solos e águas subterrâneas que tem por base a proteção da saúde humana e recursos ambientais (ASTM, 1994). Às práticas tradicionais de remediação foram incorporadas a avaliação de risco com o objetivo de instrumentalizar a priorização de locais contaminados e escolha do grau de remediação em função do risco que representam aos habitats próximos à contaminação. A

alocação de recursos, dessa forma, fica embasada em critérios científicos com a garantia da proteção aos indivíduos envolvidos.

A RBCA é uma metodologia que pode ser descrita por uma série de passos, que cobrem desde a coleta de dados até o monitoramento após a remediação do sítio, ilustrados no diagrama de fluxo da Figura 2.4. Dentre os passos existem três etapas de avaliação propriamente dita do sítio que somente são acessadas à medida que seja apontada a necessidade de estudos mais aprofundados do local. As Etapas 1, 2 e 3 (passos 3, 5 e 7) vão aumentando o grau de complexidade dos cálculos, refinamento dos modelos usados e dados requeridos. Essa modulação permite que a avaliação de cada local contaminado seja personalizada garantindo maior otimização e menores custos, uma vez que as características dos locais podem variar muito em termos de complexidade.

A avaliação de risco é usada para definir os limites toleráveis das concentrações de contaminantes no sítio para que o risco não seja extrapolado no ponto de exposição POE (ver cálculos dos valores para risco no item 2.2.5). Todo o processo se baseia portanto em comparações entre as concentrações existentes e as previstas com base no risco. A seleção dos níveis de remediação é feita com base nesse gradiente de concentrações. Os parâmetros comparativos são as concentrações alvo que não podem ser extrapoladas na fonte. Para a Etapa 1 são os RBSL, ou valor alvo baseado no risco e para as Etapas 2 e 3 são os SSTL, ou valor alvo específico para o sítio.

É preciso que fique claro a distinção entre a metodologia da RBCA e o software RBCA. A metodologia engloba os 10 passos descritos no diagrama de fluxo da Figura 2.4 e é exatamente o que está descrito na norma da ASTM. O software é a implementação matemática das Etapas 1 e 2 da metodologia descritas nos passos 3 e 5 do diagrama de fluxo.



Fonte: ASTM (1995)

Figura 2.4 - Diagrama de Fluxo da metodologia da RBCA

2.3.1 - O ENCADEAMENTO DE ETAPAS NO PROCESSO DE AVALIAÇÃO DA RBCA

A aplicação da metodologia da RBCA está descrita na ASTM E-1739/95 que pode ser resumida pelo diagrama de fluxo (ver Figura 2.4). Cada fase da avaliação é alimentada por dados e fornece ao final orientações para tomada de decisão e conseqüente passagem para a fase seguinte. Uma breve explicação a respeito de cada passo é descrita à seguir.

Passo 1 - Avaliação inicial do sítio

A avaliação inicial do sítio consiste em coletar apenas os dados necessários para implementação da etapa 1. As informações basicamente se restringem à caracterização da fonte, extensão da migração e potencial de exposição e degradação.

- Caracterização da fonte: registros históricos das atividades no sítio juntamente com análises químicas são usados para identificação dos contaminantes mais importantes bem como a localização das principais fontes. Um programa de amostragem deve ser montado com o objetivo de identificar as máximas concentrações dos contaminantes mais comuns no local, dos mais tóxicos e dos que apresentam maior mobilidade. Todo contaminante que exceder os valores das tabelas de referência deve ser considerado relevante. As tabelas de referência ou look-up tables, são listas de modelos e equações sugeridas pela Agência de Proteção Ambiental EPA para seleção dos RBSL, valores alvo baseados no risco.

- Extensão da migração: além da região considerada como fonte, é preciso determinar a extensão do alcance dos contaminantes que excedem os valores RBSL. É necessário também a amostragem de pontos de exposição próximos ao local como por exemplo vizinhanças de um poço de abastecimento de água. A avaliação deve também definir se há presença de canais preferenciais de migração.

- Potencial de exposição e degradação: localização dos possíveis receptores, identificação das rotas potenciais de exposição e os usos da terra presentes e futuros do local vão identificar o potencial de exposição a que estão submetidas as espécies que habitam a área. Estas informações podem ser obtidas de inspeção visual, inventário de registros de poços de abastecimento, mapas hidrogeológicos.

As informações coletadas devem ser armazenadas de forma clara e concisa. Existem tabelas e figuras padronizadas que são recomendadas pela ASTM para que a consulta posterior e comparação com outros sítios seja facilitada.

Passo 2 - Classificação do sítio e ação-resposta inicial

A medida que os dados vão sendo coletados o sítio é classificado de acordo com um dos cenários descritos em tabelas do tipo da Tabela 2.1 a seguir. Os cenários podem ser padronizados e as tabelas trazem além de uma classificação do sítio, a ação resposta inicial recomendável. As ações resposta não envolvem remediação, exceto para sítios onde há fonte primária e perigo imediato em função de exposição aguda. A recomendação geralmente é no sentido de monitorar o sítio enquanto prosseguem as investigações da RBCA, para garantir que a contaminação não está evoluindo para níveis intoleráveis neste período (ASTM, 1995).

A classificação do sítio deve ser revista sempre que novas informações forem acrescentadas ao processo ou quando uma ação corretiva for executada e causar mudanças consideráveis no local.

Passo 3 - Avaliação da Etapa 1

Os parâmetros comparativos da Etapa 1 são os RBSL que são calculados com base em parâmetros conservadores e nas tabelas de referência. Duas hipóteses adotadas nesta etapa garantem seu conservadorismo, a localização do ponto de exposição (POE) dentro da área da fonte e o não uso de parâmetros específicos do sítio. A localização do POE dentro da fonte faz com que os mecanismos de transporte e atenuação dos contaminantes sejam desconsiderados. A ausência de uso de parâmetros específicos do sítio desconsidera as peculiaridades de cada local tornando os valores-alvo de concentração praticamente únicos e portanto subestimados para que possam satisfazer a qualquer sítio.

Para esta etapa são montadas tabelas com os valores de RBSL que por sua vez são extraídos das Tabelas de Referência. As Tabela de Referência contém as equações dos modelos sugeridos pelo órgão ambiental, no caso a EPA, acompanhadas de uma série de hipóteses conservadoras relacionadas às características específicas dos sítios. Em cada sítio é preciso checar se as hipóteses estão em conformidade. Estas tabela são personalizadas pelo usuário que pode selecionar os modelos e as hipóteses que julgar mais apropriados desde que esteja de acordo com as legislações ambientais. As concentrações do local são comparadas com os valores de RBSL selecionados, a extrapolação indica necessidade de avaliação de ação corretiva ou estudos mais apurados do sítio.

Tabela 2.1- Classificação do Sítio por Cenários

Classificação	Crítérios e cenários para classificação	Possível ação-resposta inicial
1	Dano imediato à saúde ou segurança humana ou outros receptores sensíveis	Notificar autoridades apropriadas, proprietários ou partes potencialmente afetadas e avaliar a necessidade de:
1.1	Níveis explosivos ou concentrações de gases que podem causar efeitos agudos à saúde presentes em residências ou outros prédios	Evacuar os locais, iniciar medidas de combate como ventilação superficial ou pressurização do edifício
1.2	Níveis explosivos de vapores presentes em sistemas subsuperficiais, mas nenhum edifício residencial afetado	Evacuar imediatamente as vizinhanças, iniciar medidas de combate como ventilação
1.3	Resíduos de produto puro presentes na superfície do solo, na superfície de corpos de água, em usos outros que linhas de abastecimento, ou em águas de escoamento superficial.	Prevenir a migração do produto por métodos apropriados de contenção, instituir a recuperação do produto, restringir o acesso à área.
1.4	Poços de abastecimento público de água em atividade, linhas de abastecimento público ou tomadas públicas de água superficial contaminada ou imediatamente ameaçada.	Notificar usuários, prover suprimento de água alternativo, controle hidráulico da água contaminada e tratamento da água no ponto de uso
1.5	Concentrações de vapor ou particulados no ambiente excedem níveis preocupantes sob o ponto de vista de segurança ou de exposição aguda.	Instalar barreiras para conter vapor, remover a fonte ou restringir o acesso à área afetada.
1.6	Um habitat sensível ou recursos sensíveis estão impactados ou afetados	Minimizar a extensão do impacto através de medidas de contenção e implementar a transferência do habitats para minimizar a exposição.
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 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 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 de 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.

Tabela 2.1 (cont.) - Classificação do sítio por cenários

Classificação	Crítérios e cenários para classificação	Possível ação-resposta inicial
3	Dano a longo prazo (mais de 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:
3.1	Solo subsuperficial (mais de 0,9 m da superfície) contaminado e distância entre solo contaminado e lençol de água potável menor que 15,2m.	Monitorar água subterrânea e determinar o potencial para migração futura da contaminação para o aquífero.
3.2	Água subterrânea contaminada e poços de abastecimento de água localizados dentro da área de até 2 anos de migração da pluma.	Monitorar a pluma e avaliar o potencial da atenuação natural e necessidade de controle hidráulico.
3.3	Água subterrânea contaminada e poços de abastecimento de água não potável localizados dentro da área de até 2 anos de migração da pluma.	Identificar usos da água do poço , avaliar o efeito potencial de impacto, monitorar a pluma e avaliar se a atenuação natural ou outro controle hidráulico são apropriados.
3.4	Água subterrânea contaminada e poços de abastecimento de água não potável que não produzem dentro do intervalo vertical da contaminação estão localizados dentro da extensão desconhecida da pluma.	Monitorar a pluma, determinar o potencial da migração vertical, notificar usuários e determinar se algum impacto é possível de ocorrer.
3.5	Água superficial, água da chuva ou descarga de água do lençol freático contaminadas dentro de até 457,2 m de habitats sensíveis ou cursos de água superficial usada para abastecimento humano ou recreação de contato.	Investigar o impacto nos habitats sensíveis ou curso superficial de água, restringir acesso à área de descarga (se necessário) e avaliar a necessidade de medidas de contenção/controle
3.6	Solo superficial pouco profundo contaminado aberto ao acesso público e parques, playgrounds, creches, escolas ou similares usam recursos que estão a mais de 152,2 m destes solos.	Restringir acesso à área de solo contaminado.
4	Nenhum dano demonstrável a longo prazo para a saúde ou segurança humana ou outros receptores sensíveis. Cenários da classe 4 englobam todas as outras situações não descritas nas outras classes, por exemplo:	Notificar autoridades apropriadas, proprietários ou partes potencialmente afetadas e avaliar a necessidade de:
4.1	Aquífero com água não potável e nenhum uso local comprometido	Monitorar a água subterrânea e avaliar o efeito da atenuação natural na migração da pluma.
4.2	Solo contaminado localizado a mais de 0,9 m da superfície e a mais de 15,2 m acima do aquífero mais próximo.	Monitorar a água subterrânea e avaliar o efeito da atenuação natural na lixiviação do solo.
4.3	Água subterrânea contaminada e poços de abastecimento de água não potável localizados no sentido do fluxo mas fora da área reconhecida da contaminação e produzindo em uma zona vertical não impactada.	Monitorar a água subterrânea e avaliar o efeito da atenuação natural na migração da pluma.

Nota - esta tabela contém ações-resposta iniciais que podem não ser apropriadas para todos sítios. O usuário deve selecionar opções que melhor representem as condições relativas à saúde e a segurança do sítio enquanto as avaliações do RBCA avançam.
O valor de 10.000 mg/l de sólidos totais dissolvidos é apenas sugestão. Um critério mais razoável baseado em parâmetros estéticos (odor e sabor) é 1.000 mg/l

Tabela elaborada por Johnson, P. C. - ASTM 38-94, 1995 citada por DeVaul et al, 1995 traduzida.

Passo 4 - Avaliação dos resultados da Etapa 1

Os resultados das avaliações da Etapa 1 vão embasar a tomada de decisão sobre a alternativa a ser adotada para completar a avaliação do sítio. Dentre as ações previstas estão:

- nenhuma ação: caso os RBSL não tenham sido extrapolados há necessidade apenas de um monitoramento para confirmar a estabilidade da situação;
- ação corretiva final: se as concentrações excedem os RBSL mas a remediação a esses níveis é possível, técnica e economicamente, faz-se a opção por remediar (remoção da fonte, tecnologias de contenção ou controle institucional);
- ação corretiva provisória: quando há limitações técnicas ou financeiras para remediação final do sítio opta-se por uma remediação parcial que modifique a classificação do sítio e torne possível uma reavaliação do mesmo;
- necessidade de mais análises: se a remediação é impraticável ou inapropriada, há a possibilidade de passar para as outras Etapas do RBCA e se chegar a metas de remediação mais interessantes. É preciso confrontar se o custo das análises adicionais e o custo do novo programa de remediação para as outras etapas é compensador.

Passo 5 - Avaliação da Etapa 2

A partir da Etapa 2 o uso de modelos de transporte de contaminantes começa a se dar de forma efetiva. Os modelos usados nesta Etapa são basicamente os mesmos da Etapa 1 com a diferença que aqui as hipóteses conservadoras da etapa anterior são substituídas por dados específicos do sítio e os pontos de exposição podem ser localizados fora da área da fonte.

Os parâmetros comparativos nesta Etapa 2 são os SSTL (Valores Alvo Específicos do Sítio) usados para comparar as concentrações de contaminantes na fonte e também para seleção dos valores de remediação do sítio. A seleção dos SSTL desta etapa envolve o uso de modelos matemáticos relativamente simples no geral algébricos ou semi analíticos. Os dados de entrada são específicos do sítio ou quantidades facilmente estimadas. Os modelos são baseados na descrição de fenômenos físico-químicos e o incremento de dados em relação à Etapa 1 é pequeno.

Passo 6 - Avaliação dos resultados da Etapa 2

Aqui é preciso fazer a escolha de qual alternativa seguir, assim como no passo 4

- nenhuma ação, além de monitoramento;
- ação corretiva final;

- ação corretiva provisória;
- necessidade de mais análises.

A cada vez que se avança em termos de Etapas 1, 2 e 3 o custo das análises necessárias aumenta. Da Etapa 1 para a 2 o incremento é muito menor que da Etapa 2 para a 3.

Passo 7 - Avaliação da Etapa 3

A Etapa 3 segue o mesmo esquema da Etapa 2. Os parâmetros comparativos são também os SSTLs mas calculados de forma diferente, os modelos usados são mais refinados incluindo avaliações probabilísticas e sofisticados modelos de atenuação e transporte. Na Etapa 3 o incremento de dados relativos ao sítio é muito grande e o grau de conservadorismo bem mais baixo que nas etapa anteriores.

Passo 8 - Avaliação dos resultados da etapa 3

Escolher entre as alternativas apresentadas no passo 4 exceto a de necessidade de mais análises já que a etapa 3 é a última da RBCA.

- nenhuma ação, além de monitoramento;
- ação corretiva final;
- ação corretiva provisória;

Passo 9 - Programa de remediação

Quando julga-se que análises adicionais são desnecessárias ou impraticáveis passa-se ao estudo de um programa de remediação para seleção das alternativas mais apropriadas. O programa deve ser avaliado em termos de performance, confiabilidade e custos além de outros critérios como segurança, controle institucional, impacto ambiental e critérios construtivos (DeVaul, 1995).

Passo 10 - Monitoramento e manutenção do sítio

Completa a ação corretiva, um monitoramento por período determinado é exigido para demonstrar a eficiência dos processos. Por outro lado, caso tenham sido adotadas medidas como barreiras físicas ou controle hidráulico por exemplo, estas precisam de manutenção permanente para assegurar seu bom funcionamento (ASTM, 1994).

Quando fica demonstrado que as metas da RBCA foram atingidas e o monitoramento já não é mais necessário não existem mais ações a serem executadas, exceto as que se referem à controle institucional e considera-se encerrado o processo da RBCA.

Todos os cálculos e avaliações do processo da RBCA estão inseridos dentro das Etapas 1, 2 e 3 de avaliação. À seguir são apresentados algumas características da Etapa 2. Para maiores detalhes sobre as Etapas ver o apêndice A.

2.3.2 - ETAPA 2

O cálculo das concentrações, do risco e do grau de remediação se dá da forma como foi exposto no item 2.2.6, entretanto para efeitos de programação do software alguns passos intermediários foram criados para facilitar tanto a própria programação quanto a compreensão do usuário.

Os resultados dos modelos matemáticos usados para previsão do transporte e atenuação dos contaminantes foram incorporados por um único índice denominado NAF ou Fator de Atenuação Natural. Como os modelos incorporados pelo NAF são baseados em características específicas do sítio e de cada contaminante o NAF também é função destes parâmetros. Cada situação específica de “exposição”, “características do sítio” e “tipo de contamine” vai determinar um NAF diferente. Um exemplo dos modelos usados na cálculo dos NAF na água subterrânea pode ser visto na figura 4.2. O NAF vai fornecer o grau de diminuição da concentração dos contaminantes como pode ser visto na equação (2.5).

$$(2.5) \quad NAF = \frac{Cs}{Cpoe}$$

onde: Cs - concentração na fonte

$Cpoe$ - concentração no ponto de exposição

O NAF pode ser calculado por método empírico em que se usa a distribuição das concentrações no sítio ou por modelos de transporte. Maiores detalhes podem ser vistos no apêndice A. O NAF é usado então para cálculo dos SSTL, das concentrações no POE, do risco e do grau de remediação.

O fator de exposição, ou taxa de exposição “E” é um índice que mede a influência do tipo de exposição para o cálculo das concentrações. É calculado da mesma forma que em 2.2.4 exceto pela ausência da concentração presente na equação(2.2),

$$(2.6) \quad E = \frac{CR.EF.ED}{BW.AT}$$

O software traz três opções de cálculo para os SSTL: a primeira usando as mesmas hipóteses usadas nos RBSL apenas acrescentando dados específicos do sítio; a segunda acrescenta POE distante da fonte; e a terceira considera interação de poluentes, ou risco cumulativo sendo a adição dos efeitos a única forma de interação a ser considerada e apenas para vias de exposição com contato através do mesmo meio.

$$(2.7) \quad SSTL = NAF \times \text{risco admissível}$$

A terceira opção modifica o cálculo do SSTL que é chamado de SSTL cumulativo. Os detalhes se encontram no apêndice A.

2.4 - MECANISMOS DE TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÕES DOS CONTAMINANTES

Os mecanismos de transporte juntamente com as reações de transformação dos compostos são fundamentais na determinação das concentrações e distribuição dos contaminantes no meio ambiente. O entendimento destes fenômenos permite o desenvolvimento de formulações matemáticas que tornam-se ferramentas cada vez mais importantes na previsão do comportamento de contaminações subterrâneas já que estas não são diretamente observáveis (Mackay et al, 1985). Os mecanismos de transporte são os responsáveis pela mobilidade dos contaminantes e se devem basicamente a dois fenômenos nos casos de águas subterrâneas, a advecção e a dispersão. Por outro lado as reações são responsáveis pelas transformações de estado ou de espécies de substâncias e se devem em especial à biodegradação, degradação e adsorção.

2.4.1 - ADVECÇÃO

A advecção é o mecanismo de transporte em que o soluto se movimenta como resultado direto do fluxo do fluido em que está contido (Weber & Digiano, 1996). É dado pelo produto da taxa volumétrica do fluxo Q e a concentração média C , em que a variação da concentração em relação ao tempo é o produto da velocidade média da corrente pela variação da concentração no espaço. Em alguns aquíferos subterrâneos em meio arenoso este é o fator dominante do transporte de substâncias dissolvidas (Mackay et al, 1985).

$$(2.8) \quad J = QC$$

$$(2.9) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x}$$

onde: J - taxa de descarga de massa (massa por tempo)

Q - taxa de fluxo volumétrico

C - concentração

u - velocidade média da água

x - distância

2.4.2 - DISPERSÃO

A dispersão é um tipo de movimento em que as partículas se distribuem em todas as direções como resultado de difusão molecular e mistura mecânica. A dispersão durante o transporte ocasiona diluição dos pulsos de contaminante e atenuação dos picos de concentração; as concentrações máximas diminuem com o aumento da distância a partir da fonte (Mackay et al, 1985).

A difusão molecular se deve à gradientes de concentração e corresponde ao aumento de entropia do sistema até que tenha sido atingido o equilíbrio. É causada por energias cinéticas de movimentos vibracionais, rotacionais e translacionais das moléculas. Apesar de estar baseada em movimentos randômicos, as moléculas têm tendência de se deslocar de locais com maiores concentrações para locais onde as concentrações são mais baixas (Weber, 1988). Geralmente não é de grande importância para sistemas onde outros tipos de movimento se dão em escalas maiores o que não é o caso das águas subterrâneas na sua maioria. As leis de Fick são a representação matemática da difusão molecular,

$$(2.10) \quad F = -D_x \frac{\partial C}{\partial x} - D_y \frac{\partial C}{\partial y} - D_z \frac{\partial C}{\partial z} \quad 1^{\text{a}} \text{ lei de Fick}$$

$$(2.11) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad 2^{\text{a}} \text{ lei de Fick}$$

onde: F - fluxo de massa (massa por área por tempo)

Dx, Dy, Dz - coeficientes de dispersão nas três direções

Mistura mecânica, difusão turbulenta ou dispersão de Eddy são alguns dos nomes dados ao transporte devido a flutuações das velocidades no fluxo turbulento. No caso da água

subterrânea estas variações estão ligadas à forças friccionais, variações na geometria dos poros e flutuações na direção do fluxo local em relação ao fluxo dominante (Mackay et al, 1985). As equações que regem este tipo de movimento são:

$$(2.12) \quad F = \mathcal{E} \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$(2.13) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{E} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

onde: \mathcal{E} - coeficiente de Eddy ou de difusão turbulenta

A difusão molecular ocorre mais à nível microscópico em fluxos laminares e a difusão turbulenta em fluxo turbulento e escala macroscópica sendo o coeficiente de Eddy de maior magnitude que o coeficiente D. Assim apesar da analogia entre as expressões que representam cada um desses fenômenos a ordem de grandeza dos coeficientes é diferente. Entretanto em alguns casos a contribuição desses dois tipos de transporte pode ser relevante e nenhum dos processos pode ser desprezado em detrimento do outro. Comumente o coeficiente de dispersão D e \mathcal{E} são incorporados em único coeficiente específico para determinado sistema e seus valores encontrados empiricamente (Weber, 1988).

$$(2.14) \quad D^* = D + \mathcal{E}$$

As águas subterrâneas em sua maioria apresentam fluxo laminar o que faz com que a dispersão turbulenta não exista (Schnoor, 1996). Entretanto nos casos de fluxo através de regiões fraturadas esta condição pode ser substituída por fluxo turbulento e a dispersão de Eddy fundamental para representação adequada do transporte (Freeze & Cherry, 1979).

2.4.3 - EQUAÇÃO DE ADVECCÃO-DISPERSÃO

A equação de advecção-dispersão de compostos dissolvidos é baseada no princípio da conservação das massas e na lei de Fick. Para uma substância conservativa, em princípio é dada pela equação (2.15), mas assumindo que a dispersão é a mesma para as três direções tem-se a equação (2.16) (Schnoor, 1996)

$$(2.15) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} D_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - r$$

$$(2.16) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} - r$$

onde: i - representa qualquer uma das direções x , y ou z .
 u - velocidade média da água

As soluções para esta equação são infinitas e dependem das condições iniciais e de contorno. Existem vários modelos que se utilizam deste tipo de equação e condições de contorno e domínio variadas.

A equação de advecção-dispersão é a principal equação diferencial que descreve o transporte de constituintes em meios porosos, isotrópicos e saturados (Freeze & Cherry, 1979) e nestes casos tem a forma dada na equação (2.17), se forem considerados meio homogêneo e velocidade uniforme evolui para a equação (2.18)

$$(2.17) \quad \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] - \left[\frac{\partial}{\partial x} (u_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (u_y C) + \frac{\partial}{\partial z} (u_z C) \right] = \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$(2.18) \quad \left[D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - \left[u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} + u_z \frac{\partial C}{\partial z} \right] = \frac{\partial C}{\partial t}$$

A solução para qualquer destas equações prevê a concentração do soluto em função do espaço e do tempo, $C(x, y, z, t)$. A estas equações é necessário incorporar ainda os fatores relativos às transformações, ou seja o termo r que aparece na equação (2.16). Estas transformações podem ser devidas a adsorção, reações químicas e biodegradação.

2.4.4 - DEGRADAÇÃO - REAÇÕES QUÍMICAS DE TRANSFORMAÇÃO

As reações químicas são a única forma de desaparecimento definitivo do contaminante por transformação em outras substâncias. Os outros fenômenos de transporte e de sorção etc. fazem variar as concentrações nos vários pontos mas ainda conservam o contaminante. Por conveniência pode-se dividir os processos de transformação, a que os compostos orgânicos estão sujeitos no ambiente, em três categorias mais importantes: químico, fotoquímico e biologicamente mediado. Entretanto em um sistema ambiental não é muito claro se uma transformação química se deve a processos abióticos, microbianos ou ambos

(Schwarzenbach et al., 1993). A dificuldade em fazer este tipo de distinção é um complicador a mais na modelagem destes processos. Na presença de reações o problema é magnificado porque tanto a dispersão quanto as reações tendem a diminuir as concentrações e é difícil separar a influência de cada. Um mapeamento das concentrações vai refletir estes processos mas não vai revelar a influência absoluta ou mesmo relativa de cada um deles (Domenico, 1987).

Existem vários fatores que influenciam os fenômenos químicos que ocorrem no ambiente. Apesar das dificuldades que isso pode representar muitos modelos tem sido criados para simular a biodegradação ou degradação de um modo geral. Dentre esses modelos serão apresentados apenas os dois que são usados pelo RBCA.

2.4.4.1 - CINÉTICA DE 1^A ORDEM

A cinética trata, basicamente, da determinação dos fatores que influenciam as quantidades do composto degradado com relação ao tempo e determinação das formas matemáticas das curvas que representam as transformações. Vários modelos já foram apresentados na tentativa de representar a cinética da biodegradação. O modelo de potência das taxas é um deles, tem caráter essencialmente empírico e, apesar de possibilitar uma base comparativa para diferentes curvas, não possibilita qualquer explicação para a forma das mesmas (Alexander, 1994). É dado pela equação (2.19).

$$(2.19) \quad \frac{dC}{dt} = -kC^n$$

onde:

C - concentração do composto

k - constante da taxa de decaimento

n - potência ou ordem da reação

A cinética de 1^a ordem é a primeira potência do modelo das taxas de potência, também chamada “lei das taxas das reações”. A lei de taxas de reações é uma função matemática, especificamente uma equação diferencial que descreve a taxa de reação de um composto como função das concentrações envolvidas (Schwarzenbach, 1993). É representada pela equação (2.20) que é a (2.19) com potência n=1. A equação (2.21) é a forma integrada da equação (2.20).

$$(2.20) \quad \frac{dC}{dt} = -kC$$

$$(2.21) \quad C_t = -C_0 \cdot e^{-kt}$$

onde: k - constante de primeira ordem (no modelo do RBCA é chamado de λ)

A meia vida, ou tempo decorrido para que a concentração seja reduzida em 50% é independente da concentração inicial e é dada por:

$$(2.22) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

onde: $t_{1/2}$ - meia vida do composto

2.4.4.2 - BIODEGRADAÇÃO POR ACEPTORES DE ELÉTRONS

Todas transformações energéticas estão de conformidade com as leis da termodinâmica incluindo aquelas relacionadas aos sistemas vivos. A primeira lei da termodinâmica é um balanço energético e determina que em uma reação a energia presente nos reagentes é igual à energia presente nos produtos. A segunda lei da termodinâmica especifica que apenas uma parte da energia de um sistema de reações é disponível para realização de trabalho e é chamada energia livre de Gibbs (G) a outra parte se constitui de entropia e pode ser perdida sob forma de calor.

As reações de oxi-redução são fundamentais para o transporte e degradação dos contaminantes orgânicos. À medida que modifica o potencial redox do aquífero uma sucessão ecológica de microorganismo se processa em função da sua adaptabilidade desde os aeróbios heterótrofos passando pelos desnitrificadores sulfo-redutores até metano redutores. Aliado à questão da sucessão ecológica está o fato de alguns compostos serem degradados aerobicamente mas não o serem anaerobicamente.

A biodegradação por aceptores de elétrons é uma análise do processo de degradação com base nos princípios energéticos envolvidos na quebra de substrato e também na síntese celular. As reações de degradação de matéria orgânica são reações de oxi-redução sendo portanto função do potencial redox do ambiente em que se processam. A matéria orgânica é oxidada pelos microorganismos e como não existem elétrons livres estas reações pressupõe a presença de aceptores de elétrons. Na água subterrânea os aceptores de elétrons preferenciais pela ordem energética são oxigênio, nitrato, ferro, sulfato e metano. A Tabela 2.2 mostra um comparativo das quantidades de energia livre liberada pela oxidação do metanol com o uso dos

vários aceptores de elétrons. As reações com maior variação da energia de Gibbs ΔG se processam com maior facilidade por serem mais favoráveis termodinamicamente, este fato explica a ordem de preferência no uso dos aceptores de elétrons e também a sucessão ecológica.

Tabela 2.2 - Redução progressiva da intensidade de oxi-redução para degradação do composto CH_2O - pH=7 e temperatura de 25° C (Schnoor, 1996)

Reação	ΔG (W), Kj/equiv
consumo de oxigênio	-125
denitrificação	-119
formação de ferroII solúvel por redução de ferroIII (hidróxidos)	-26,8
redução de sulfato, formação de sulfito de hidrogênio	-26
fermentação metano	-23,2

Uma forma de simplificar as reações complexas de oxi-redução é através do uso das meia reações. Para se obter a reação completa basta combinar uma meia reação do doador de elétrons com uma de acceptor. Na Tabela 2.3 estão listadas as meia reações para degradação dos BTX, do etanol e dos vários aceptores de elétrons.

Tabela 2.3- Meia reações para os BTX, etanol e aceptores de elétrons (Sawyer & McCarty, 1978)

Reações dos doadores de elétrons (Rd)		
benzeno	$1/30 \text{ C}_6\text{H}_6 + 2/5 \text{ H}_2\text{O}$	$= 1/5 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
tolueno	$1/36 \text{ C}_7\text{H}_8 + 7/18 \text{ H}_2\text{O}$	$= 7/36 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
xileno	$1/42 \text{ C}_8\text{H}_{10} + 8/21 \text{ H}_2\text{O}$	$= 4/21 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
etanol	$1/12 \text{ C}_2\text{H}_6\text{O} + 1/4 \text{ H}_2\text{O}$	$= 1/6 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$
Reações dos aceptores de elétrons (Ra)		
oxigênio	$1/4 \text{ O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= 1/2 \text{ H}_2\text{O}$
nitrato	$1/5 \text{ NO}_3^- + 6/5 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	$= 1/10 \text{ N}_2 + 3/5 \text{ H}_2\text{O}$
ferro	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$= \text{Fe}^{2+}$
sulfato	$1/8 \text{ SO}_4^{2-} + 19/16 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	$= 1/16 \text{ H}_2\text{S} + 1/16 \text{ HS}^- + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$
dióxido de carbono	$1/8 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$= 1/8 \text{ CH}_4 + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$

Além das reações de degradação as meia reações são também usadas na modelagem de síntese celular. A modelagem da termodinâmica envolvida na síntese celular dos microorganismos pode constituir chave importante nos processos que tem por base a biodegradação. Os modelos baseados nos princípios bioenergéticos permitem conhecer a estequiometria das reações envolvidas, assim como as taxas de crescimento bacteriano (Droste, 1992; Corseuil, 1992; Sawyer & MacCarty, 1978). Com base em reações balanceadas é possível prever as massas necessárias de nutrientes, de substrato consumido e de células formadas.

Com a estequiometria das reações completas é que se define os fatores de utilização dos aceptores de elétron em função do substrato. Assim sabe-se qual a quantidade de aceptores é necessária para degradar determinada massa de contaminante e qual a capacidade biodegradativa do ambiente. A capacidade biodegradativa é a soma das concentrações dos aceptores multiplicada pelo fator de utilização específico do acceptor de elétron. Os valores usados pelo RBCA estão na Tabela 2.4:

Tabela 2.4 - Fatores de utilização para os vários aceptores de elétron

Aceptor de elétron	Fator de utilização (gm/gm)
Oxigênio	3,14
Nitrato	4,9
Ferro ferroso (para ferro férrico)	21,8
Sulfato	4,6
Metano (para dióxido de carbono)	0,78
Nota: O fator de utilização representa a taxa da massa de acceptor de elétron em relação à quantidade de hidrocarboneto consumido (gm/gm) nas reações de biodegradação no lençol subterrâneo.	

Como o fator de utilização é específico para cada contaminante os números apresentados na Tabela 2.4 são uma média entre os valores para os BTX já que a variação entre as massas moleculares destes compostos não é muito grande.

2.4.5 - SORÇÃO E RETARDO

“A sorção é a mais importante reação que um contaminante pode sofrer no subsolo. Trata-se de um número de mecanismos possíveis, através dos quais o poluente pode ser removido da fase líquida e imobilizado entre as partículas do meio poroso.” (Schnoor, 1996). Dentre os mecanismos de sorção estão: partição hidrofóbica do composto orgânico

(absorção) na matéria orgânica contida no subsolo; adsorção de orgânicos à superfície das partículas por forças eletrostáticas; troca iônica de íons metálicos e ligantes em sítios ou intersuperfícies das argilas. Generalizando as reações de sorção para uma reação de equilíbrio linear, tem-se,

$$(2.23) \quad S = k_d C$$

onde:

S - quantidade sorvida na meio poroso;

k_d - coeficiente de distribuição;

C - concentração do soluto.

A partir de K_d é possível determinar o coeficiente de distribuição água-matéria orgânica presente no solo ou K_{om} que é dado pelas equações (2.24) e (2.25).

$$(2.24) \quad K_d = f_{om} K_{om}$$

$$(2.25) \quad K_{om} = \frac{\gamma_w V_w}{\gamma_{om} V_{om} \rho_{om}}$$

onde: K_d - coeficiente de distribuição solo água

f_{om} - fração de matéria orgânica do solo

K_{om} - coeficiente de distribuição matéria orgânica água

γ_{om} - coeficiente de atividade da matéria orgânica

V_w - concentração molar na água

γ_w - coeficiente de atividade na água

V_{om} - concentração molar na matéria orgânica

ρ_{om} - densidade da matéria orgânica

O retardo é uma consequência direta da sorção do composto. Trata-se de uma diferença entre o movimento do contaminante em relação ao movimento da água. A equação linear do retardo pode ser vista em (2.26) e (2.27)

$$(2.26) \quad R = \frac{v_{agua}}{v_{soluto}}$$

$$(2.27) \quad R = 1 + \frac{k_d \rho_b}{n}$$

onde: R - retardo
 v - velocidade
 ρ_b - densidade do solo
 n - porosidade efetiva do solo

O retardo é um número adimensional que se iguala a 1 quando da ausência de sorção, caso contrário seu valor é sempre maior que um.

2.4.6 - LEI DE RAOULT

A lei de Raoult pode ser usada para prever o comportamento da partição de um composto presente em uma mistura (de vários compostos) tanto para o ar quanto para a água, ou seja, a partição de vapor e a solubilidade. O uso da lei de Raoult é importante para correção das concentrações dos compostos de interesse presentes em misturas do tipo NAPL (líquidos de fase não aquosa) como a gasolina na água. É dada pelas equações,

$$(2.28) \quad P_i = x_i \cdot P_i^0$$

$$(2.29) \quad S_i = x_i \cdot S_i^0$$

onde:

P_i - pressão de vapor do composto na mistura

P_i^0 - pressão de vapor do composto puro

x_i - fração molar do composto na mistura

S_i - solubilidade do composto na mistura

S_i^0 - solubilidade do composto puro

2.4.7 - PARTIÇÃO ÁGUA/AR - LEI DE HENRY

A distribuição de substâncias nas fases ar-água é governada pela lei de Henry. A constante de partição K_h (ou H) quantifica a tendência de mudança de uma fase para a outra ou fugacidade do composto na fase de vapor para a fase líquida. É dada pela equação (2.30) (Schwarzenbach et al, 1993)

$$(2.30) \quad K_h = \frac{P_i}{C_w} = \gamma_w V_w P^0$$

onde: K_h - constante de Henry
 P_i - pressão parcial do composto na solução
 C_w - concentração do composto na água
 γ_w - coeficiente de atividade da água
 P^0 - pressão do composto puro

A presença do coeficiente de atividade da água na equação demonstra a influência das concentrações de outros compostos presentes na água, da co-solvença e sais no equilíbrio ar-água.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - EQUIPAMENTOS

Na elaboração da pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- Microcomputador Compubras,
 - Pentium 100Mhz
 - Memória de 16 RAM
 - Winchester de 1.08 Gbytes;
- RBCA software
 - © 1995 Groundwater Services Incorporation - GSI
 - Contendo Etapas 1 e 2 spreadsheet system
 - Versão 1.0
- Microsoft Windows 95
- Microsoft Excel 7.0
 - Ferramentas Excel: Analysis Toolpack,
Analysis Toolpack - vba
Solver

O RBCA software é implementado dentro do ambiente Windows e sua programação é em Visual Basic para Excel. Basicamente são planilhas do Excel gerenciadas por duas Macros protegidas e inacessíveis.

3.2 - METODOLOGIA

A metodologia seguida no trabalho foi basicamente constituída de análises do RBCA software. Pode ser dividida em três etapas. A primeira fase foi limitada à análise da interface do programa com o usuário, da sequência de telas de entradas de dados e de saída de resultados. A segunda fase compreendeu as simulações e análise das mesmas e a terceira etapa análise das planilhas de programação do software. A segunda e terceira etapa foram realizadas

quase que simultaneamente em vários momentos para solucionar problemas que surgiam à medida que as simulações eram realizadas.

3.2.1 - SIMULAÇÕES

Para avaliar o comportamento dos modelos de análise de risco do RBCA em função da presença de etanol nas contaminações com hidrocarbonetos de petróleo foram feitas várias simulações com o RBCA software. As vias de exposição simuladas foram aquelas que tem a água subterrânea como meio de contato. Foram simulados separadamente as seguintes vias de exposição:

- “pluma na água subterrânea - ingestão” e
- “lixiviação do solo para água subterrânea - ingestão”.

As baterias de dados de entrada em cada uma das simulações foram:

- concentrações de benzeno, tolueno e xileno respectivamente iguais a 5, 10 e 10mg/l;
- concentrações de etanol variando entre 0, 100, 1000, 5000 e 10000 mg/l;
- meio contaminado variando em função da via de exposição entre solo subsuperficial e água subterrânea;
- opções de degradação variando entre “ausência de degradação”, “degradação por cinética de primeira ordem” e “degradação por aceptores de elétrons”;
- distância de ponto de exposição variando entre 0, 30, 100 e 200m da fonte.

Foi realizada uma simulação para cada uma das combinações entre os quatro itens e o objeto final de análise foram as concentrações no ponto de exposição e não os valores do risco. Preferiu-se trabalhar com as concentrações por serem valores mais facilmente compreensíveis do que os valores de risco (índice de risco e risco de cancer). Como os valores de risco são o produto da concentração pelo fator de exposição, que é constante para cada situação, o fato de se trabalhar com a concentração não traz nenhum prejuízo a análise das simulações.

Em relação às características específicas de cada contaminante, o programa possui um banco de dados interno com todas as características de cerca de 80 contaminantes diferentes entre eles benzeno, tolueno e xileno. O etanol não consta do banco de dados e suas características tiveram que ser fornecidas ao programa. Alguns dos valores são facilmente encontrados na literatura e outros foram estimados.

3.2.2 - CARACTERÍSTICAS DO ETANOL USADAS NAS SIMULAÇÕES

As características do etanol usadas em todas as simulações foram as que seguem:

- Nome da substância: etanol
- N^o de registro CAS: 64-17-5
- ¹ Peso molecular: 46,07g/mol
- ¹ Solubilidade a 20-25°C: > = 100mg/ml (infinita)
- ² Pressão de vapor a 20-25°C: 59,03 mmHg
- ² Constante de Henry: 6,29x10⁻⁶ atm.m³/mol
- ² pKa ácido: 15,9
- ³ log K_{oc}: -0,12 (log l/Kg)
- ³ Coeficiente de difusão no ar: 0,115cm²/s
- ³ Coeficiente de difusão na água: 1.35x10⁻⁵ cm²/s
- ⁴ Dose referência via oral: 0,5 mg/Kg.dia
- ⁴ Dose referência via inalação: 0,5 mg/Kg.dia
- ⁴ Fator de adsorção relativa oral: 1
- ⁴ Fator de adsorção relativa oral: 0,5

¹ Dados retirados de NTP chemical repository, 1997

² Dados retirados de Howard, 1990

³ Dados estimados à partir de Schwarzenbach et al, 1993 pelas equações mostradas no ítem abaixo

⁴ Os dados referentes à toxicidade foram adotados iguais aos do metanol por não serem definidos para o etanol, entretanto como esses valores são usados somente para o cálculo do risco não interferiram nas simulações apenas com os modelos que prevêem as concentrações

Cálculo do coeficiente de partição água-solo do etanol

$$\log K_{oc} \cong 0,821 \log K_{ow} + 0,14$$

$$\log K_{oc} \cong 0,821(-0,32) + 0,14$$

$$\log K_{oc} \cong -0,12$$

Cálculo do coeficiente de difusão no ar

$$D_{ar} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left[\left(\frac{1}{M_{ar}} \right) + \frac{1}{M} \right]^{1/2}}{P \left(\bar{V}_{ar}^{1/3} + \bar{V}^{1/3} \right)^2}$$

onde T - temperatura absoluta
 M_{ar} - massa molecular do ar (28,97 g/mol)
M - massa molecular do composto
P - pressão da fase gas
 \bar{V}_{ar} - volume molar dos gases na fase ar ($\cong 20,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$)
V - volume molar do composto

$$D_{ar} = \frac{10^{-3} (25 + 273,15)^{1,75} \left[\left(\frac{1}{28,97} \right) + \frac{1}{46,07} \right]^{1/2}}{1 \left(20,1^{1/3} + 60^{1/3} \right)^2}$$

$$D_{ar} = 0,115 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cálculo do coeficiente de difusão na água

$$D_w = \frac{13,26 \times 10^{-5}}{\mu^{1,14} \cdot \bar{V}^{0,589}}$$

onde: μ - viscosidade da solução em centipoise
V - volume molar do composto

$$D_w = \frac{13,26 \times 10^{-5}}{0,8904^{1,14} \cdot 60^{0,589}}$$

$$D_w = 1,357 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

3.2.3 - OUTROS PARÂMETROS USADOS NAS SIMULAÇÕES

O programa RBCA requer uma bateria de dados. Outros dados que foram usados nas simulações para avaliação dos modelos em presença do etanol estão listados à seguir:

- Opção de cálculo dos SSTLs (valores alvo específicos do sítio): constituintes isolados, opção 2;
- Fatores de exposição: valores de “default” do programa, ver Tabela 3.1
- Parâmetros do solo: valores de “default” do programa, ver Tabela 3.2
- Parâmetros da água subterrânea: ver Tabela 3.3
- Meia vida dos contaminantes: ver Tabela 3.4
- Capacidade biodegradativa total = 5,44 mg/l

Tabela 3.1 - Valores dos fatores de exposição usados como “default” no RBCA

Parâmetros de exposição	Cenário residencial			Cenário comercial /industrial	
	Adultos	Crianças (1-6 anos)	Crianças (1-16 anos)	Crônica	Aguda
• Tempo de avaliação para não carcinogênicos (anos)	70	70	70	70	70
• Tempo de avaliação para carcinogênicos (anos)	30	6	16	25	1
• Peso do corpo (Kg)	70	15	35	70	-
• Duração da exposição (anos)	30	6	16	25	1
• Frequência da exposição (dias/ano)	350	350	350	250	180
• Frequência da exposição dermal (dias/ano)	40	40	40	40	-
• Área superficial da pele (cm ²)*	3176	-	2023	3176	3176
• Taxa de ingestão de água (l/dia)	2	2	-	1	-
• Taxa de ingestão de solo (mg/dia)*	100	200	-	50	100
• Taxa de inalação de ar em ambiente fechado (m ³ /dia)	15	15	-	20	-
• Taxa de inalação de ar em ambiente aberto (m ³ /dia)	20	20	-	20	10
• Fator de aderência do solo à pele	0,5	0,5	-	0,5	0,5

* possibilidade de uso de fator de correção de acordo com idade.

Tabela 3.2 - Parâmetros do solo - valores de “default” usados no RBCA

Parâmetros do solo	
• extensão do solo contaminado paralelo ao fluxo do lençol	14,99 m
• densidade do solo	1,7 g/cm ³
• fração de carbono orgânico na zona vadosa	0,01
• porosidade efetiva do solo	0,38

Tabela 3.3 - Parâmetros da água subterrânea

Parâmetros da água subterrânea	
• Dispersividades * (valor de “default” em função da distância x do POE à fonte)	$\alpha_x = 0,1 x$ $\alpha_y = 0,33 \alpha_x$ $\alpha_z = 0,05 \alpha_x$
• Profundidade da zona de mistura da água subterrânea*	2 m
• Taxa de infiltração de água*	30 cm/ano
• Velocidade de Darcy*	12,62 m/ano
• Velocidade de transporte*	65,87 m/ano
• Fração de matéria orgânica no solo saturado*	0.001
• Largura da pluma na fonte	6,096 m
• Espessura da pluma na fonte	3,048 m
* valores de “default” usados no RBCA	

Tabela 3.4- Valores de meia vida usados na cinética de primeira ordem

Contaminante	Meia vida (dias)
Benzeno	720 (“default”)
Tolueno	28 (“default”)
Xileno	360 (“default”)
Etanol	7 *
* estimado de Howard, 1990.	

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - INTRODUÇÃO

O risco é estimado com base na possibilidade do receptor entrar em contato com o contaminante. O caminho percorrido pelo contaminante parte de uma fonte primária podendo se concentrar em uma fonte secundária: solo superficial ou subsuperficial contaminados; pluma dissolvida ou fase livre na água subterrânea e água superficial. Da fonte secundária os contaminantes podem ser levados por algum dos mecanismos de transporte que são os responsáveis pela migração até os pontos de exposição. Os mecanismos de transporte considerados nas vias de exposição do RBCA são a erosão eólica, a dispersão atmosférica, a volatilização e acumulação em ambientes fechados, a lixiviação do solo para água subterrânea, o transporte via água subterrânea, a migração de fase líquida livre em lixiviação por água pluvial e o transporte por água superficial; destes, são de interesse neste trabalho os que estão relacionados diretamente com a água subterrânea, ou seja, a lixiviação para o aquífero e o transporte via água subterrânea. A inter-relação entre as fontes primárias, secundárias, os mecanismos de transporte e as vias de exposição no RBCA (ação corretiva baseada no risco) pode ser vista na Figura 4.1.

A interferência dos mecanismos de transformação dos contaminantes na avaliação do risco é calculada dentro do coeficiente chamado fator de atenuação natural (NAF). Para cada via de exposição o NAF engloba mecanismos diferenciados. Os mecanismos envolvidos no cálculo do NAF dos dois padrões da água subterrânea podem ser visto na Figura 4.2. Cada um dos fatores mostrados em negrito na Figura 4.2 (coeficiente de partição solo/água percolada- K_{sw} , fator de diluição da água lixiviada na água subterrânea - LDF, fator de diluição por transporte lateral e degradação, DAF) é estimado por um modelo diferente. Os fatores de transferência entre meios estimam a influência que a mudança de um tipo de meio físico para outro exerce sobre a disponibilidade ou concentração do contaminante. Se o meio em que se encontra o contaminante é diferente do meio ao qual o receptor está exposto vão

existir fatores de transferência de meio. Os fatores de transporte lateral estimam a variação das concentrações em função do transporte advectivo e dispersivo. As vias de exposição relativas aos outros meios: solo e ar também apresentam o mesmo esquema de cálculo mas não estão mostrados aqui por estarem fora da área de abrangência deste trabalho.



Figura 4.1 - Fluxograma da migração dos contaminantes através dos meios (Connor, 1995).

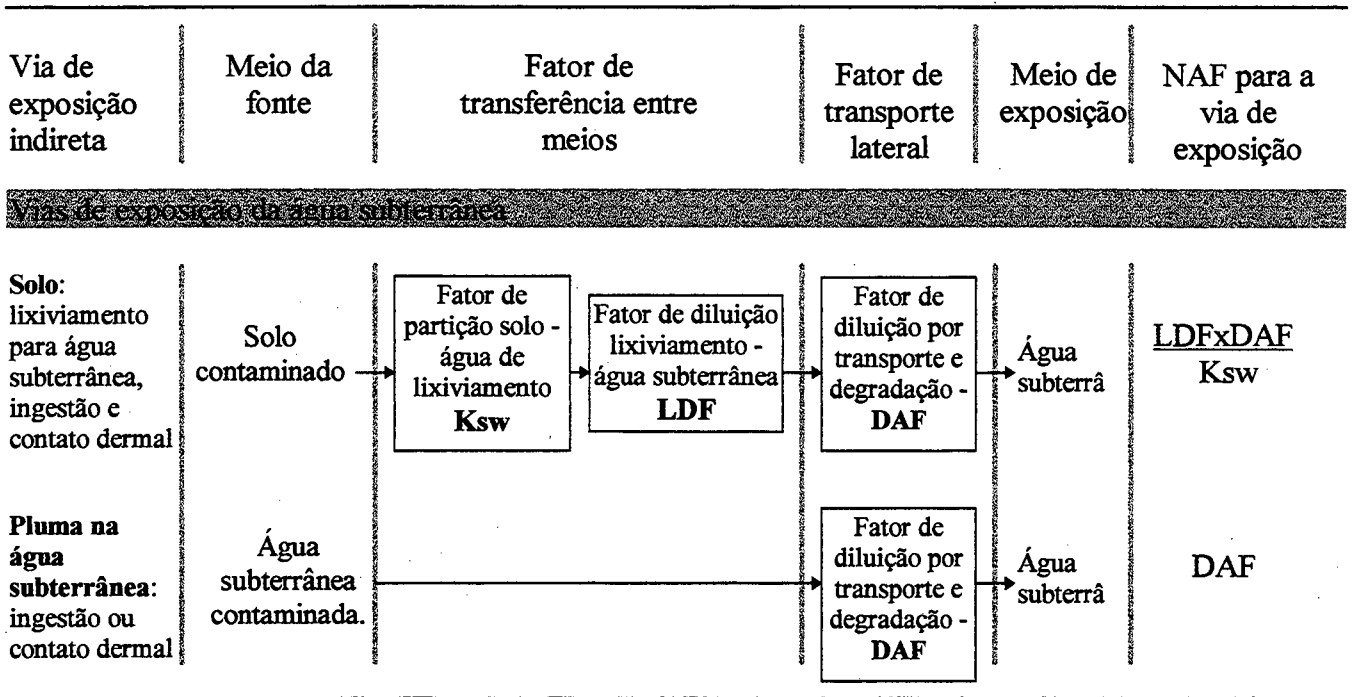


Figura 4.2 - Parâmetros usados no cálculo do NAF para exposição à água subterrânea (Connor, 1995).

4.2 - AS VIAS DE EXPOSIÇÃO

As vias de exposição que tem a água subterrânea como meio de contato são de grande importância considerando que nela ocorrem vários mecanismos de transformações dos contaminantes. Só faz sentido falar-se em variação de concentrações de contaminantes para aquelas vias de exposição consideradas indiretas por apresentarem concentrações diferentes no ponto de exposição (POE) em relação às concentrações da fonte. As vias de exposição diretas não estão, teoricamente, sujeitos às transformações devidas ao transporte e degradação, uma vez que tem o POE localizado na própria fonte, dessa forma as concentrações na fonte e no POE são coincidentes.

Uma das vias de exposição da água subterrânea é “Ingestão de água subterrânea”. A fonte desta via de exposição está localizada na água do lençol. Os contaminantes podem estar em uma pluma dissolvida ou ainda sob forma de pluma de fase líquida não misturada à água, ou pluma de fase líquida não aquosa, NAPL, no caso da gasolina. A forma de contato com o receptor é ingestão da água subterrânea ou contato dermal. O NAF para este padrão é calculado através do DAF.

A outra via de exposição da água subterrânea é o “Lixiviação do solo para água subterrânea - ingestão” A fonte desta via de exposição está no solo contaminado seja ele superficial ou subsuperficial. Do solo contaminado os contaminantes são transportados através de lixiviação para a água subterrânea. Quando o contaminante chega à água subterrânea é então transportado até o POE através do fluxo da água subterrânea. A forma de contato com o receptor se dá através da ingestão ou contato dermal com a água subterrânea. O NAF para este padrão é o produto do DAF por LDF dividido por K_{sw} .

4.3 - MODELOS USADOS NAS VIAS DE EXPOSIÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO RBCA

4.3.1 - O FATOR DE DILUIÇÃO POR TRANSPORTE LATERAL E DEGRADAÇÃO - DAF

O modelo usado para estimar a atenuação devida ao movimento e a degradação entre a fonte e o POE no RBCA “software” é o fator de diluição por transporte lateral e degradação ou DAF que é baseado no modelo analítico de Domenico para transporte de soluto. Este modelo considera na fonte um plano vertical perpendicular à direção do fluxo da água para simular a entrada do contaminante na zona de mistura para a água em movimento (Connor, 1995). O modelo de Domenico pode prever as concentrações de equilíbrio da pluma

em qualquer ponto (x, y, z) entretanto no RBCA “software” os pontos estão restritos à linha central da pluma, ou seja, a qualquer distância x da fonte com advecção unidimensional e dispersão tridimensional. O poço receptor é considerado sempre na linha central da pluma, que é a hipótese mais conservadora. A fonte é considerada infinita e constante.

O grau de mistura do contaminante no modelo é função dos coeficientes de dispersão, da condutividade hidráulica, do gradiente de fluxo hidráulico e da porosidade específica do solo. A seleção dos coeficientes de dispersão pode ser problemática em função da impraticabilidade de medidas diretas no sítio. Uma prática conservativa é considerar: $\alpha_y = 0,33 \alpha_x$ e $\alpha_z = 0,05 \alpha_x$, esta relação está incorporada ao software.

Além do transporte dos contaminantes é neste modelo que é incorporada também a atenuação devida à degradação. Para simular o efeito da degradação o software oferece duas possibilidades: a cinética de 1ª ordem e algoritmo de superposição de elétrons, ambas incorporadas ao modelo de Domenico. Há ainda uma terceira opção que é não considerar atenuação por degradação. As equações do modelo usadas no software são as equações (4.1) e (4.2) que seguem:

$$(4.1) \quad \frac{C(x)}{C_{si}} = \exp\left(\frac{x}{2\alpha_x} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4\lambda\alpha_x R_i}{v}}\right]\right) \operatorname{erf}\left(\frac{S_w}{4\sqrt{\alpha_y x}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{S_d}{4\sqrt{\alpha_z x}}\right)$$

$$(4.1a) \quad v = \frac{K \cdot i}{\theta_e}$$

$$(4.2) \quad C(x) = \left[(C_{si} + BC_i) \operatorname{erf}\left(\frac{S_w}{4\sqrt{\alpha_y x}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{S_d}{4\sqrt{\alpha_z x}}\right) \right] - BC_i$$

$$(4.2a) \quad BC_i = BC_T \cdot \frac{C_{si}}{\sum C_{si}}$$

$$(4.2b) \quad BC_T = \sum \frac{C(ea)_n}{UF_n}$$

onde: C(x) - concentração do contaminante no ponto x
 C_{si} - concentração do contaminante i na fonte
 x - distância até a fonte
 α_x, α_y e α_z - dispersividades nas direções x, y e z

- λ - taxa de degradação de 1ª ordem para o constituinte (dia^{-1})
- R_i - Fator de retardo para constituinte i
- v - velocidade da água subterrânea
- K - condutividade hidráulica
- i - gradiente hidráulico
- θ_e - porosidade efetiva do solo
- S_w - largura da fonte (perpendicular à direção do fluxo)
- S_d - profundidade da fonte
- BC_i - capacidade biodegradativa para constituinte i
- BC_t - capacidade biodegradativa total do solo
- $C(ea)_n$ - concentração do acceptor de elétron n
- UF_n - fator de utilização do acceptor de elétron n

Os fatores de retardo são calculados com base na fração de matéria orgânica (foc) do solo e no coeficiente de partição do contaminante na matéria orgânica (Koc). A influência da sorção só é aplicada quando se usa a cinética de 1ª ordem, para a rotina de superposição de aceptores de elétrons não é considerada. Para a compreensão do funcionamento de cada uma das opções é importante compreender de início o modelo de Domenico.

4.3.1.1 - O MODELO DE TRANSPORTE DE SOLUTO DE DOMENICO

O modelo de Domenico é conhecido como modelo de “pulso estendido” por ter sido derivado de um modelo de fonte com pulso finito para uma fonte com extensão espacial infinita. Em termos matemáticos o desenvolvimento para se chegar à forma final da equação inicia-se pela solução da equação de advecção-dispersão (2.17) com a condição inicial dada pela equação (4.3) que descreve uma injeção contínua de massa por tempo (MT^{-1}) em $x = 0$ através da área compreendida entre $Y, -Y, Z, -Z$. (Domenico & Robbins, 1985). Essa solução é então trabalhada através de uma série de hipóteses e integrações até se chegar à equação (4.4)

$$\begin{aligned}
 F(x, y, z, t) &= M && \text{para} && x = 0 \\
 & && && -Y < y < Y \\
 (4.3) & && && -Z < z < Z \\
 & && && \text{todos } t \\
 &= 0 && \text{para} && \text{outros pontos}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (4.4) \quad C(x, y, z, t) &= \frac{C_0}{8} \operatorname{erfc} \left[\frac{(x - vt)}{2\sqrt{\alpha_x vt}} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(y + Y/2)}{2\sqrt{\alpha_y x}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(y - Y/2)}{2\sqrt{\alpha_y x}} \right] \right\} \\
 & \quad \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(z + Z/2)}{2\sqrt{\alpha_z x}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(z - Z/2)}{2\sqrt{\alpha_z x}} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

onde: Y - largura da fonte (o mesmo que S_w)

Z - profundidade da fonte (o mesmo que S_d)

O mesmo resultado pode ser alcançado também com uso de argumentos puramente físicos que envolvem o equacionamento do modelo de fluxo de pistão com dispersão longitudinal dado pela equação de Ogata-Banks e o modelo de fluxo de pistão com dispersão lateral de Domenico e Palciauskas resultando na mesma equação (4.4) (Domenico, 1987)

Uma forma da equação (4.4) é de especial interesse: a que fornece as concentrações do equilíbrio (steady state) na linha central da pluma

$$(4.5) \quad C' = C_0 \operatorname{erf} \left[\frac{Y}{4\sqrt{Dy \cdot x / v}} \right] \left[\frac{Y}{4\sqrt{Dz \cdot x / v}} \right]$$

que pode ser escrita,

$$(4.6) \quad C'(x, 0, 0) = C_0 \operatorname{erf} \left[\frac{Y}{4\sqrt{\alpha_y x}} \right] \operatorname{erf} \left[\frac{Z}{4\sqrt{\alpha_z x}} \right]$$

O modelo assim como está expresso nas equações (4.5) e (4.6) prevê apenas a influência do transporte do contaminante ao longo do fluxo do lençol. Para incorporar a

influência do decaimento ao modelo foram inseridas modificações na equação (4.6) que são discutidas nos itens posteriores.

4.3.1.2 - EQUAÇÃO DE DOMENICO MODIFICADA COM CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM

Para se chegar à equação (4.1) um termo representando o decaimento contínuo, foi introduzido na equação de fluxo de pistão com dispersão longitudinal que é então combinada com a equação de dispersão transversal (Domenico, 1987). A equação que resulta é

$$(4.7) \quad C(x,0,0) = C_0 \exp\left(\frac{x}{2\alpha_x} \left[1 - \sqrt{\frac{1+4\lambda\alpha_x}{v}}\right]\right) \operatorname{erf}\left(\frac{Y}{4\sqrt{\alpha_y x}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{Z}{4\sqrt{\alpha_z x}}\right)$$

que apresenta as concentrações do equilíbrio na linha central da pluma. O termo relativo à degradação é o primeiro termo da equação (4.7). Este termo é a equação de cinética de primeira ordem (2.21) com o fator k dado pela equação de Buscheck e Alcantar apresentada em Wiedemeier et al, 1996 que aparece na equação (4.8)

$$(4.8) \quad \lambda = \frac{v_c}{4\alpha_x} \left(\left[1 + 2\alpha_x \left(\frac{k}{v_x} \right) \right]^2 - 1 \right)$$

onde:

λ - taxa de degradação da cinética de 1ª ordem (meia vida)

v_c - velocidade do contaminante com retardo (v/R)

α_x - dispersividade longitudinal

k/v_x - curvatura log-linear (concentração x distância)

Introduzindo a equação (4.8) e a equação (2.30) do retardo na equação (2.21) da cinética de primeira ordem e considerando-se equilíbrio (steady state) chega-se ao primeiro termo da equação (4.1).

Se for considerada meia vida igual a zero na equação (4.1) o termo relativo á cinética de primeira ordem desaparece e a equação fica somente com os termos que contabilizam a dispersão. A opção de cálculo do DAF “sem biodegradação” no programa do RBCA faz esta consideração.

4.3.1.3 - MODELO DE DOMENICO MODIFICADO COM ACEPTORES DE ELÉTRONS

A outra equação também usada no software que incorpora a degradação por aceptores de elétrons (4.2) é, da mesma forma, uma modificação da equação (4.6) através de argumentos físicos. Para o desenvolvimento da equação (4.2) considera-se que o solo apresenta uma capacidade biodegradativa (BC_T) devido às concentrações dos vários aceptores de elétrons presentes naquele solo como pode ser visto na equação (4.2b). A capacidade biodegradativa vai ser distribuída proporcionalmente para cada um dos contaminantes tendo como critério na distribuição apenas a concentração destes contaminantes, ver equação (4.2a). O termo representado por BC_i ou capacidade biodegradativa do contaminante i é o resultado de uma média ponderada entre as concentrações dos contaminantes. Portanto, de acordo com o modelo, contaminantes com concentrações mais altas terão proporcionalmente maior disponibilidade de massa de aceptores de elétrons para sua degradação.

Os termos da equação (4.6), que representam a dispersão nas direções y e z , são multiplicados pela soma das concentrações dos contaminantes na fonte e da capacidade biodegradativa para aquele contaminante ($C_{si} + BC_i$). Desse produto é subtraída a capacidade biodegradativa BC_i , dessa forma a parcela de capacidade biodegradativa do composto que passa pela dispersão (termos das funções de erro (erfc)) fica desconsiderada do processo. A massa de aceptores de elétron que dispersa ao longo de y e z não é contabilizada para o decréscimo da concentração do contaminante na fonte.

4.3.1.4 - OUTRAS OPÇÕES PARA CÁLCULO DO DAF

O RBCA oferece duas outras possibilidades para estimativa do fator de atenuação por transporte lateral e degradação ou DAF através de dados fornecidos pelo usuário. A primeira delas é empírica baseada na estimativa através de distribuições das concentração na linha central da pluma. O usuário fornece as concentrações com suas respectivas distâncias em relação à fonte e o software calcula um valor através de regressão estatística. Entretanto para o uso desta opção a pluma deve estar em equilíbrio ou em regressão. A outra opção permite ao usuário entrar com o valor direto de DAF calculado através de outros modelos. Essas duas possibilidades tornam este modelo mais flexível, o que é importante uma vez que o modelo é usado em todas as vias de exposição relativas à água subterrânea.

4.3.2 - COEFICIENTE DE PARTIÇÃO SOLO-ÁGUA PERCOLADA - K_{sw}

O coeficiente de partição solo-água percolada é a taxa de equilíbrio entre a concentração do contaminante na água dos poros do solo e na massa de solo contaminada. Representa a liberação do contaminante presente no solo para a água que percola através deste solo (Connor et al, 1995a).

O modelo usado no RBCA para cálculo do K_{sw} é dado pela equação (4.9).

$$(4.9) \quad K_{sw} = \frac{\rho_s}{\theta_{ws} + K_s \rho_s + H \theta_{as}}$$

onde: ρ_s - densidade do solo (g-solo/cm³-solo)

θ_{ws} - volume de água no solo da região não saturada (cm³-água/cm³-solo)

K_s - coeficiente de adsorção solo/água (g-água/g-solo)

H - Constante de Henry (cm³-água/cm³-ar)

θ_{as} - volume de ar no solo da região não saturada (cm³-ar/cm³-solo)

A equação é a representação de um balanço de massa do equilíbrio entre as três fases presentes na região não saturada no solo (equilíbrio solo, ar e água). No denominador da equação os três termos representam exatamente a contribuição de cada uma destas fases na liberação de contaminantes para a água que passa pelos interstícios do solo.

4.3.3 - FATOR DE DILUIÇÃO ÁGUA LIXIVIADA NA ÁGUA SUBTERRÂNEA - LDF

O LDF é o fator que considera a diluição dos contaminantes presentes na água proveniente do lixiviamento do solo contaminado na água do lençol. O LDF dividido pelo K_{sw} (ver figura 4.1) representa a concentração de contaminantes na água subterrânea em função das concentrações de contaminante presentes no solo.

O modelo usado na estimativa de LDF é dado pela equação (4.10). Trata-se de um modelo simples "box model" que estima a diluição em uma zona de mistura localizada logo abaixo da zona contaminada no solo. O volume de água que entra (água lixiviada) é representado pelo termo "I".

$$(4.10) \quad LDF = 1 + \frac{V_{gw} \delta_{gw}}{IW}$$

onde: V_{gw} - velocidade de Darcy (cm/s)

δ_{gw} - espessura da zona de mistura do lençol (cm)

I - taxa de infiltração da água através do solo (cm/ano)

W - comprimento da área da fonte na direção paralela ao fluxo do lençol (cm)

4.4 - COMPORTAMENTO DA CONTAMINAÇÃO COM GASOLINA E ETANOL

Sabe-se que a presença do etanol em misturas de água e gasolina, altera a solubilidade dos compostos da mistura. É o que ocorre na água subterrânea contaminada com a gasolina brasileira que contem 22 % de etanol em sua composição. O comportamento previsto é que as concentrações de BTX na água sejam superiores em contaminações por gasolina em que o etanol esteja presente devido ao efeito conhecido por cossolvência. A solubilidade dos BTX é aumentada mesmo em presença de apenas 1% de etanol, no caso dos 22% presentes na gasolina brasileira a solubilidade foi aumentada em 43,3; 82,6; e 161% para benzeno tolueno e xileno respectivamente segundo estudo realizado em experimentos em laboratório (Fernandes, 1997).

O baixo coeficiente de sorção do etanol garante baixo retardo durante a migração deste composto no lençol. Dessa forma estima-se que na água subterrânea o etanol migre por distâncias mais longas e se adiante em relação aos outros contaminantes podendo ainda diminuir o retardo dos outros contaminantes. (Corseuil & Marins, 1997; Fernandes, 1997). Em termos de sorção outro fenômeno pode ocorrer, o etanol pode, ao passar pelo solo, dissolver “glóbulos” de contaminantes adsorvidos ao solo.

A presença do etanol altera o comportamento da biodegradação dos compostos BTX. O etanol representa um aumento significativo na demanda de oxigênio do aquífero. A degradação do etanol se dá preferencialmente em relação aos BTX o que sugere a repressão da indução catabólica das enzimas envolvidas na degradação destes compostos (Santos, 1996). Nos casos de contaminações com etanol e gasolina a pluma de BTX tende a migrar sem bioatenuação significativa até que todo o etanol tenha sido degradado (Corseuil et al., 1997).

4.5 - ANÁLISE DAS SIMULAÇÕES

As simulações foram organizadas na tentativa de mostrar o comportamento de cada um dos modelos na presença de etanol. Para que fosse possível avaliar a influência de cada um dos modelos usados no RBCA para as vias de exposição da água subterrânea foi necessário separar as simulações na tentativa de isolar cada um deles. Os três modelos usados nas vias de exposição da água subterrânea são o fator de diluição da água lixiviada na água do lençol ou LDF, o fator de diluição por transporte lateral e degradação ou DAF e o coeficiente de partição solo/água percolada ou Ksw. O fator de atenuação natural para a via de exposição “pluma na água subterrânea” é calculado através de apenas um dos modelos o DAF. Desta maneira as simulações com a via de exposição “Pluma na água subterrânea” permitiram avaliar o DAF já que apenas este fator é usado no cálculo do NAF desta via de exposição. Os outros dois fatores Ksw e LDF são avaliados na simulação com a via de exposição “lixíamento do solo para água subterrânea” uma vez que os três modelos (DAF, Ksw e LDF) são usados no cálculo do NAF desta via de exposição e o DAF foi avaliado com as simulações com a via de exposição “pluma na água subterrânea” assim seu comportamento já é conhecido.

4.5.1 - VIA DE EXPOSIÇÃO “PLUMA NA ÁGUA SUBTERRÂNEA”

Para avaliar o comportamento do DAF foram fixadas as concentrações dos BTX na fonte fazendo variar três parâmetros: a concentração do etanol na fonte; a distância do POE e o tipo de biodegradação. A concentração do etanol foi variada entre 0, 100, 1000, 5000, 10000 e 100000 mg/l e a distância do POE de 30, 100, 200 metros tendo as simulações sido feitas sem biodegradação e com biodegradação por aceptores de elétrons e por cinética de primeira ordem. Os resultados estão listados na Tabela 4.1.

tabela 4.1 (continuação)

POE a 200m da fonte.		Sem presença de biodegradação				
Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
Cpoe etanol	0	0.29	2.9	14	29	290
Cpoe benzeno	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
Cpoe tolueno	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
Cpoe xileno	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
Biodegradação por aceptores de elétrons						
Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
Cpoe etanol	0	1.00E-08	1.00E-07	9	23	280
Cpoe benzeno	5.00E-10	5.00E-10	5.00E-10	0.009	0.012	0.014
Cpoe tolueno	1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09	0.018	0.023	0.028
Cpoe xileno	1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09	0.018	0.023	0.028
Biodegradação por cinética primeira ordem						
Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
Cpoe etanol	0	8.20E-15	8.20E-14	4.10E-13	8.20E-13	8.20E-12
Cpoe benzeno	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03
Cpoe tolueno	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09
Cpoe xileno	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03
Cs - concentração na fonte						
Cpoe - concentração no ponto de exposição						
Todas concentração em mg/l						

4.5.1.1 - OPÇÃO DE DEGRADAÇÃO - SEM BIODEGRADAÇÃO

Quando é considerada a simulação sem biodegradação, as concentrações dos BTX nos pontos de exposição não variam com a variação da concentração do etanol na fonte. A cada distância diferente do POE as concentrações se mantêm constantes para as várias concentrações iniciais de etanol. Esse fato explica-se através da equação (4.1) com o valor de λ (taxa de degradação da cinética de primeira ordem) igual a 0 (Domenico, 1987) assim o termo relativo a degradação se iguala a 1 e apenas a dispersão é considerada no cálculo de DAF. Como a dispersão é função apenas da distância da fonte ao POE as concentrações dos outros contaminantes não interferem.

Os gráficos das figuras 4.3, 4.4 e 4.5 ilustram a situação. Na Figura 4.3 as concentrações de etanol no POE variam porque varia sua concentração inicial. Nas Figura 4.4 e 4.5 são mostrados o comportamento do benzeno, tolueno e xileno, todas as curvas para as várias concentrações iniciais de etanol são coincidentes e aparecem sobrepostas nos gráficos. O tolueno e xileno foram mostrados em um mesmo gráfico porque, como suas concentrações na fonte foram adotadas iguais, as curvas para os dois compostos foram exatamente iguais.

Nas figuras 4.13, 4.14, e 4.15 os mesmos dados foram dispostos com a concentração de etanol na fonte no eixo y sendo cada gráfico para uma das distâncias do POE (30, 100, e 200m, respectivamente). Nestes gráficos, as linhas retas paralelas ao eixo y demonstram o comportamento invariável das concentrações dos BTX. A diferença entre cada um desses gráficos é só o valor da concentração dos BTX no POE (eixo y) já que espera-se que com o aumento da distância até a fonte as concentrações diminuam por que a pluma tende a diminuir à medida que se afasta da fonte.

A amplitude da variação que ocorre nas concentrações com a variação da distância do POE é sempre constante independente da variação da concentração de etanol na fonte. O único fator que contribui para a variação das concentrações dos BTX no POE é a dispersão e essa só depende da concentração inicial e da distância percorrida pelo contaminante. Para concentrações iniciais de contaminantes diferentes por exemplo o tolueno e o xileno, as concentrações no POE se comportam de forma idêntica mostrando que as características específicas de cada contaminante não são consideradas nesta opção.

O fato desta opção desconsiderar completamente a bioatenuação pode torná-la muito conservadora.

4.5.1.2 - OPÇÃO DE DEGRADAÇÃO - CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM

Com a cinética de primeira ordem as simulações se comportam de maneira análoga às simulações sem biodegradação. As concentrações de BTX nos POE não variam com as variações das concentrações de etanol na fonte. Entretanto a variação das concentrações no POE, com a variação da distância, são mais pronunciadas porque além da dispersão, a degradação também é considerada nestas simulações.

Neste caso a parcela da equação (4.1) referente a degradação por cinética de primeira ordem é específica para cada contaminante devido à presença de λ e R que são específicos. Quanto menor o valor de gama (o que implica em meia vida maior), menor será a variação das concentrações com a distância. Por exemplo o benzeno que tem meia vida de 720 dias (Connor, 1995) passa de 0,48 mg/l a 30 m da fonte pra 0,032 mg/l a 100 m da fonte enquanto o tolueno, meia vida de 28 dias (Connor, 1995) passa de 0,012 mg/l a 30 m da fonte para $2,7 \times 10^{-6}$ a 100 m da fonte. As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 trazem os gráficos referentes à cinética de 1ª ordem. Neste caso o modelo depende de características específicas de cada contaminante. Tolueno e xileno, apesar de terem a mesma concentração inicial, apresentam concentrações diferentes no ponto de exposição (POE) ainda que as curvas sigam a mesma tendência. Os gráficos das figuras 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam também as mesmas formas dos mostrados na opção “sem biodegradação” mas com valores menores.

4.5.1.3 - OPÇÃO DE DEGRADAÇÃO - POR ACEPTORES DE ELÉTRONS

A simulação com a opção de biodegradação por aceptores de elétrons foi a única que demonstrou variação das concentração dos BTX no POE em função da variação da concentração de etanol na fonte. Verificando as séries de dados da Tabela 4.1 percebe-se que para cada POE, à medida que aumenta a concentração de etanol na fonte também aumenta relativamente a concentração de BTX no POE até que estas se igualem aos valores de concentrações no POE apenas com dispersão (caso da simulação sem biodegradação). Deste ponto em diante, as concentrações dos BTX se mantêm constantes variando apenas a concentração de etanol no POE. O que ocorre nestas simulações é que a capacidade biodegradativa do solo é distribuída proporcionalmente às concentrações de cada contaminante e o decaimento da concentração de cada contaminante da pluma é função das concentrações iniciais de todos os contaminantes.

As figuras 4.10, 4.11, e 4.12 mostram os gráficos com a degradação por aceptores de elétrons. A Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam famílias de curvas para benzeno e tolueno

e xileno não coincidentes, o contrário do que ocorreu nas duas opções anteriores (sem degradação e com cinética de primeira ordem). A variação da concentração inicial do etanol determina curvas diferentes que se aproximam na forma. As curvas chegam a coincidir quando a concentração do etanol fica muito alta. A aproximação das curvas ocorre porque quando a concentração de etanol na fonte fica muito alta em relação aos outros contaminantes a capacidade biodegradativa que cabe a cada um dos compostos cujas concentrações iniciais são mais baixas, é tão pequena que seu efeito é quase imperceptível e a curva tende à curva da opção “sem biodegradação”. Esse comportamento pode ser visto também nos gráficos das figuras 4.16, 4.17 e 4.18 em que as curvas para os BTX tendem a uma reta com o mesmo valor das retas “sem biodegradação” à medida que aumenta a concentração inicial do etanol.

Em termos matemáticos, da equação (4.2a), chamando de C_{s1} uma concentração muito mais alta que as demais chamadas de C_{sn} :

- se $C_{s1} \gg C_{sn}$ então $\Sigma C_{si} \gg C_{sn}$
- para $C_{si} \neq C_{s1}$ tem-se $C_{si}/\Sigma C_{si} \rightarrow 0$ e $BC_i \rightarrow 0$
 logo a equação (4.2) tende à equação (4.6) (só dispersão)
 - para $C_{si} = C_{s1}$ então $\Sigma C_{si} \rightarrow C_{s1}$ e $C_{s1}/\Sigma C_{si} \rightarrow 1$
 assim BC_T é toda usada para degradar C_{s1} .

Desta forma quando a concentração de um contaminante é muito maior que as concentrações dos outros contaminantes, a capacidade biodegradativa do solo é usada para degradar apenas o contaminante de maior concentração e os outros contaminantes tem suas concentrações diminuídas no POE apenas em função da dispersão.

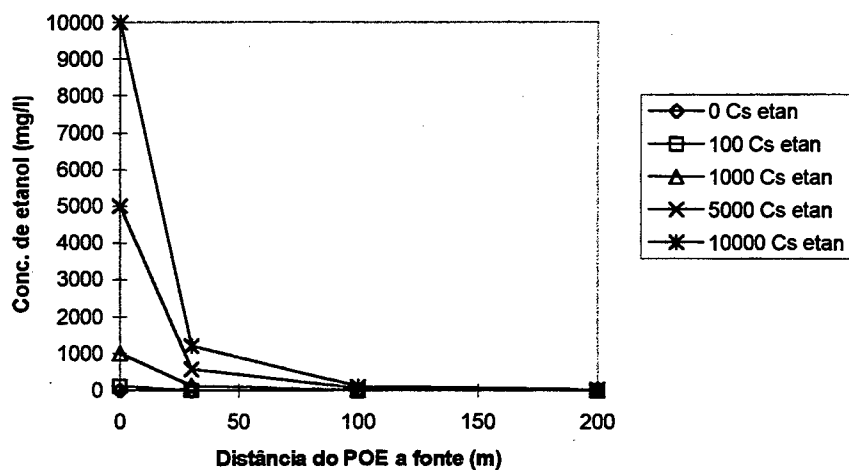


Figura 4.3 - Comportamento das concentrações de etanol nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - sem biodegradação

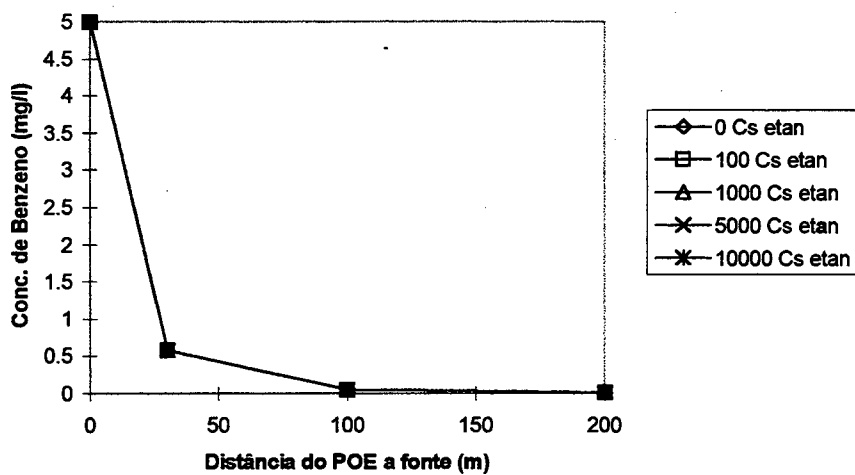


Figura 4.4 - Comportamento das concentrações de benzeno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - sem biodegradação

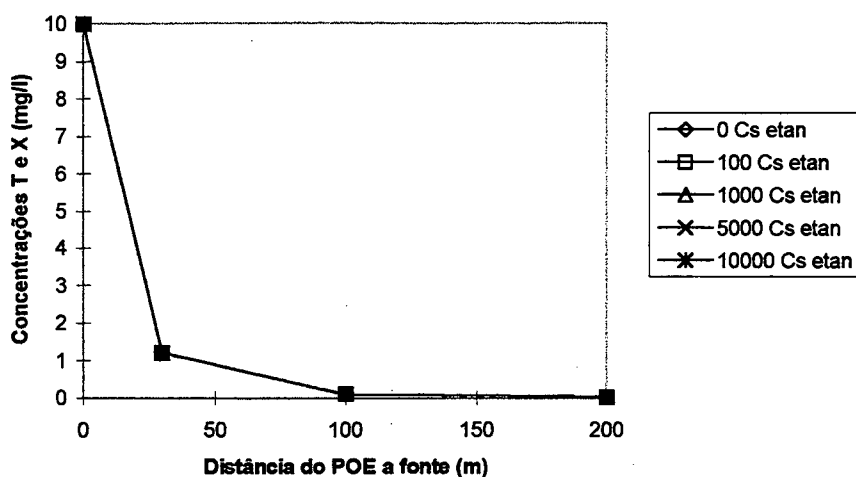


Figura 4.5 - Comportamento das concentrações de tolueno e xileno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - sem biodegradação

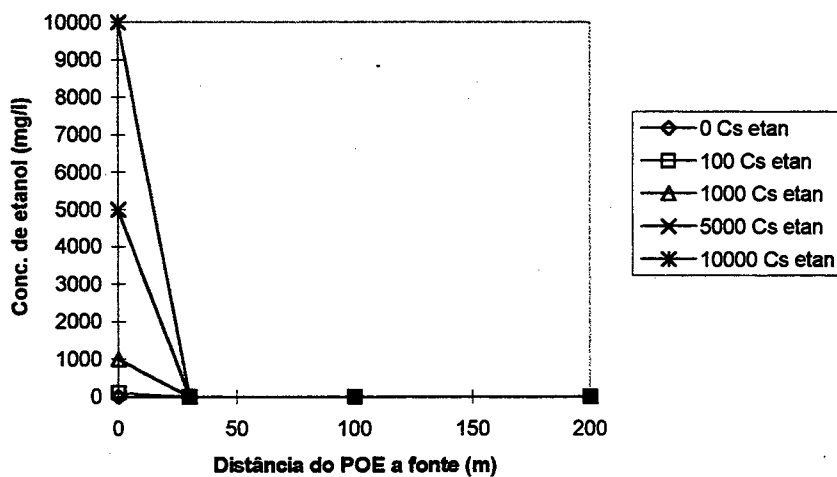


Figura 4.6 - Comportamento das concentrações de etanol nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem

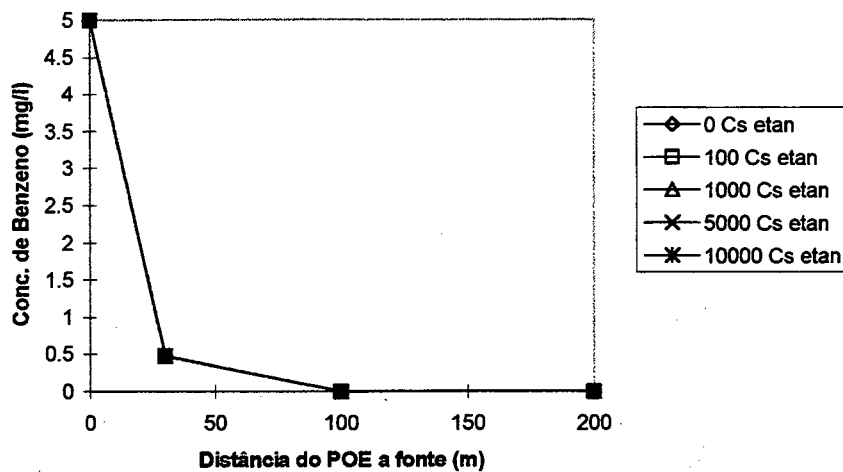


Figura 4.7 - Comportamento das concentrações de benzeno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem

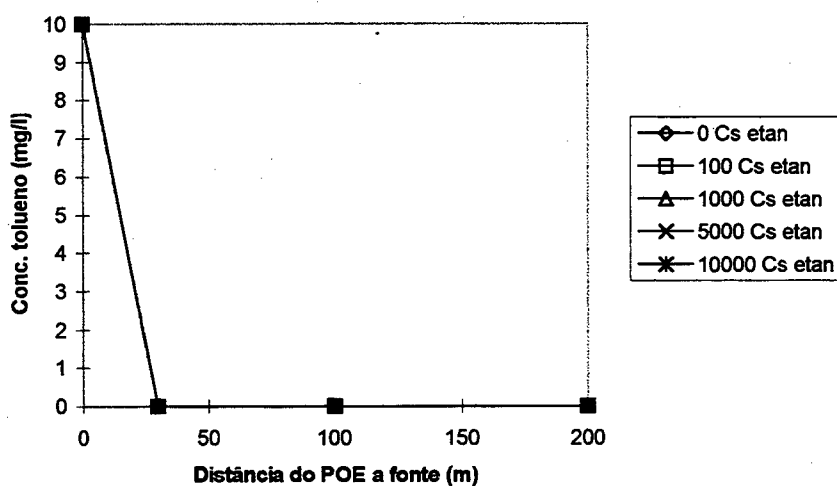


Figura 4.8 - Comportamento das concentrações de tolueno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem

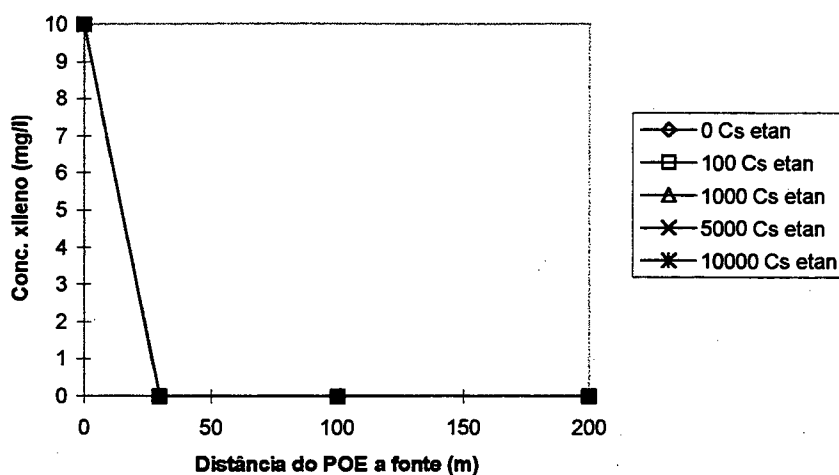


Figura 4.9 - Comportamento das concentrações de xileno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por cinética de 1ª ordem

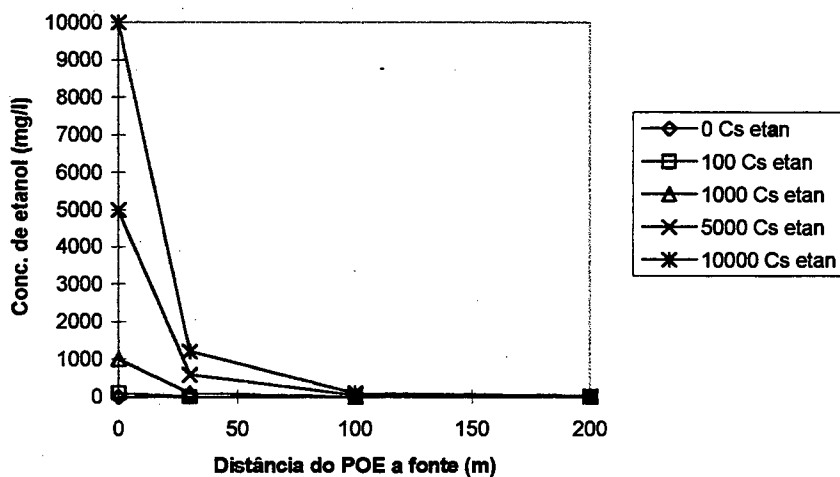


Figura 4.10 - Comportamento das concentrações de etanol nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por aceptores de elétrons

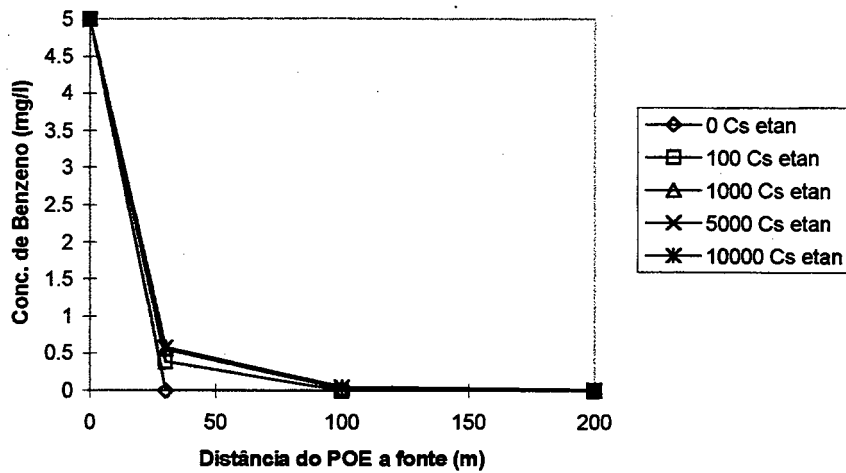


Figura 4.11 - Comportamento das concentrações de benzeno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por aceptores de elétrons

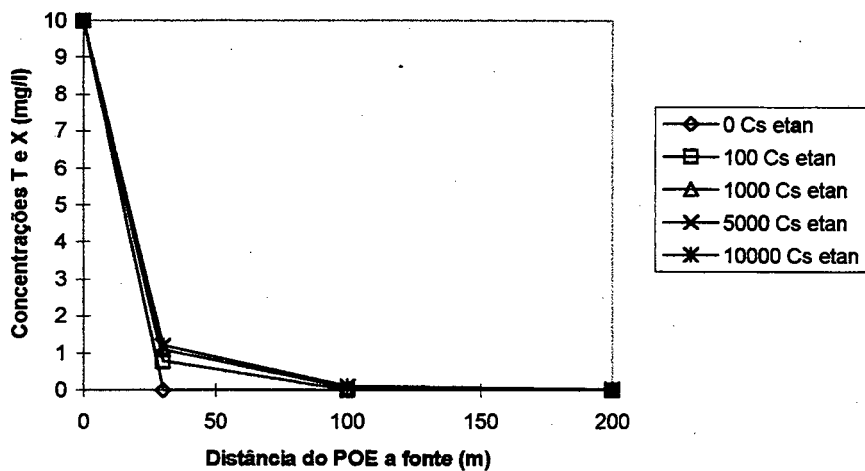


Figura 4.12 - Comportamento das concentrações de tolueno e xileno nos POE em função da variação da concentração de etanol na fonte - biodegradação por aceptores de elétrons

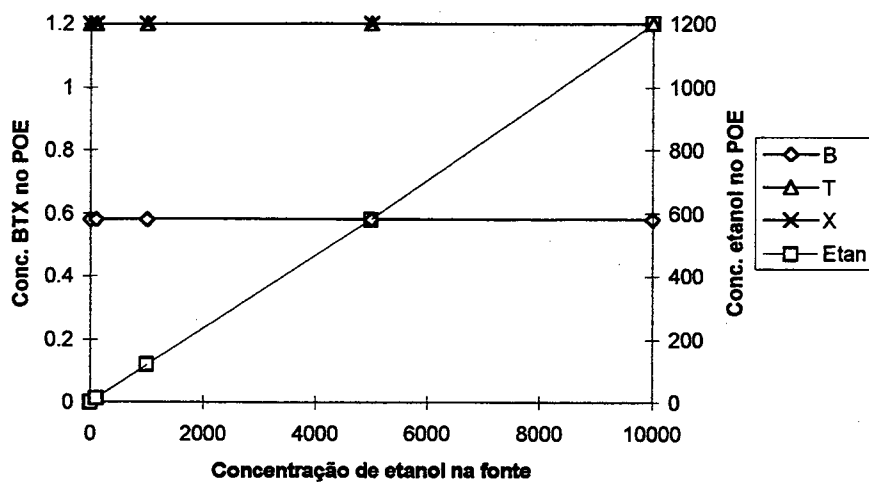


Figura 4.13 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - sem biodegradação - POE a 30 m da fonte

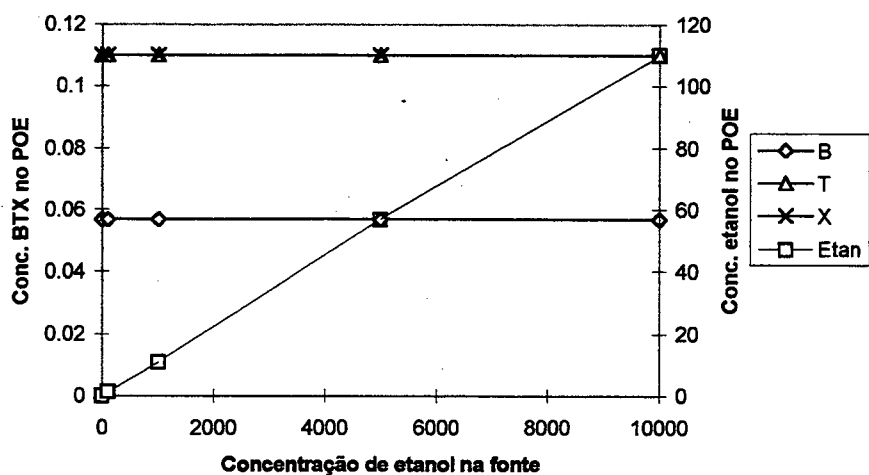


Figura 4.14 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - sem biodegradação - POE a 100 m da fonte

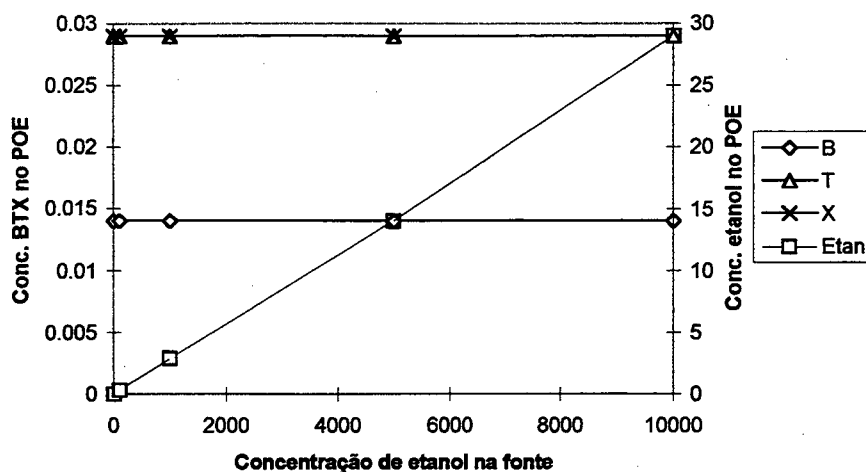


Figura 4.15 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - sem biodegradação - POE a 200 m da fonte

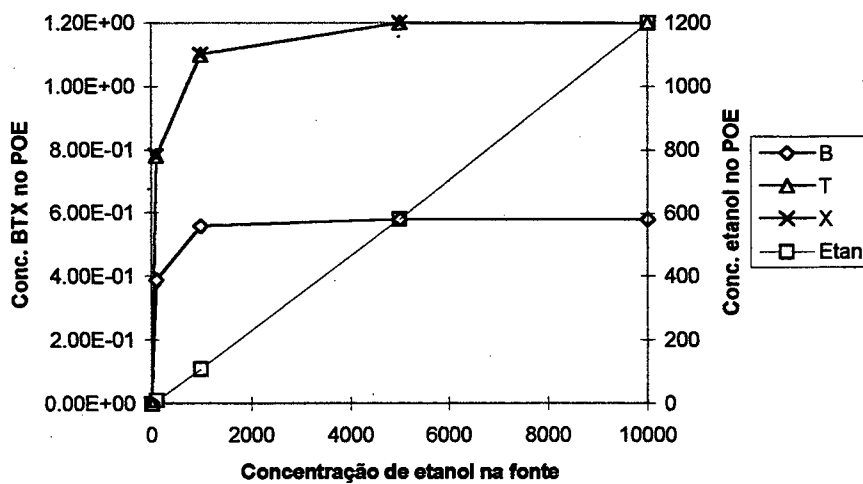


Figura 4.16 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por aceptores de elétrons - POE a 30 m da fonte

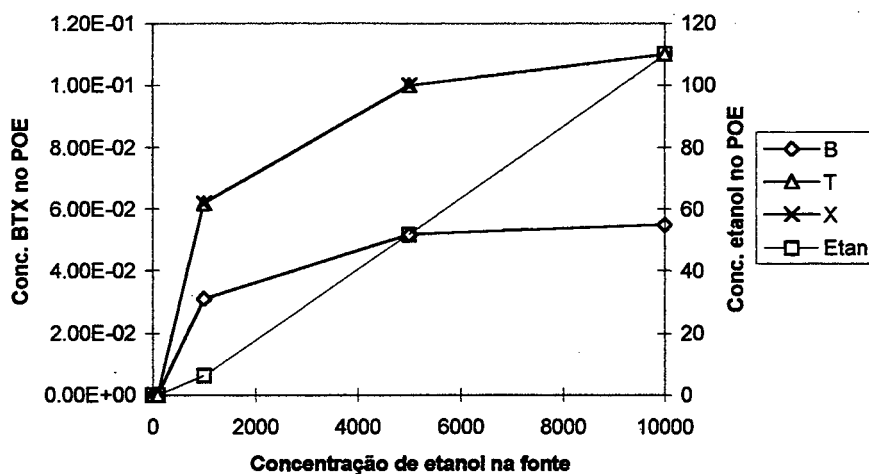


Figura 4.17 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por aceptores de elétrons - POE a 100 m da fonte

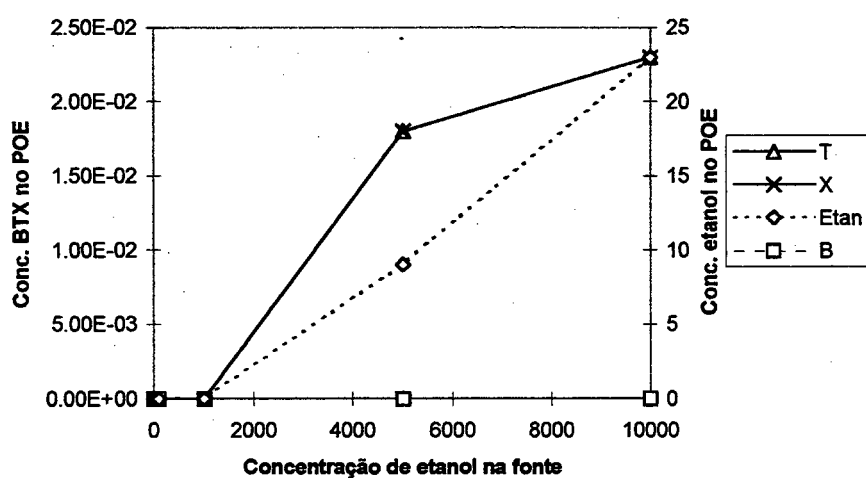


Figura 4.18 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por aceptores de elétrons - POE a 200 m da fonte

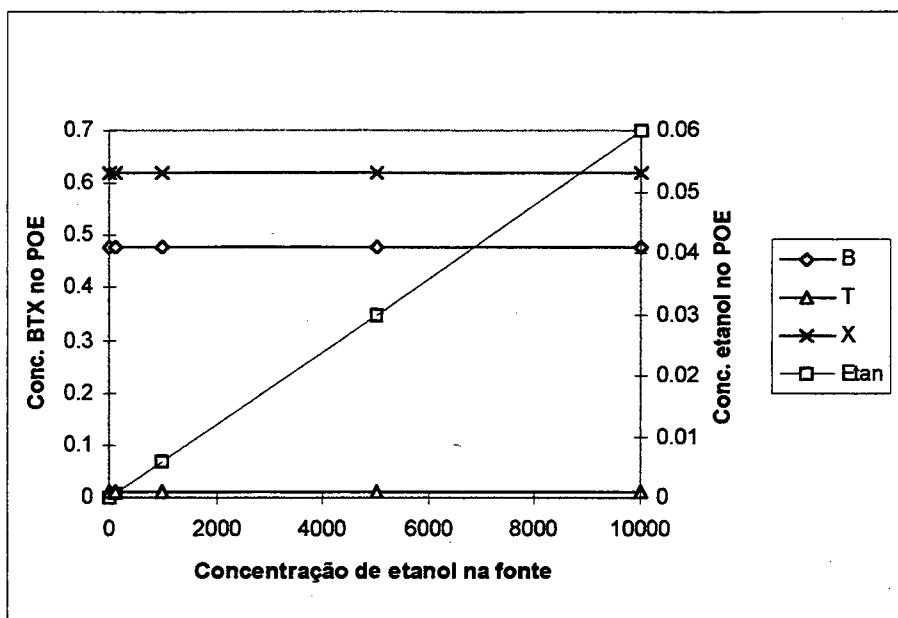


Figura 4.19 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por cinética de 1ª ordem - POE a 30 m da fonte

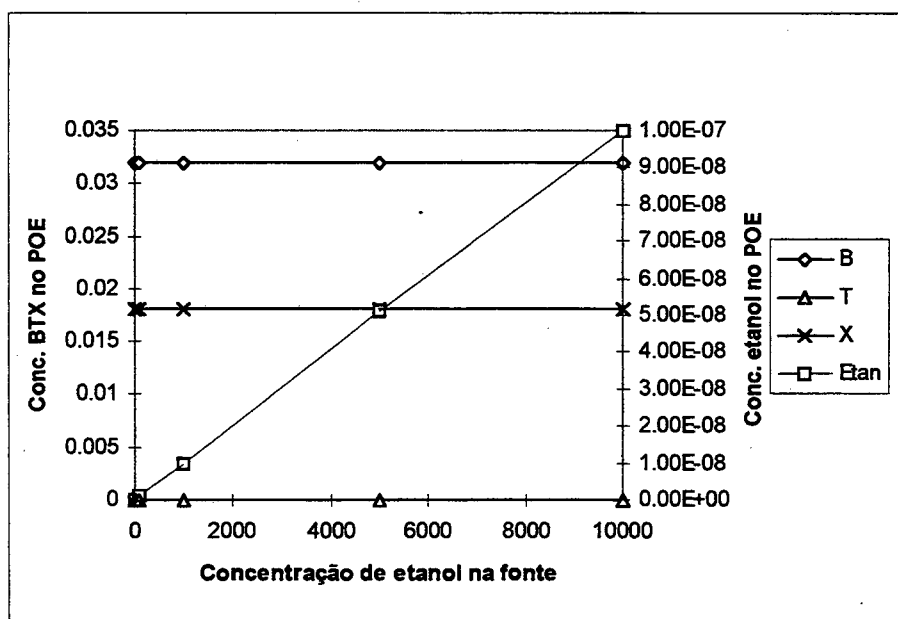


Figura 4.20 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por cinética de 1ª ordem - POE a 100 m da fonte

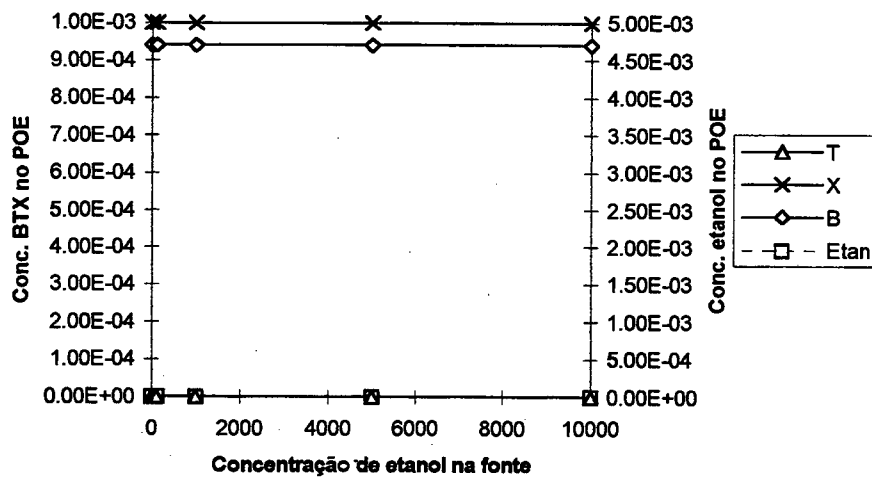


Figura 4.21 - Variação das concentrações dos BTX em função da distância - biodegradação por cinética de 1ª ordem - POE a 200 m da fonte

De acordo com o comportamento previsto para a contaminação de gasolina em presença de etanol descrito no item 4.4 as opções de simulação “sem biodegradação” e com degradação por “cinética de primeira ordem” não simulam os efeitos da interferência do etanol na biodegradação dos compostos BTX. A medida que as concentrações de etanol foram aumentadas na fonte, a degradação dos BTX permaneceu a mesma nos pontos de exposição quando usadas estas opções, ou seja a concentração de etanol não influenciou a degradação dos outros compostos o que não é condizente com o observado em Corseuil e Alvarez (1996); e Santos (1996)

Por outro lado, quando a opção de simulação foi a de degradação por “acceptores de elétrons” houve modificação no comportamento da degradação dos BTX em função da concentração do etanol na fonte. Assim essa opção de simulação se mostrou mais adequada ao caso de contaminação com misturas de gasolina e etanol. Entretanto a distribuição da capacidade biodegradativa para degradação dos compostos é relacionada apenas ao balanço de massa entre os contaminantes. Desta forma, a preferência pela degradação do etanol e a ausência de degradação dos BTX por outros aceptores que não o oxigênio também não é considerada. Esta opção só poderia ser usada nas situações: em que a presença de oxigênio como acceptor de elétron seja alta o suficiente para degradação de todo o etanol e ainda dos BTX em condições aeróbias ou nos casos em que a concentração de etanol seja mais alta que a capacidade biodegradativa total do solo assim a massa de aceptores seria toda consumida na degradação do etanol e os outros compostos ficariam sujeitos apenas à dispersão.

4.5.2 - VIA DE EXPOSIÇÃO “LIXIVIAÇÃO DO SOLO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA”

A simulação desta via de exposição envolve os três modelos da água subterrânea já discutidos anteriormente no item 4.3: o fator de diluição da água lixiviada na água do lençol ou LDF, o fator de diluição por transporte lateral e degradação ou DAF e o coeficiente de partição solo/água percolada ou K_{sw} . A simulação de cada um dos modelos isoladamente facilitaria a compreensão e análise do comportamento dos mesmos. O comportamento da modelo DAF já é conhecido das simulações com a outra via de exposição analisada no item 4.5.1. A interferência do DAF nesta via de exposição pode ser isolada trabalhando-se com um passo intermediário do programa que é o cálculo da concentração dentro do sítio. Nestes casos o DAF é considerado igual a 1 e apenas os coeficientes de transferência de meio (K_{sw} e LDF)

são aplicados. Já o Ksw e o LDF são sempre aplicados em conjunto no programa, não existindo uma maneira de isolar o uso de cada um deles. Portanto, diante da impossibilidade de avaliar os modelos Ksw e LDF separadamente as simulações para esta via de exposição tem a contribuição dos modelos Ksw e LDF.

As concentrações dos contaminantes na fonte, nesta via de exposição, podem estar localizadas no solo superficial, solo subsuperficial e/ou água subterrânea (ver item 4.2). Os modelos de transferência de meio (LDF e Ksw) são aplicados ao solo. Do solo, os contaminantes são lixiviados para a água subterrânea, com a aplicação dos dois modelos tem-se então a concentração na água subterrânea localizada logo abaixo da fonte em função da concentração presente no solo.

O NAF é calculado em duas etapas: o DAF e o fator chamado “LF” que é Ksw dividido por LDF (Ksw/LDF). Quando o receptor está localizado dentro dos limites do sítio contaminado, o NAF é chamado “NAFinsite” e corresponde ao valor de $1/LF$ porque como não houve transporte pelo lençol o DAF é desconsiderado ($DAF=1$), para os casos fora do sítio o “NAFoffsite” é calculado como produto de DAF por $1/LF$. O NAFinsite é usado para cálculo da concentração no ponto de exposição localizado dentro do sítio ou POEinsite, é a concentração que migra para o lençol em função da presença de contaminação no solo. Portanto a distância ao POE não é importante porque o POEinsite está localizado dentro da fonte e como pode ser visto nas equações (4.9) e (4.10) do Ksw e do LDF estes modelos não são função da distância.

As simulações cujos resultados aparecem na Tabela 4.2 foram realizadas para melhor compreensão do funcionamento do modelo. Nestas simulações foram usadas concentrações iniciais na fonte usadas nas simulações foram de 5, 10, 10 e 100 mg/l respectivamente de benzeno tolueno, xileno e etanol variando o meio em que se localizou estas concentrações e a opção de degradação. Os meios usados foram “apenas solo subsuperficial” e “solo subsuperficial e água subterrânea”. As opções de degradação foram “sem biodegradação”, “degradação por aceptores de elétrons” e “degradação por cinética de primeira ordem”. As simulações com a variação da concentração do etanol estão na Tabela 4.3

Tabela 4.2 - Concentrações de BTX e etanol em função da variação do meio de localização da fonte e em POE dentro e fora do sítio.

Degradação												
Sem Degradação				Cinética de 1ª ordem				Aceptores de elétrons				
SS		SS e GW		SS		SS e GW		SS		SS e GW		
	in	off	in	off	in	off	in	off	in	off	in	off
B	0.85	0.099	0.85	0.099	0.85	0.082	0.85	0.082	0.85	#	0.85	0.066
T	0.57	0.066	0.57	0.066	0.57	6.6e-4	0.57	6.6e-4	0.57	#	0.57	0.044
X	0.33	0.038	0.33	0.038	0.33	0.02	0.33	0.02	0.33	#	0.33	0.025
et	110	12	110	10	110	1.7e ⁻³	110	1.7e ⁻³	110	#	110	8.2

Concentrações iniciais de BTX e etanol respectivamente 5, 10, 10 e 100 mg/l
 SS - concentrações iniciais somente no solo subsuperficial
 SS e GW - Concentrações iniciais no solo subsuperficial e água subterrânea
 B - concentrações de benzeno (mg/l)
 T - concentrações de tolueno (mg.l)
 X - concentrações de xileno (mg/l)
 et - concentrações de etanol (mg/l)
 in - receptor dentro do sítio (POE insite)
 off - receptor fora do sítio (POE a 30 m da fonte)
 # - erro no programa

Os valores apresentados na Tabela 4.2 mostram que as concentrações na fonte não são somadas quando existe mais de um meio com contaminação, este fato é comprovado pelas grupos de valores com contaminação somente no solo subsuperficial (colunas SS da tabela) e com contaminação no solo subsuperficial e também na água subterrânea (colunas SS e GW da tabela). O fato de não serem somadas as concentrações no solo pode levar a subestimativas das concentrações

Os valores foram iguais para cada opção de degradação excessão para a opção com os aceptores de elétrons que retornou um valor de erro. As concentrações dentro do sítio são as mesmas para todas as opções de degradação porque o valor do NAF usado nestes casos não incorpora o DAF e é este modelo que inclui o transporte e degradação dos compostos. Já os valores encontrados para POE fora do sítio são diferentes em função do uso do DAF no cálculo do NAFoffsite.

O valor de erro apresentado para a opção de degradação com aceptores de elétrons ocorreu porque apesar do programa permitir que sejam fornecidas concentrações na fonte para qualquer um dos meios, se forem dadas concentrações no solo e não na água subterrânea ocorre o erro. Analisando as equações dos modelos verifica-se que a equação (4.1)

usada nas opções “sem biodegradação” e “cinética de 1ª ordem” retorna um número calculado por $C(x)/C_{(fonte)}$ representando o decaimento ou relação entre as concentrações na fonte e no POE, a concentração na fonte não é usada no cálculo. Já na equação (4.2), que representa o modelo de degradação por “aceptores de elétrons”, verifica-se que o cálculo da concentração no POE é função da concentração na fonte, que é considerada como a concentração na água subterrânea e não no solo. Essa opção trabalha então com duas situações distintas e de certa forma conflitantes. 1) O DAF é calculado pela concentração no lençol. 2) A concentração no POE é calculada pelo produto da concentração no solo pelo NAF ($NAF=K_{sw}.DAF/LDF$) desconsiderando as concentrações na água subterrânea. A ausência de concentração na água subterrânea na fonte faz propagar uma mensagem de erro até a interface com o usuário.

Para testar o comportamento dos modelos em função da variação das concentrações do etanol foram realizadas as simulações cujos resultados estão na Tabela 4.3. Os valores mostrados nesta tabela são de exposição dentro do sítio. As concentrações iniciais foram as mesmas anteriores, ou seja, 5, 10 e 10 mg/l de benzeno, tolueno e xileno com etanol variando entre 0, 100, 1000 e 5000 mg/l e localizadas no solo subsuperficial para as várias opções de degradação.

Tabela 4.3 - Variação das concentrações dos BTX e etanol com variação da concentração inicial de etanol e das opções de degradação (POE Insite)

Opção de degradação: sem degradação (Concentrações em mg/l)				
Etanol inicial	0	100	1000	5000
Benzeno	0,85	0,85	0,85	0,85
Tolueno	0,57	0,57	0,57	0,57
Xileno	0,33	0,33	0,33	0,33
Etanol	0	110	1100	5300
Opção de degradação: por cinética de 1ª ordem (Concentrações em mg/l)				
Etanol inicial	0	100	1000	5000
Benzeno	0,85	0,85	0,85	0,85
Tolueno	0,57	0,57	0,57	0,57
Xileno	0,33	0,33	0,33	0,33
Etanol	0	110	1100	5300
Opção de degradação: por aceptores de elétrons (Concentrações em mg/l)				
Etanol inicial	0	100	1000	5000
Benzeno	0,85	0,85	0,85	0,85
Tolueno	0,57	0,57	0,57	0,57
Xileno	0,33	0,33	0,33	0,33
Etanol	0	110	1100	5300

Os valores mostrados na Tabela 4.3 são apenas uma comprovação do que pode ser notado apenas analisando as equações (4.9) e (4.10) respectivamente do Ksw e LDF: a invariabilidade destes modelos em relação às concentrações iniciais de quaisquer contaminantes, em relação à distância ao ponto de exposição e em relação ao tipo de degradação. Dependem apenas de parâmetros do solo e de características específicas de cada um dos contaminantes.

O aumento da concentração de etanol no POE insite em relação à concentração inicial verificada na simulação é devido às dimensões da contaminação no solo e da pluma na água subterrânea. O aumento da concentração não significa aumento de massa do contaminante, mas sim variação nos volumes considerados para cálculo das concentrações. Especificamente essa variação ocorre devido aos termos δ_{gw} e I da equação (4.10) que representam a espessura da zona de mistura da água subterrânea e a largura da contaminação no solo paralela à direção do fluxo da água subterrânea.

A invariabilidade dos modelos de Ksw e LDF em relação à presença das concentrações variáveis de etanol não está de acordo com o que foi verificado na literatura. O efeito de co-solvência afeta duas variáveis presentes na equação do modelo de Ksw: a constante de Henry e o coeficiente de adsorção. Quando um solvente orgânico, que é pelo menos um pouco solúvel em água é misturado à água, as propriedades da água são mudadas. Metanol e acetona são solventes completamente miscíveis em água. À medida que aumenta a fração do co-solvente orgânico, a solubilidade de um terceiro composto orgânico vai aumentar e a sorção deste composto ao solo irá diminuir” (Pankow & Cherry, 1996). A tendência de um composto orgânico de adsorver ao solo pode ser modificada pelo efeito de um co-solvente orgânico nos coeficientes de atividade γ_{om} e γ_w da equação (2.29) (Schwarzenbach et al, 1993). A interferência em γ_w reflete mudanças também na partição ar-água, mais especificamente na constante de Henry que como pode ser visto na equação (2.34) é calculada com base no coeficiente de atividade da água.

Não foram encontrados estudos específicos que trouxessem dados sobre a diminuição da sorção ou modificações na partição ar-água dos BTX em presença de etanol. Existem muitos estudos com outros contaminantes e outros co-solventes na literatura e apontam para um comportamento diferenciado em relação à contaminação com contaminantes isolados. Não foi avaliada a influência da presença do etanol nas constantes H e Kd dos

componentes da gasolina por não haver dados disponíveis na literatura. Porém esta influência pode existir.

Outro aspecto que precisa ser analisado são as vias de exposição que envolvem o ar. Espera-se que o etanol presente na gasolina quando livre no ambiente migre rapidamente para a água subterrânea em função de suas características. Desta forma os padrões de volatilização seriam pouco afetados pela presença do etanol. Entretanto a comprovação desta hipótese só será possível através de estudos da partição água ar com influência da cossolvência. O uso de dados reais de contaminação por gasolina e etanol é fundamental para avaliação do comportamento dos padrões relativos ao ar.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 - CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a aplicabilidade do modelo da ação corretiva baseada no risco (RBCA) para o caso de solos e águas subterrâneas contaminadas por misturas de gasolina e etanol. A RBCA é uma metodologia que vem sendo amplamente adotada nos Estados Unidos para cálculo dos níveis de remediação baseados no risco admissível para populações expostas. Resultados de outros trabalhos desenvolvidos no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFSC comprovam que o etanol afeta negativamente a biodegradação dos compostos BTX e aumenta também a solubilização destes contaminantes na fase aquosa. Os modelos relacionados às vias de exposição da água subterrânea usados pelo RBCA para a simulação da migração e degradação dos contaminantes foram então analisados para se verificar a sua adequabilidade às características da gasolina comercial brasileira. As principais conclusões obtidas neste estudo foram:

- A opção de modelagem do transporte com biodegradação por cinética de primeira ordem é inadequada para simular o comportamento da gasolina em presença de etanol. Esta opção de transporte e degradação não considera a degradação preferencial do etanol em relação aos BTX, e não considera também modificações no coeficiente de retardo dos BTX que tem sua mobilidade alterada devido a presença do etanol. A negligência destes dois fatores pode levar a subestimativa das concentrações dos BTX.
- A opção de simulação do transporte e degradação por aceptores de elétrons se mostrou a mais adequada em algumas situações. Quando a concentração de etanol for muito mais alta que as concentrações dos BTX e a capacidade biodegradativa do sítio menor que a concentração de etanol esta opção é adequada porque toda a massa de aceptores será usada na degradação do etanol.

Outra situação em que esta opção pode ser utilizada é quando a disponibilidade do aceptor de elétrons oxigênio for maior que as concentrações somadas dos BTX e etanol. Neste caso haveria oxigênio suficiente para degradar todo o etanol e os BTX em condições aeróbias. Em quaisquer outras situações exceto as citadas acima o bom desempenho desta opção não pode ser assegurado.

- A opção de transporte sem biodegradação apesar de não apresentar nenhuma restrição em termos teóricos porque desconsidera qualquer tipo de degradação seja do etanol ou dos BTX, é muito conservadora. O uso desta opção poderia levar a superestimativas das concentrações dos BTX e do etanol e custos mais altos na remediação.
- A possibilidade do usuário fornecer o fator de diluição por atenuação (DAF), que é exatamente o modelo que envolve o transporte e a degradação do contaminante, permite o uso de modelos que melhor simulem o comportamento das contaminações de gasolina em presença de etanol. Se o usuário optar por fornecer o valor de DAF terá ainda duas possibilidades. O DAF encontrado a partir da distribuição do conhecimento das concentrações no lençol contaminado pode ser uma boa alternativa quando a pluma estiver em equilíbrio ou diminuindo e os dados forem bem distribuídos. Neste caso o DAF é calculado através de análises de regressão estatística. A outra possibilidade é a entrada direta do valor de DAF calculado através de um outro modelo que caracterize adequadamente a influência do etanol sobre os BTX.
- Os modelos usados na transferência de contaminante do solo para água subterrânea não apresentam nenhuma flexibilidade e seu comportamento não foi alterado nas simulações com presença do etanol. A influência da cossolvência não é considerada neste caso e nem a interferência da cossolvência na partição entre água e ar. A cossolvência devido ao etanol deve aumentar as concentrações de BTX que são transferidas do solo para a água subterrânea. A inflexibilidade deste modelo impede a entrada de dados alternativos do usuário, como ocorre para o caso do DAF, sendo assim inadequado para as simulações com gasolina e etanol.

- Na via de exposição “lixiviação do solo para água subterrânea”, as concentrações presentes no solo superficial, subsuperficial e água subterrânea não são somadas para aplicação dos modelos. Se existirem concentrações nestes três meios apenas a maior delas será considerada no cálculo. Este procedimento pode fazer com que as concentrações dos BTX fiquem subestimadas quando esta via de exposição for utilizada.

A presença do etanol na gasolina brasileira demanda maior atenção quando da seleção de modelos que simulem o comportamento das contaminações. O modelo usado pelo RBCA software para transporte e degradação dos contaminantes através de aceptores de elétrons nas vias de exposição relativas à água subterrânea se mostrou satisfatório na simulação com gasolina e etanol nas situações em que as concentrações de etanol forem muito mais altas que as concentrações dos BTX ou quando a concentração de oxigênio for alta o suficiente para degradação de todos os compostos em condições aeróbias. No entanto, essas situações são bastante restritas. A opção de transporte sem degradação pode ser aplicada às contaminações com gasolina brasileira. Mas o fato de desconsiderar a diminuição das concentrações dos contaminantes pela biodegradação torna o modelo tão conservador que o objetivo maior da RBCA que é a otimização da aplicação de recursos na remediação pode ficar perdida. Entretanto, como alternativa o programa RBCA apresenta a possibilidade de entrada de dados provenientes de outros modelos ou parâmetros mais adequados à gasolina brasileira ampliando as possibilidades do usuário. O programa calcula então os riscos e os níveis de remediação necessários.

Além das vias de exposição relativas à água subterrânea analisados nesta dissertação existem ainda as vias de exposição relativas ao solo e ao ar que precisam ser avaliados em relação à presença do etanol na gasolina. Mais abrangente ainda que o RBCA software é a metodologia da RBCA que auxilia na tomada de decisões desde a descoberta da contaminação até o fechamento do programa de monitoramento pós remediação do sítio. O software é um produto da metodologia da RBCA que permite personalização das etapas para se tornarem adequadas à realidade de cada região em que se pretende aplicá-la. A análise de outros aspectos, além dos modelos, da metodologia da RBCA também é importante.

A seleção de parâmetros de remediação baseados no risco representa um grande passo no sentido de melhor alocação dos recursos destinados à remediação de sítios. O fato do

Brasil não possui ainda consolidada uma legislação específica para remediação de solos e águas subterrâneas é uma oportunidade para se queimar etapas através da experiência já adquirida por outros países. Entretanto é preciso que fique muito claro que a aplicação de modelos matemáticos prontos precisa ser avaliada cuidadosamente por profissionais competentes para que a eficácia da análise de risco não se perca por desconhecimento em relação aos parâmetros usados nestes modelos. A adequação destes parâmetros só será obtida através de estudos em escala real do comportamento de plumas provenientes de derramamentos de gasolina e etanol.

5.2 - RECOMENDAÇÕES

As recomendações que surgem à partir deste trabalho são:

- monitoramento e acompanhamento de casos de contaminação de sítios com gasolina e etanol para possibilitar a alimentação do RBCA com dados reais
- estudo da influência do etanol na partição água ar
- estudo do comportamento da partição solo água em presença de etanol
- desenvolvimento de parâmetros adequados às características da gasolina brasileira através da seleção ou construção de modelos específicos para este caso
- estudos de campo que mostrem a viabilidade da biorremediação natural como atenuação de plumas com contaminação por mistura de gasolina e etanol.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDER, Martin. Biodegradation and bioremediation. San Diego, California: Academic Press, 1994.
- ALVAREZ, Pedro J. J. Comunicação pessoal. 3 fev. 1997.
- ASTM - E 17-38 (Estados Unidos). Emergency standart guide for risk-based corrective aciton applied at petroleum sites. Philadelphia: ASTM, julho 1994.
- ASTM - E 1739-65 (Estados Unidos). Standart guide for risk-based corrective aciton applied at petroleum sites. Philadelphia: ASTM, 1995.
- ASTM E- 17 -38. Processo de ação corretiva baseada em risco - RBCA. Guia padrão de emergência para ação corretiva baseada em risco aplicada em locais de distribuição de petróleo. Traduzido por: Victoria Varga
- BEDIENT, Philip B.; RIFAI, Hanadi S.; NEWELL, Charles J. Groundwater contamination: transport and remediation. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1994.
- CASARINI, Dorothy C. P. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. Anais Workshop sobre biodegradação, p. 21-38. EMBRAPA. Campinas - SP, 14 a 16 out. 1996.
- CHAPELLE, F. H. Groundwater microbiology & geochemistry. John Wiley & sons, 1993.
- CHECHILE, Richard A. & CARLISLE, Susan (eds). Environmental decision making: a multidisciplinary perspective. Washington: National academy Press, 1991.

- CONNOR, John A.; NEVIN, Peter J.; FISHER, Todd R.; BOWER, Richard L. & NEWELL, Charles J. Tier 2 guidance manual for risk based corrective action. Appendix A: RBCA spreadsheet system and modelling guidelines. Version 1.0. Houston: Groundwater Services Incorporation, 1995a.
- CONNOR, John A.; NEVIN, Peter J.; MALANDER, Mark; DeVAULL, Georg & STANLEY, Curt. Tier 2 guidance manual for risk based corrective action. Houston: Groundwater Services Incorporation, 1995 b.
- CORSEUIL, Henry X. Relatório final de birremediação de águas subterrâneas contaminadas por derramamento de gasolina. CENPS - Petrobras. UFSC, departamento de engenharia sanitária e ambiental. Florinópolis, 1995.
- CORSEUIL, Henry X.; AIRES, José R. & ALVAREZ, Pedro J. J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil. Hazardous Waste & Hazardous Materials, v.13, n.2, p.213-221. 1996.
- CORSEUIL, Henry X. & MARINS, Marcus D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é grave? Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Mar. 1997.
- CORSEUIL, Henry X. & ALVAREZ, Pedro J. J. Natural bioremediation perspectives for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. Water Science and Technology, v.34, n.7-8, p. 311-318. 1996.
- CORSEUIL, Henry X. Enhanced degradation of monoaromatic hydrocarbons in sandy aquifer materials by microbial inoculation using biologically active carbon reactors. University of Michigan (Tese de doutorado) Estados Unidos, Michigan, Ann Arbor, 1992.
- CORSEUIL, Henry X.; SANTOS, Ruy C. F. e MARINS, Marcos D. M. Gasoline spills in Brazil: effect of ethanol on groundwater contamination. Artigo submetido ao IAWQ International Conference on Waste Control and Environment Management in Large Metropolitan Areas, São Paulo, maio/1997.

- COVELLO, Vincent & MUMPOWER, Jeryl. Risk analysis and risk management: a historical perspective. In: Risk evaluation and management. COVELLO, Vincent; MENKES, Joshua & MUMPOWER, Jeryl (ed). New York: Plenum press, 1986.
- DAVIS, Kimberly L.; KIERMAN, Christian e REED, Gregory D. Cost analysis of risk-based corrective action. In: Forth Interntional in situ and on-site bioremediation, v. 4, p. 317-321. Battelle Press: New Orleans, april, 1997.
- 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 decaying contaminant species. Journal of Hydrology, v. 91, p. 49-58, 1987
- DROSTE, R. L. Effect of nitrogen on yield using bioenergetics theory. Journal of Environmental Engineering, v. 118, n.05. 1992.
- ENVIRON. Elements of toxicology and chemical risk assessment. Washington: Envirom Corporation, 1988.
- FERNANDES, Marilda e CORSEUIL, Henry X. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina e etanol: efeito co-solvência, 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, jun. 1997.
- FERNANDES, Marilda. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (Dissertação de mestrado). Brasil, Santa Catarina, Florianópolis: 1996.
- FREEZE, Allan R. & CHERRY, John A. Groundwater. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1979.

- HOHENEMSER, Christoph; KATES, Robert W. & SLOVIC, Paul. The nature of technological hazard. Science, v. 220, p. 378-384, abr. 1983.
- HOWARD, Philip H. (ed). Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. V. 2. Michigan: Lewis Publishers, 1990.
- JOHNSON, P. C.; DeVAULL, G. E.; ETTINGER, R. A.; MacDONALD, R. A.; STANLEY, C. C.; WESTBY, T. S.; CONNOR, J. Risk-based corrective action: Tier 1 guidance manual. Houston: Shell Oil Company, julho 1995.
- KATES, Robert W. & KASPERSON, Jeanne X. Comparative risk analysis of technological hazard (a review). In: Proceedings of National Academy of Sciences 80. P 7027-7038, 1983.
- LITTLE, Arthur D. Hazardous waste management and soil remediation. Petrobras, Course manual, 20-24 nov. 1995.
- MACDONALD, Jacqueline A. & KAVANAUGH, Michael C. Restoring contaminated groundwater: an achievable goal? Environmental Science and Technology, v. 28, n. 8, p. 362A-368A. 1994.
- MACKAY, Douglas M.; ROBERTS, Paul V.; CHERRY, John A. Transport of organic contaminants in groundwater. Environmental Science and Technology, v. 19, n. 5, p. 384-392. 1985.
- MASTERS, Gilbere M. Introduction to environmental engineering and science. New Jersey: Prentice Hall, 1991.
- National Groundwater Association (EUA). Introduction to risk-based corrective action (RBCA) process and exposure/risk decision support system (DSS). Houston, Nov 28, 1995.
- National Groundwater Association (EUA). Introduction to risk-based corrective action (RBCA) process and exposure/risk decision support system (DSS). Houston, Nov 28, 1995.

- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. In situ bioremediation: When does it work?. Washington, DC: National Academic Press, 1993.
- NEWELL, C. J.; WINTERS, J. A.; RIFAI, H. S.; MILLER, R. N.; GONZALES, R. N.; WIEDEMEIER, T. H. Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from seven sites. In: Proceedings of National Ground Water Association petroleum Hydrocarbons Conference. Houston, 1995
- OLLILA, Paul W. Evaluating natural attenuation with spreadsheet analytical fate and transport models. Ground Water Monitoring and Remediation, p. 69-75. Fall, 1996.
- PANKOW, James F. & CHERRY, John A. Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: history behavior and remediation. Portland, Oregon: Waterloo Press., 1996.
- PETROBRAS. Relatório anual de atividades. Rio de Janeiro, 1995.
- RULKENS, W. H. & HONDERS, A. Clean-up of contaminated sites experiences in the Netherlands. Water Quality International' 96. 18th IAWQ biennial international conference and exhibition., p. 17 - 24. Singapore, junho 1996.
- RULKENS, W. H. & HONDERS, A. Clean-up of contaminated sites experiences in the Netherlands. Water Quality International' 96. 18th IAWQ biennial international conference and exhibition., p. 17 - 24. Singapore, junho 1996.
- RUSSEL, J. B. Química geral. São Paulo: Mcgraw Hill, 1981.
- SANTOS, Ruy C. F. Impacto do etanol na biodegradação de compostos monoaromáticos em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (Dissertação de mestrado). Brasil, Santa Catarina, Florianópolis: 1996.

- SANTOS, R. C. F.; MONTENEGRO, M. A.; LUZ, L. B.; CORSEUIL, H. X. Influência do etanol na biodegradação do benzeno em aquíferos contaminados com derramamentos de gasolina. In: 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, jun. 1996.
- SAWYER, C. N. & McCARTY, P. L. Chemistry for environmental engineering. 3 ed. New York: McGraw Hill, 1978.
- SCHNOOR, Jerald L. Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- SCHWARZENBACH, René P.; GSCHWUEND, Philip M.; IMBODEN, Dieter M. Environmental organic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 1993.
- SEXTON, Ken. Science and policy in regulatory decision making: getting the facts right about hazardous air pollutants. Environment Health Perspectives, n. 103, v. 6 (supl), p. 213-222, 1995.
- Toxicology Data Management System TDMS. NTP Chemical Repository - Ethanol Radian Corporation. Internet, homepage: "[http:// ntp-db.niehs .nih.gov/ NTP_Reports /NTP_Chem_H&S /NTP_Chem6/Radian64-17-5.txt](http://ntp-db.niehs.nih.gov/NTP_Reports/NTP_Chem_H&S/NTP_Chem6/Radian64-17-5.txt)". 13 fev 1997.
- VISSER, W. J. F. Contaminated land policies in some industrialized countries. Netherlands: Technical Soil Protection Committee, 1993. p. 45 - 55.
- WEBER Jr, Walter J. & DiGIANO, Francis A. Process dynamics in environmental systems. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- WEBER Jr, Walter J. Dynamics of environmental systems. Mass transport processes. Apostila da disciplina 480 civil engineering. University of Michigan, 1988.

WIEDEMEIER, Todd H.; HERRINGTON, Todd R.; SWANSON, Matthew A. & MILLER, Ross N. Low-temperature intrinsic bioremediation of dissolved fuel hydrocarbons in groundwater at two northern air force bases. In: Proceedings of National Ground Water Association petroleum Hydrocarbons Conference. Houston, 1996.

ZENICK, Harold & GRIFFITH, Jack. The role of specimen banking in risk assessment. Environment Health Perspectives, n. 103, v. 3 (supl), p. 9-12, 1995.

APÊNDICE A

INFORMAÇÕES SOBRE AS ETAPAS DA RBCA

APÊNDICE A

INFORMAÇÕES SOBRE AS ETAPAS DA RBCA

A.1 -RBCA ETAPA 1

A etapa 1 se caracteriza por uma inspeção pouco aprofundada em termos de análises. O sítio é previamente classificado com base em registros históricos, inspeção visual e dados mínimos de análises de concentrações do local. O objetivo é identificar: as fontes de contaminantes, impactos ambientais óbvios, presença de receptores sensíveis atingidos pela contaminação (como trabalhadores, moradores, cursos de água) e mecanismos de transporte potenciais e significativos (DeVaull et al, 1995).

O primeiro passo é identificar os cenários de exposição completos ou com possibilidade futura de se completarem. Uma via de exposição completa apresenta fonte, mecanismo de transporte e receptor. Em princípio é necessário identificar os três elementos que definem as vias de exposição levando em consideração usos do solo presentes e futuros, restrições legais de ocupação e todos dados ligados ao plano de ocupação da área.

As concentrações de cada um dos contaminantes relevantes ou COCs e para cada via de exposição precisam ser selecionadas. Os valores podem ser as máximas concentrações encontradas ou quando houverem dados suficientes, podem ser usadas concentrações baseadas em limites estatísticos como nível superior de confiança por exemplo.

A seleção dos valores alvo baseados no risco, RBSLs, para cada composto e para cada cenário de exposição é a etapa seguinte do processo. Os RBSL são retirados das tabelas de referência ou de outros padrões considerados mais aplicáveis a determinados casos (critérios estéticos, ecológicos, RMEs - Reasonable Maximum Exposure ou Máxima Exposição Razoável dentre outros). Para cada sítio há a necessidade de revisar as tabelas de referência para checar se as hipóteses adotadas na elaboração destas tabelas é compatível com a situação em estudo. Essas tabelas são elaboradas segundo recomendações da EPA, usando modelos sugeridos e hipóteses conservadoras também sugeridas nos estudos daquele órgão. Sempre que surgirem modificações nas recomendações as tabelas são revistas.

Identificados os cenários de exposição e os RBSL é possível comparar os valores com as concentrações do sítio, caso se verifique extrapolação dos valores há necessidade de avaliação de ação corretiva. O programa de ação corretiva engloba medidas que atuem em um dos três elementos da via de exposição, removendo a fonte, limitando os mecanismos de

transporte e/ou bloqueando o cenário de exposição responsável pela extrapolação dos níveis de concentração.

A.2 - ETAPA 2

A Etapa 2 só tem início quando a Etapa 1 não é suficiente para apontar resultados satisfatórios em termos de custos e/ou aspectos tecnológicos para a remediação. Os estudos mais aprofundados da Etapa 2 se propõe a apresentar alternativas mais economicamente efetivas e níveis de remediação mais flexíveis, mas sempre visando a proteção a saúde pública e ambiente.

Os SSTL são os valores alvo específicos do local e são usados nas Etapas 2 e 3. Diferente da Etapa 1, a influência dos mecanismos de transporte dos contaminantes e a distância do receptor até a contaminação são de fundamental importância para os cálculos dos valores alvo. O RBCA software apresenta 3 opções de cálculo dos valores SSTL. Duas dessas opções de cálculo consideram exposição isolada para cada poluente em que os efeitos de cada poluente não interagem uns com os outros e a terceira opção considera exposição cumulativa dos vários poluentes.

As várias fases de cálculos desta etapa estão encadeadas da seguinte maneira, existe um valor de risco que não pode ser extrapolado nos pontos de exposição POE. Da fonte até o ponto de exposição as concentrações dos contaminante vão sofrer alterações devidas aos mecanismos de atenuação. A influência dos mecanismos de atenuação é avaliada através do fator de atenuação natural NAF. O produto do NAF pela concentração na fonte fornece o valor da concentração no POE e o risco que esta concentração representa. Se o risco no POE extrapola a risco admitido as concentrações na fonte devem ser diminuídas por algum tipo de remediação e o valor máximo admitido é o que corresponde ao risco admitido no POE. Os SSTL são calculados com base nestes três elementos, risco admitido no POE, concentração máxima de contaminante no POE em função do risco admitido e NAF. Quando a opção de cálculo engloba risco cumulativo, além de todos estes procedimentos, o risco admitido no POE também precisa ser estimado.

Cada um dos itens envolvidos no cálculo e avaliação da Etapa 2 é apresentado na sequência.

A.2.1 - DADOS NECESSÁRIOS

A etapa 1 se limita apenas à dados referentes à caracterização do uso do solo e determinação das concentrações máximas dos COCs na fonte. A etapa 2 apesar de representar um incremento pequeno em termos de volume de dados amplia a caracterização para os pontos de exposição POE definidos e os mecanismos de transporte. As informações adicionais que podem ser necessárias incluem:

- Características da fonte: limites laterais e verticais do solo e aquífero contaminados, concentrações representativas dos COCs.
- Características hidrogeológicas: estratigrafia do sítio, taxa e direção do fluxo, fatores de atenuação.
- Pontos de exposição relevantes: distância entre a fonte e os receptores potenciais, tipo de receptores e fatores de exposição aplicáveis.
- Fator de risco aplicável: critérios de proteção à saúde pública para exposição cumulativa ou individuais, limites de exposição aplicáveis e padrões ecológicos de proteção (Connor, 1995a)

Os dados mínimos requeridos para implementação da etapa 2 estão listados na tabela A1 que traz grifados os dados que são usados também na etapa 1. Para uma lista de todos os dados, possíveis de serem usados ver o apêndice B.

tabela A 1 - Dados Mínimos Requeridos pela Etapa 2

Características da fonte	
•Solo superficial	<ul style="list-style-type: none"> •Dimensões da área afetada (profundidade, largura, comprimento) •Substâncias relevantes COCs * •Concentrações representativas dos COCs*
•Solo subsuperficial	<ul style="list-style-type: none"> •Dimensões da área afetada (profundidade, largura, comprimento) •Substâncias relevantes COCs * •Concentrações representativas dos COCs*
•Fluidos subterrâneos	<ul style="list-style-type: none"> •Dimensões da área afetada e/ou zona com NAPL(profundidade, largura, comprimento) incluindo localização dos pontos principais de fonte •Substâncias relevantes COCs * •Concentrações representativas dos COCs*
Informações sobre as vias de exposição	
•Ar	<ul style="list-style-type: none"> •Área do solo superficial afetado •Profundidade do intervalo afetado do solo subsuperficial •Espessura e tipo de solo da zona não saturada •Distância, no sentido abaixo da direção do vento, dos receptores de vapor/poeira •Média anual climática das condições climáticas (velocidade de ventos...)
•Água subterrânea	<ul style="list-style-type: none"> •Profundidade até o aquífero subterrâneo com potencialidade de uso •Potencial de lixiviação através do solo acima do aquífero •Condutividade hidráulica do aquífero •Gradiente de fluxo do aquífero, velocidade e direção do fluxo •Fatores de atenuação (acceptores de elétrons, fatores de retardo, taxa de decaimento...) •Distância da fonte da pluma até receptores
•Solo	<ul style="list-style-type: none"> •Limites laterais da área do solo superficial afetado •Tipo do solo superficial
•Água superficial	<ul style="list-style-type: none"> •Drenagem superficial da área do solo superficial afetado até o curso d'água superficial e estimativa das taxas de COC transportadas •Descarga do lençol para o corpo superficial de água e estimativa dos COC transportadas •Fluxo do corpo superficial de água
Informações sobre os receptores	
•Classificação do uso do solo	<ul style="list-style-type: none"> •Uso da terra no sítio (presente e futuro) •Uso da terra fora do sítio nos POE (presente e futuro)
•Caracterização dos receptores	<ul style="list-style-type: none"> •Tipo * e localização dos receptores para cada padrão de exposição •Fatores de exposição aplicáveis a cada POE
Notas:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Para etapa 2, solo ou água subterrânea afetados devem ser definidas como área ou volume contendo concentrações de COC excedendo os valores da etapa 1. Para os propósitos imediatos da etapa 2, o meio afetado pode ser delineado apenas da fonte ao POE 2. * - Indica os parâmetros que são requeridos pela etapa 1

Tabela traduzida de Connor, 1995b.

Características da fonte

A região do sítio denominada de fonte pode ser composta por vários meios contendo contaminantes que podem ser fontes primárias e/ou secundárias (ver glossário). Em função do risco imediato que uma fonte primária representa, é muito provável que estas tenham sido tratadas ou mesmo removidas na fase de classificação do sítio e ação-resposta (passo 2 do diagrama de fluxo da figura 2.4). Na Etapa 2 a avaliação se destina basicamente às fontes secundárias que estão em um dos três meios:

- solo superficial: solo contaminado localizado até 1 metro à partir da superfície do terreno;

- solo subsuperficial: solo contaminado compreendido na região localizada de 1 metro abaixo da superfície do terreno até o início da região saturada;

- água subterrânea: região contaminada do aquífero e os NAPLs presentes na região saturada (Connor, 1995b)

Os dados devem ser revistos ou coletados de forma que seja possível definir a extensão lateral e vertical de cada uma das áreas descritas acima. Para os propósitos da Etapa 2 as campanhas de coleta podem se restringir à área compreendida entre a fonte e os POEs e aos locais em que as concentrações dos COCs excedem os valores RBSLs da etapa 1. Uma observação importante é que os métodos analíticos usados para detecção das concentrações devem ser capazes de acusar concentrações menores que os RBSL.

Qualquer substância que apresente concentrações maiores que os RBSL deve ser considerada um COC. Em cada região da fonte devem ser selecionadas concentrações dos COC que sejam representativas da capacidade de liberação da substância para o ambiente. Recomenda-se que as concentrações da fonte sejam selecionadas à partir de medidas na massa central da região afetada e tratadas estatisticamente. De acordo com o número de análises é que se vai escolher o método, ver a tabela A2 que indica o método mais recomendado.

tabela A 2- Guia para Seleção das Concentrações dos COCs na Fonte

Via de exposição	Região da fonte	Localização da fonte	Nº de amostras do solo afetado	Concentrações representativas dos COC
Ar	Solo superficial afetado	Área lateral da zona do solo afetado	<5	Aplicar concentração máxima para toda área da fonte exposta
			≥5	Aplicar média ponderada por área ou valor do Limite de Confiança Superior para toda área exposta
Água subterrânea	Solo afetado	Massa de solo afetada acima do lençol freático	<5	Usar concentração máxima na avaliação da lixiviação
			≥5	Usar média ponderada por área ou valor do Limite de Confiança Superior no cálculo da lixiviação
	Dissolvido na água subterrânea ou pluma de NAPL	Zona de máxima concentração da pluma incluindo NAPL	<5	Usar máxima concentração da pluma como fonte
			≥5	Usar média ponderada ou valor do Limite de Confiança Superior como fonte
Solo	Solo superficial afetado	Área lateral da zona do solo afetado	<5	Aplicar máxima concentração para toda a área sujeita a contato
			≥5	Usar média ponderada por área ou valor do Limite de Confiança Superior para toda a área sujeita a contato
Nota: Para etapa 2, solo afetado ou zona de água subterrânea podem ser definidas como área ou volume contendo concentrações de COC que excedem os valores da etapa 1.				

Tabela traduzida de Connor, 1995b.

Característica das vias de exposição

Para cada via de exposição completa as informações necessárias são as que se referem à localização do POE em relação à fonte e os parâmetros físicos que controlam o transporte dos contaminantes. A seleção do ponto da fonte a ser considerado para cada via de exposição depende de como o modelo de transporte de contaminantes usado trata essa questão (Connor, 1995b). No geral a distância da fonte ao POE é medida em linha reta até o POE mais próximo na mesma direção e sentido do fluxo dominante para a via de exposição considerada. Os parâmetros relativos ao transporte dependem do método de análise usado no cálculo do NAF, fator de atenuação natural, para aquela via de exposição, entretanto os dados listados na tabela A1 podem ser suficientes aliados à valores conservativos contidos no programa.

Dados físico-químicos e toxicológicos

A tabela A3 traz todos os dados dos COCs requeridos pela etapa 2. Já existe um banco de dados interno do software que contém estas informações de 90 compostos incluindo os BTEX.

tabela A 3 - Dados Físico-Químicos e Toxicológicos dos COCs

Parâmetros Físico-químicos
<ul style="list-style-type: none"> • Coeficiente de difusão no ar • Pressão de vapor • Solubilidade na água • Coeficiente de partição em carbono orgânico [Log(Koc)] • Constante de Henry • Taxa de decaimento meia vida • Fator de bioconcentração (específico do local)
Parâmetros Toxicológicos
<ul style="list-style-type: none"> • Classificação da EPA para carcinogênicos • Slope factor oral (Sfo) • Slope factor inalação (Sfi) • Dose referência oral (RfDo) • Dose referência ou concentração inalação (RfDi ou RfC)
Limites Regulamentares
<ul style="list-style-type: none"> • Nível máximo de concentração para água potável (MCL) • Limite máximo de exposição permitido pela OSHA (PEL) ou valor limite "threshold" da ACGIH (TLV) • Critérios toxicológicos para águas superficiais (aplicáveis ao homem) • Critérios ecotoxicológicos para águas superficiais (aplicáveis à proteção da vida aquática)
<p>Notas: OSHA - Occupational Safety & Health Administration, EUA ACGIH - American conference of Governmental Industrial Hygienists MCL - maximum contaminant level PEL - permissible exposure limit TLV - threshold limit value</p>

Tabela traduzida de Connor, 1995b

Os dados de natureza físico-química são importantes para quantificar a partição natural de cada COC em relação ao solo, água e ar e a persistência dos mesmos no ambiente. São usados nos modelos e são fundamentais para os cálculos dos fatores de atenuação natural.

Os parâmetros toxicológicos são usados nos modelos que calculam os SSTL e estão diretamente relacionados ao risco. Em função da incerteza que existe na estimativa desses parâmetros e do grande número de estudos que vem sendo realizados é recomendável checar os valores existentes no banco de dados do programa periodicamente confrontando com estudos mais recentes.

A.2.2 - DEFINIÇÃO DAS VIAS DE EXPOSIÇÃO

Uma via de exposição é considerada completa quando estão presentes fonte, mecanismo de transporte e receptor. Mesmo uma via de exposição incompleta pode vir a se tornar ativa (completa) no futuro e esta possibilidade deve ser analisada em todos casos. A exposição pode se dar de forma direta quando o receptor entra em contato direto com o meio contaminado e indireta quando o contato ocorre em um meio outro que o contaminado. Como na Etapa 2 os POE podem ser localizados fora do região da fonte, serão mais comuns exposições do tipo indireta enquanto as diretas são mais comuns à Etapa 1.

Para tornar possível a modelagem do risco, as vias de exposição são pré-definidos e praticamente ilustram todas as situações frequentes de exposição à contaminação por LUST. Os padrões pré definidos podem ser agrupados de acordo com o meio ao qual o receptor fica exposto estão listados a seguir:

Vias de exposição ao ar:

- 1) solo superficial: inalação de vapor ou ingestão de poeira
- 2) solo subsuperficial: volatilização para ambiente externo
- 3) solo subsuperficial: volatilização para ambiente fechado (interno a construções)
- 4) água subterrânea: volatilização para ambiente externo
- 5) água subterrânea: volatilização para ambiente fechado (interno a construções)

Vias de exposição à água subterrânea

- 6) lixiviação do solo contaminado para água subterrânea: ingestão
- 7) pluma dissolvida ou em fase livre na água subterrânea: ingestão

Vias de exposição ao solo

- 8) solo superficial ou sedimentos: contato dermal ou ingestão

Padrões de exposição à água superficial

- 9) lixiviação do solo para água subterrânea/descarga superficial: recreação de contato / consumo de peixe
- 10) descarga da pluma subterrânea para a água superficial: recreação de contato/ consumo de peixe.

Destes apenas os sete primeiros estão programados no software.

Um padrão é considerado completo na etapa 2 quando apresenta as seguintes características: concentração dos COCs na fonte excede o valor dos RBSL da Etapa 1, o

mecanismo de transporte tem possibilidade de se tornar ativo, o receptor pode entrar em contato com o meio contaminado em função do uso do solo presente ou futuro. Para os padrões completos é avaliado se o risco existente excede os limites aplicáveis. A avaliação do risco pode envolver modelagem previsiva ou medidas diretas das concentrações.

Receptores

Os receptores são classificados de acordo com o uso do solo em cenário residencial ou comercial/industrial, uma vez que estas condições dão uma idéia geral da idade e das atividades por eles desenvolvidas. O tipo padrão (default do programa) de receptor é o residencial (uso irrestrito do solo) e deve ser assim considerado a menos que o uso atual seja industrial/comercial e existam garantias de que assim o permanecerá a longo prazo.

Fatores de exposição

A taxa de exposição é estimada com base em uma série de fatores que são normalizados e aparecem em estudos de toxicologia que são aprimorados constantemente. A tabela A4 traz os valores para os fatores de exposição assim como a estimativa da taxa de exposição retirados das então mais recentes publicações e guias da EPA quando da confecção do software, estes valores são usados para os cálculos da etapa 1 e 2.

Os parâmetros de exposição podem ser relativos a exposição máxima (RME - exposição máxima razoável) ou exposição média (MLE - exposição média mais provável) e são selecionados em função do nível de exigência desejado. Se forem usados os dois valores é possível obter um intervalo de valores de risco entre o médio e o máximo.

A taxa de exposição é calculada pela equação 2.6,

$$(2.6) \quad E = \frac{CR \times EF \times ED}{BW} \times \frac{1}{AT}$$

Em exposições dermais um outro fator, relativo à superfície da pele e taxa de absorção do contaminante deve ser acrescido (ver tabela A). Para exposição crônica o tempo de avaliação é diferenciado para carcinogênicos e tóxicos. Respectivamente 70 anos vezes 365 dias/ano e 365 dias por ano. Os valores apresentados na tabela A podem ser modificados

tabela A4- Fatores de Exposição para Etapas 1 e 2

Padrão de Exposição	Taxa de Contato (CR)	Frequência exposição (EF)	Duração Exp. (ED)	Peso corpo (BW)	Superfície de contato (SA)	Fator de aderência do solo (AF)	Fator de absor. Dermal (DA)	Taxa de Exposição (E)			
								Equação	Valor para carcinog.	Valor para tóxicos	
Uso residencial do solo											
Ingestão de água potável	MLE	1,4 l/dia	350 dias/ano	8 anos	70 Kg	-	-	-	<u>CRxEFxED</u> BWxAT	0,0022 l/Kg-dia	0,019 l/Kg-dia
	RME	2 l/dia	350 dias/ano	30 anos	70 Kg	-	-	-		0,012 l/Kg-dia	0,027 l/Kg-dia
Ingestão de solo e poeira	MLE	25 mg/dia	350 dias/ano	8 anos	70 Kg	-	-	-	<u>CRxEFxED</u> BWxAT	0,039 mg/Kg-dia	0,34 mg/Kg-dia
	RME	100 mg/dia	350 dias/ano	30 anos	70 Kg	-	-	-		0,59 mg/Kg-dia	1,4 mg/Kg-dia
Inalação de voláteis	MLE	Total: 18 m ³ /dia Interior: 12 m ³ /dia	350 dias/ano	8 anos	70 Kg	-	-	-	<u>CRxEFxED</u> BWxAT	0,028 m ³ /Kg-dia	0,25 m ³ /Kg-dia
	RME	Total: 20 m ³ /dia Interior: 15 m ³ /dia	350 dias/ano	30 anos	70 Kg	-	-	-		0,12 m ³ /Kg-dia	0,27 m ³ /Kg-dia
Contato dermal com solo	MLE	-	40 dias/ano	9 anos	70 Kg	5000 cm ²	0,2 mg/cm ² -dia	orgânico: 0,04* metal: 0,001*	<u>EFxEDxSAxAFxD</u> A BWxAT	0,008** mg/Kg-dia	0,063** mg/Kg-dia
	RME	-	350 dias/ano	30 anos	70 Kg	5800 cm ²	1,0 mg/cm ² -dia	orgânico: 0,04* metal: 0,001*		1,4** mg/Kg-dia	3,2** mg/Kg-dia
Uso comercial/industrial do solo											
Ingestão de água potável	MLE	1 l/dia	250 dias/ano	4 anos	70 Kg	-	-	-	<u>CRxEFxED</u> BWxAT	0,00056 l/Kg-dia	0,0098 l/Kg-dia
	RME	1 l/dia	250 dias/ano	25 anos	70 Kg	-	-	-		0,0035 l/Kg-dia	0,0098 l/Kg-dia
Ingestão de solo e poeira	MLE	50 mg/dia	250 dias/ano	4 anos	70 Kg	-	-	-	<u>CRxEFxED</u> BWxAT	0,028 mg/Kg-dia	0,49 mg/Kg-dia
	RME	50 mg/dia	250 dias/ano	25 anos	70 Kg	-	-	-		0,17 mg/Kg-dia	0,49 mg/Kg-dia
Inalação de voláteis	MLE	20 m ³ /dia	250 dias/ano	4 anos	70 Kg	-	-	-	<u>CRxEFxED</u> BWxAT	0,011 m ³ /Kg-dia	0,20 m ³ /Kg-dia
	RME	20 m ³ /dia	250 dias/ano	25 anos	70 Kg	-	-	-		0,070 m ³ /Kg-dia	0,20 m ³ /Kg-dia
Contato dermal com solo	MLE	-	40 dias/ano	4 anos	70 Kg	5000 cm ²	0,2 mg/cm ² -dia	orgânico: 0,04* metal: 0,001*	<u>EFxEDxSAxAFxD</u> A BWxAT	0,0036** mg/Kg-dia	0,063** mg/Kg-dia
	RME	-	250 dias/ano	25 anos	70 Kg	5800 cm ²	1,0 mg/cm ² -dia	orgânico: 0,04* metal: 0,001*		0,81** mg/Kg-dia	2,3** mg/Kg-dia
<ul style="list-style-type: none"> • Fatores de exposição de acordo com EPA (EUA) quando disponíveis • MLE - most likely exposure, taxa de exposição média; RME - reasonable maximum exposure, limite superior (95%) da taxa de exposição • AT - tempo de avaliação: para carcinogênicos = 70 anos x 365 dias/ano; para tóxicos = ED x 365 dias/ano * valores padrão (default do programa) ** cálculos do contato dermal com solos são baseados em valores padrão (default) orgânicos 											

Para o cálculo do risco à poluentes com exposição isolada os limites de risco usados variam entre 10^{-4} a 10^{-6} para carcinogênicos e 0,2 a 1,0 para índice de toxicidade. Para o cálculo de risco cumulativo 10^{-4} para carcinogênicos e 1,0 para tóxicos. Nos POEs podem ser usados outros valores além dos SSTL como parâmetros de potabilidade de água etc...

A.2.3 - FATORES DE ATENUAÇÃO NATURAL - NAF

O transporte do contaminante da fonte até os pontos de exposição está sujeito à atenuação. Os mecanismos de atenuação podem ser de natureza física, química ou biológica. Os mais importantes são a diluição causada por advecção e dispersão, a atenuação causada por adsorção, hidrólise e biodegradação além de outros fenômenos físico químicos. Todos estes mecanismos são agrupados em um único coeficiente denominado NAF ou fator de atenuação natural. Para cada via de exposição é estimado um NAF, a figura 4.2 apresenta o esquema de cálculo para alguns dos NAF.

O fator de atenuação natural NAF é a taxa entre a concentração na fonte e a concentração no POE em condição de equilíbrio,

$$(A 1) \quad NAF = \frac{C_s}{C_{poe}}$$

Os NAF podem ser estimados por dois métodos diferentes, análises empíricas ou modelos de transporte. A escolha entre os dois métodos está diretamente relacionada à idade e às condições de estabilidade da contaminação. É fundamental determinar se as concentrações aumentam, diminuem ao longo do tempo ou se estão em equilíbrio. Essa característica pode ser restritiva à aplicação do método empírico para cálculo do NAF sob pena de superestimativa deste e subestimativa das concentrações. A tabela A5 traz a aplicabilidade de cada um dos métodos em função da evolução das concentrações dos contaminantes no sítio.

tabela A 5 - Métodos de cálculo dos NAF e suas restrições

Evolução das concentrações dos COCs	Método de cálculo dos NAF	
	Empírico	Modelos de transporte
•Zona contaminada em expansão Aumento das concentrações ou da área afetada	---	✓
•Zona contaminada em equilíbrio Concentrações e área constantes	✓	✓
•Zona contaminada diminuindo Concentrações ou área diminuindo	✓	✓
•Condição desconhecida Dados inadequados para definir o comportamento da contaminação com segurança	---	✓

Nota: Zona contaminada é definida como área ou volume do meio contaminado contendo concentrações dos COC excedendo os valores RBSL da etapa 1.

Tabela traduzida de Connor, 1995b.

Indiretamente o tipo de via de exposição também influencia a seleção do método de cálculo do NAF. Cada via de exposição tem um mecanismo de transporte que é responsável pela mobilidade dos contaminantes. O estado de equilíbrio da contaminação pode ser atingido mais rapidamente por algumas vias de exposição. Basta comparar por exemplo a velocidade de transporte do vento que é da ordem de 1 a 10 m/s e a da água subterrânea que fica entre 1 a 100 m/ano (Connor, 1995a).

Método empírico

O método empírico é recomendável aos casos de contaminação que se encontram em equilíbrio a longo tempo ou regressão nos valores das concentrações dos contaminantes. O método usa as medidas das concentrações na fonte, nos POE e em pontos localizados entre estes extremos. As medidas tem que ser efetuadas por método analítico com limites de detecção abaixo dos valores de RBSL da etapa 1. As concentrações medidas são usadas na equação (A1) e através de um método estatístico apropriado (como análise de regressão estatística) é calculado o valor de NAF. Os valores relevantes das concentrações são os localizados em pontos da linha central da migração da contaminação. Pontos tomados em outros locais além da linha central devem ser corrigidos para evitar dispersão no cálculo estatístico e subestimativa das concentrações

Método com modelos de transporte e degradação

Cada um dos efeitos ligados à transferência de meio, diluição e atenuação é estimado e o valor de NAF é o produto desses efeitos.

•Os fatores de transferência de meio medem a variação da concentração do contaminante quando este passa de um meio para outro (solo para água subterrânea por exemplo). Se as condições forem apropriadas os fatores de transferência podem ser medidos diretamente ou calculadas através de equações analíticas conservadoras. Os fatores de volatilização, que são função das características do solo e das propriedades físico-químicas dos COCs orgânicos voláteis, são usados para estimativa da transferência do solo para o ar. Os fatores de lixiviação, função das características dos COCs, das condições do solo e da taxa de infiltração pluvial, são usados na transferência de solo para a água subterrânea. A descarga do aquífero para a água superficial é proveniente de equações hidráulicas padrão.

•Os fatores de transporte lateral estão ligados à efeitos de atenuação e mistura sendo estimados de acordo com modelos de transporte da água subterrânea e dispersão do ar.

•Os fatores de diluição no POE referem-se ao encontro do fluxo contaminado proveniente da fonte com um fluxo, do mesmo meio físico, não contaminado no POE. A diluição que ocorre nestes casos é considerada para efeito de cálculo em uma zona de mistura limitada onde os meios se misturam completamente.

Os modelos citados estão analisados no capítulo 4.

Os valores de NAF estimados são usados para calcular a concentração de contaminantes esperada no ponto de exposição através da equação 2.2 rearranjada

$$(A.1.a) \quad C_{poe} = \frac{C_s}{NAF}$$

O valor de NAF pode também ser usado pra calcular a máxima concentração dos contaminantes na fonte (SSTL) para que no POE o valor de risco não seja excedido

$$(A.1.b) \quad C_s = NAF \times C_{poe}$$

A.2.4 - RISCO BASE

“O risco base representa o risco ao qual um receptor estaria exposto, nas condições atuais do sítio ou antecipando condições futuras, caso nenhuma medida de remediação seja implementada” (Connor, 1995b). O cálculo do risco base é usado quando se trabalha com risco cumulativo a vários COCs ou exposição a múltiplas vias de exposição. Seu cálculo começa com a estimativa da concentração no POE usando a equação (A.1.a) e a avaliação da dose diária

$$(A 2) \quad CDI = C_{poe} \times E$$

$$(A 3) \quad I = C_{poe} \times E$$

onde

CDI - dose diária absorvida para carcinogênicos

E - taxa de exposição específica para a via de exposição e o tipo de COC

I - dose diária absorvida para tóxicos

Para cada constituinte as doses devem ser somadas por cada meio de exposição (ar, água subterrânea...). Um esquema do somatório dos padrões é dado na figura A1 caracterização do risco é dada por:

•Para constituintes individualizados

$$R = CDI \times SF$$

$$(A 4) \quad HQ = \frac{I}{RfD}$$

onde:

R - Risco

HQ - Quociente de risco

SF - slope factor para o COC

RfD - dose referência

•Para múltiplos constituintes

$$(A 5) \quad R_t = \sum R_i$$

$$(A 6) \quad HQ_t = \sum HQ_i$$

onde

R_t - risco total

R_i - risco individual para cada COC

HQ_t - quociente de risco total

Hq_i - quociente de risco para cada COC

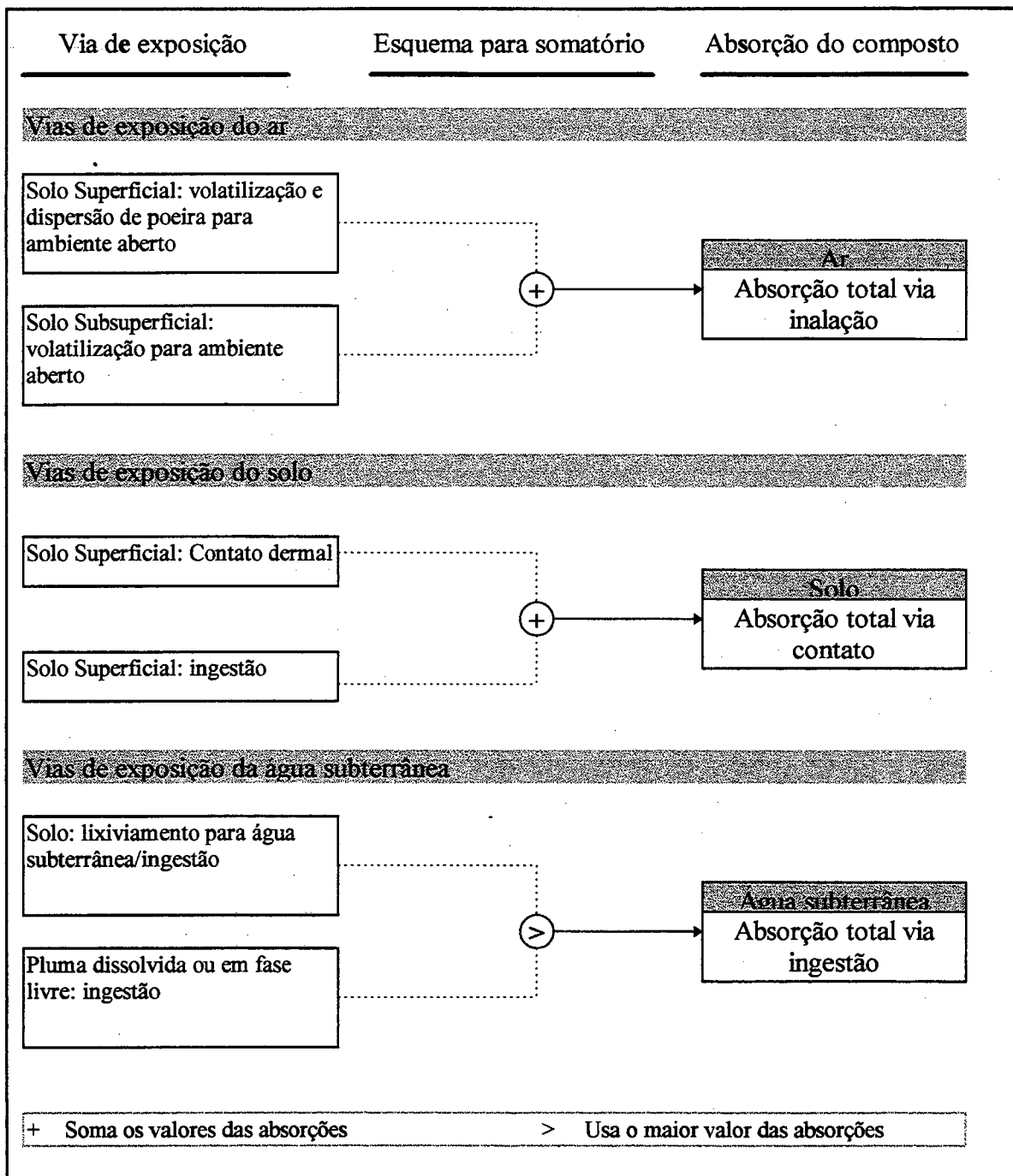
•Risco a múltiplas vias de exposição

O risco a múltiplas vias de exposição só deve ser considerado caso um indivíduo ou grupo de indivíduos esteja realmente localizado em um POE crítico para mais de uma via de exposição, o que não é de ocorrência muito comum (Connor, 1995). Caso esta exposição à múltiplos padrões ocorra é provável que seja necessário modificar alguns dos fatores de

exposição para evitar superestimativa dos efeitos cumulativos. Para os compostos tóxicos, o contato com o composto por vias diferentes pode não causar efeitos aditivos, o mais recomendável neste caso é considerar os mecanismos de ação dos compostos bem como os órgãos específicos afetados por eles.

Os riscos base calculados devem ser comparados com os padrões regulamentares para que seja avaliada a necessidade de remediação.

figura A1 - Interação entre as absorções dos compostos nas vias de exposição



Adaptado de Connor,

A.2.5 - CÁLCULO DOS SSTL

Os SSTL são concentrações limite que quando atingidas na fonte representam extrapolação dos limites de risco nos pontos de exposição. De acordo com o risco admitido no POE os SSTL são calculados e representam as concentrações máximas dos COC na fonte para que o limite de risco no POE seja respeitado. O programa apresenta 3 maneiras diferenciadas para cálculo dos SSTL da Etapa 2.

Opção 1

A opção 1 usa as mesmas equação usadas para o cálculo dos RBSL da Etapa 1, entretanto considera parâmetros específicos do sítio nestes cálculos. O POE é considerado na fonte, assim como na Etapa 1, e os valores de risco são específicos para cada poluente. As concentrações calculadas nesta etapa se destinam a proteger um receptor diretamente exposto ao solo e à água contaminados na região considerada fonte. Pode ser usada para identificar áreas que não requerem mais estudos ou ações.

Opção 2

A opção 2 considera o receptor em um ponto de exposição (POE) distinto da fonte e o risco se refere a constituintes individualizados assim como na opção 1. São usados modelos de transporte dos contaminantes para determinação dos fatores de atenuação natural (NAF) para cada via de exposição.

$$(A 7) \quad SSTL = NAF \times \text{risco}$$

Os SSTL neste caso visam proteger receptores expostos a concentrações crônicas de contaminantes.

Para cada via de exposição e para cada COC os SSTL são calculados pelas equações

$$(A 8) \quad SSTL = NAF \times \frac{TR}{E \times SF} \quad \text{para carcinogênicos}$$

$$(A 9) \quad SSTL = NAF \times \frac{THQ \times RfD}{E} \quad \text{para tóxicos}$$

$$(A 10) \quad SSTL = NAF \times POE \text{ lim de exposição}$$

onde

TR - risco alvo para carcinogênicos e exposição individualizada

E - taxa de exposição para a via de exposição (tabela A4)

SF - slope factor para carcinogênicos

THQ - risco alvo para tóxicos e exposição individualizada

RfD - dose referência para tóxicos

POE lim de exposição - limite de concentração no POE.

A equação (A 10) é usada quando é preciso aplicar outros limites que não os de risco. Os valores de SSTL para cada COC e via de exposição completa são comparados e são selecionados os menores valores que serão usados como parâmetros da remediação.

Opção 3

Na opção 3 os valores de SSTL para constituintes individualizados são ajustados para considerar exposição a múltiplos poluentes. O risco considerado é cumulativo mas o único efeito de interação entre os poluentes é o aditivo (ver item 2.2.1). O receptor é localizado em POEs distantes da fonte. Uma avaliação prévia do risco é conduzida para determinar um “risco base cumulativo” que será usado no lugar dos fatores de risco individualizados das outras opções. O risco base é que vai ser o padrão comparativo para este caso. Nesta opção os SSTL para risco individualizado também são calculados e é escolhido o menor valor entre o cumulativo e o individualizado.

O cálculo dos SSTL para os efeitos cumulativos da exposição aos COCs é feito com as equações

$$(A 11) \quad SSTL = C_s \times \frac{TR_{cumulativo}}{Rtbase}$$

$$(A 12) \quad SSTL = C_s \times \frac{THI}{Hibase}$$

onde

Cs - Concentração do conataminante na fonte

TRcumulativo - Risco alvo para carcinogênicos em exposição múltipla

Rtbase - Risco para carcinogênicos em exposição múltipla por padrão

THI - Risco alvo para tóxicos em exposição múltipla

Hibase - Risco para tóxicos em exposição múltipla por padrão

Para os vários padrões e COCs são selecionados os menores SSTL para efeitos de remediação.

A.2.6 - CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DA ETAPA 2

Após concluídas as análises da Etapa 2 é preciso selecionar uma das alternativas indicadas no passo 6 do diagrama de fluxo da figura 2.4. A seleção de qualquer alternativa deve estar embasada em alguns critérios como a incerteza das análises, os impactos imediatos que a contaminação pode trazer e a viabilidade técnica das alternativas de remediação.

O grau de incerteza envolvido na Etapa 2 é creditado basicamente aos dados com que se trabalhou no processo. Uma avaliação da precisão dos parâmetros do sítio, dos fatores de exposição e dos parâmetros toxicológicos permite reconhecer a tendência destes parâmetros a uma sub ou superestimativa dos riscos. Avaliações deste nível podem se dar de forma qualitativa ou mesmo quantitativa possibilitando conhecer o grau de conservatismo envolvido no processo contribuindo para uma escolha mais sensata da alternativa a seguir.

A presença de pontos de contaminação que possam liberar grandes concentrações de contaminantes em pequeno espaço de tempo e próximos a receptores caracteriza um chamado “ponto quente” da contaminação. Locais que contenham regiões com estas características podem requerer ações imediatas ou remediação provisória como consta do diagrama de fluxo da figura 2.4.

A viabilidade técnica da remediação está ligada a dois fatores principais: a capacidade da tecnologia de atingir os SSTL e seu custo por grau de redução do risco.

A.2.7 - SELEÇÃO DA ALTERNATIVA DE REMEDIAÇÃO E MONITORAMENTO

O fator de redução do contaminante - CRF expressa o grau de remediação necessário para que as concentrações na fonte atinjam os valores admitidos pelo risco. O CRF é obtido pela divisão entre a concentração do COC na fonte e a concentração alvo também na fonte que é preciso atingir para que o risco seja admissível. O CRF maior que 1 indica necessidade de remediação.

A RBCA, em contraste com outros programas de remediação, não objetiva exatamente redução de massa de contaminantes e sim redução de risco. Assim, o programa de remediação pode significar uma ação em qualquer dos três elementos que tornam completa uma via de exposição, ou seja, fonte, mecanismo de transporte ou receptor. Ações de remoção ou tratamento se destinam a tratar a fonte e representam também redução de massa de contaminantes. Medidas de contenção tratam dos mecanismos de transporte através de barreiras físicas que bloqueiam sua migração. E para as alternativas que incluem ação sobre os receptores são usados procedimentos de controle institucional.

Para seleção das alternativas de remediação o primeiro passo é avaliar se a tecnologia tem capacidade para atingir o grau de remediação necessário. A tabela A6 traz uma estimativa do potencial de redução do CRF para cada alternativa de remediação assim como uma estimativa do custo de cada uma delas.

A seleção das alternativas de remediação deve estar embasada na performance de cada uma delas para garantir seu sucesso. Critérios para avaliações desse gênero envolvem:

- Eficiência a longo prazo em termos de magnitude de redução de risco;
- Redução da mobilidade, toxicidade ou volume do contaminante;
- Eficiência a curto prazo, definição dos impactos durante a instalação da tecnologia de remediação assim como o tempo necessário para atingir o objetivo;
- Implementabilidade, disponibilidade dos equipamentos e serviços necessários, possibilidade de construção e monitoramento da obra;
- Custo-eficiência, custos relativos à construção e manutenção..

O último passo do processo do RBCA (ver passo 10 do diagrama de fluxo da figura 2.4) se refere a monitoramento para verificação das metas previstas no processo de avaliação do local através do RBCA. Esse monitoramento é diferente do monitoramento usado como alternativa de remediação. São selecionados pontos e ali coletadas as amostras e devem estar envolvidos todos os meios, ar, água subterrânea e solo. A localização dos pontos, frequência de amostragem e duração do monitoramento devem estar expressas em um programa de monitoramento (Connor, 1995a).

tabela A 6 - Inventário de Algumas Tecnologias de Remediação

Tecnologia de remediação demonstrada	Tipo de contaminante		Custo Unidade	CRF Potencial
	Orgânico	Inorgânico		
Ações de Remoção e Tratamento				
Solos contaminados, resíduos sólidos				
• Escavação / Disposição	✓	✓	\$50-300/ton	Total
• Escavação / Desorção termal	✓		\$100-300/ton	100-10.000X
• Escavação / Biotratamento da fase	✓		\$100-300/ton	10-1000X
• Escavação / Landfarming	✓		< \$ 100/ ton	10-1000X
• Extração de vapor do solo in situ	✓		< \$ 100/ ton	10-1000X
• Bioventing in situ	✓		< \$ 100/ ton	10-1000X
Aquífero contaminado, zona com NAPL				
• Bombeamento e tratamento da água	✓	✓	\$3- 10/1000gal	10-100 X
• Recuperação de produto livre	✓		ES	ES
• Biotratamento in situ	✓		\$3- 10/1000gal	10-100 X
• Retirada da água do aquífero / Ventilação do solo	✓		\$3- 10/1000gal	10-1000 X
Medidas de Contenção				
Solos contaminados, resíduos sólidos				
• Cobertura superficial / Capeamento	✓	✓	\$5-25 / yd ²	(>1000 X)
• Solidificação / Estabilização	✓	✓	< \$ 50 / ton	(>100 X)
• Controle do escoamento superficial	✓	✓	ES	(>1000 X)
• Extração do vapor do solo "in situ"	✓		< \$ 100 / ton	(10-100 X)
• Atenuação natural / Monitoramento	✓	✓	< \$ 10 / ton	(<100 X)
• Mistura do solo in situ / Estabilização	✓	✓	< \$ 50 / ton	(>100 X)
Aquífero contaminado, zona com NAPL				
• Contenção Hidráulica (bombeamento e tratamento)	✓	✓	<\$3/1000 gal	(>1000 X)
• Parede barreira física (bombeamento e tratamento)	✓	✓	<\$3/1000 gal	(>1000 X)
• Barreira de tratamento	✓	✓	<\$3/1000 gal	(>100 X)
• Imobilização química "in situ"	✓	✓	<\$3/1000 gal	(>100 X)
• Atenuação natural / Monitoramento	✓	✓	<\$1/1000 gal	(<1000 X)
Controle institucional				
• Controle do uso da terra	✓	✓	ES	--
• Restrições à exploração do aquífero	✓	✓	ES	--
• Restrições a escavações subsuperficiais	✓	✓	ES	--
• Controle do acesso ao local	✓	✓	ES	--
• Suprimento alternativo de água	✓	✓	ES	--
Notas: ES - específico para o sítio				

Traduzido de Connor, 1995a.

APÊNDICE B

TODOS DADOS REQUERIDOS PELA ETAPA 2 DO RBCA

APÊNDICE B

TODOS DADOS REQUERIDOS PELA ETAPA 2 DO RBCA

Informações sobre as vias de exposição

1. Identificação dos padrões completos e incompletos de exposição
 - Ingestão de água subterrânea diretamente contaminada
 - Ingestão de água contaminada por lixiviação
 - Ingestão direta de solo ou contato dermal
 - Contato com voláteis e particulados provenientes do solo superficial
 - Contato com voláteis provenientes do solo subsuperficial para ambiente aberto
 - Contato com voláteis provenientes do solo subsuperficial para ambiente fechado
 - Contato com voláteis provenientes da água subterrânea para ambiente aberto
 - Contato com voláteis provenientes da água subterrânea para ambiente fechado
- 1.1 Para cada via de exposição é preciso caracterizar
 - dentro e fora da fonte
 - se ocupação é residencial ou comercial e se há presença de trabalhadores no sítio
 - distâncias dos pontos de exposição
2. levantamento do uso da terra no sítio e suas proximidades presentes e futuros
3. definição dos *pontos de exposição* (POE) com suas distâncias à fonte

Fatores de exposição

1. Avaraging time para carcinogênicos (anos)
2. Tempo de avaliação para não carcinogênicos (anos) para cada tipo de receptor
3. Peso médio do corpo (Kg) para cada tipo de receptor
4. Duração da exposição (anos) para cada tipo de receptor
5. Frequência da exposição (dias/ano)
6. Frequência de exposição dermal (dias/ano)
7. Área superficial da pele (cm²)
8. Taxa de ingestão de água (l/dia)
9. Taxa de ingestão de solo (mg/dia)
10. Taxa de inalação para ambientes fechados (m³/dia)
11. Taxa de inalação para ambientes abertos (m³/dia)
12. Fator de aderência do solo à pele
13. Valores alvo de risco

Seleção dos COCs contaminantes importantes (constituents of concern)

1. Lista dos COCs

Se não existir no software:

- 1.2 Nome da substância, CAS número e tipo (PCB, metal, volátil...)
- 1.3 Peso molecular (g/mol)
- 1.4 Solubilidade em água a 20-25 C (mg/l)
- 1.5 Pressão de vapor a 20-25 C (mm Hg)
- 1.6 Constante de Henry 20 C ($\text{atm.m}^3/\text{mol}$ ou $l_{\text{água}}/l_{\text{ar}}$)
- 1.7 pKa ácido , pKb base
- 1.8 Coeficiente de partição carbono orgânico - log de K_{oc} ou log de K_{od} 20-25 C (log l/Kg)
- 1.9 Coeficiente de difusão no ar (cm^2/s)
- 1.10 Coeficiente de difusão na água (cm^2/s)
- 1.11 Grau de importância (classificação da EPA em A, B, C etc.)
- 1.12 Carcinogênico ou apenas tóxico?
- 1.13 Fator de potência para contato oral - Sfo
- 1.14 Fator de potência para inalação - Sfi
- 1.15 Dose referência oral - RfDo
- 1.16 Dose referência para inalação - RfDi ou RfC
- 1.17 Fator de adsorção oral relativa
- 1.18 Fator de adsorção dermal relativa
- 1.19 MCL (mg/l)
- 1.20 PEL (mg/m^3)
- 1.21 Limites de detecção na água subterrânea (mg/l)
- 1.22 Limites de detecção no solo (mg/Kg)

Para aplicar Lei de Raoul

1. Frações molares de cada constituinte na mistura para ajustar o cálculo das pressões e partição

Concentrações representativas dos contaminantes relevantes (COCs) na fonte

1. Concentrações de cada COC:
 - 1.2. água subterrânea
 - 1.3. solo superficial
 - 1.4. solo sub-superficial

Parâmetros do solo

1. Espessura da zona não saturada (pés).
2. Espessura da franja capilar (pés).
3. Profundidade até o lençol freático (pés).
4. Definição da profundidade do solo superficial (surficial).
5. Profundidade da superfície até o topo da região do solo contaminado
6. Profundidade da superfície até a base da região do solo contaminado
7. Área do solo contaminado (pés²)
 - 7.8. total
 - 7.9. construída
10. comprimento do solo afetado paralelo à direção do vento (pés)
11. comprimento do solo afetado paralelo à direção do fluxo do lençol freático (pés)
12. densidade do solo (g/cm³)
13. pH do solo/água subterrânea
14. fração de matéria orgânica no solo da zona não saturada
15. porosidade do solo
16. volume de água contido
 - 14.17. franja capilar
 - 14.18. zona não saturada
 - 14.19. abertura da fundação da construção
20. volume de ar contido
 - 15.21. franja capilar
 - 15.22. zona não saturada
 - 15.23. abertura da fundação da construção

Parâmetros do lençol freático

1. dispersividade longitudinal (pés)
2. dispersividade transversal
3. dispersividade vertical
4. profundidade da zona de mistura do lençol (pés)
5. taxa de infiltração da água (pés/ano)
6. fluxo de Darcy do lençol freático - v (pés/ano)
 - 6.7 condutividade hidráulica saturada - K (cm/s)
 - 6.8 gradiente do lençol freático
 - 6.9 porosidade efetiva no solo do lençol freático
10. velocidade de transporte na água do lençol freático
11. fração de matéria orgânica no aquífero
12. largura da pluma do lençol na fonte (pés)
13. espessura da pluma do lençol na fonte

Parâmetros atmosféricos

1. dispersividade horizontal (m)
2. dispersividade vertical (m)
 - 2.3. distância percorrida desde a fonte até o receptor
4. altura da zona de mistura do ar (m)
5. velocidade do ar ambiente na zona de mistura (m/s)
6. taxa de emissão de particulados por área (g/cm²/s)

Parâmetros construtivos

1. taxa do volume de espaço interno por área de infiltração - L_b (cm)
 - 1.2 residencial
 - 1.3 comercial
4. taxa de renovação do ar no edifício - ER (1/s)
 - 2.5 residencial
 - 2.6 comercial
7. espessura da abertura da fundação - L_{crack} (cm)
8. Fração de área das fraturas na fundação - n ($cm^2_{cracks}/cm^2_{área\ total}$)

Cálculo dos fatores de atenuação natural NAF

1. coeficiente de decaimento de 1ª ordem para cada COC
2. concentração de oxigênio (mg/l)
3. concentração de nitrato (mg/l)
4. concentração de ferro ferroso (mg/l)
5. concentração de sulfato (mg/l)
6. concentração de metano (mg/l)
7. capacidade total de biodegradação (mg/l)