

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

Karina Lopes Joussef

**INFLUÊNCIA DA TAXA DE DOSE POTENCIAL VARIÁVEL
EM ÁREAS CONTAMINADAS NO CÁLCULO DE RISCO À
SAÚDE HUMANA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Joussef, Karina Lopes

Influência da taxa de dose potencial variável em áreas
contaminadas no cálculo de risco à saúde humana / Karina
Lopes Joussef ; orientador, Henry Xavier Corseuil -
Florianópolis, SC, 2013.

109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Gerenciamento de áreas
contaminadas. 3. Avaliação de risco à saúde humana. 4.
Atenuação natural. 5. Variação das concentrações. I.
Corseuil, Henry Xavier. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
III. Título.

Karina Lopes Joussef

**INFLUÊNCIA DA TAXA DE DOSE POTENCIAL VARIÁVEL
EM ÁREAS CONTAMINADAS NO CÁLCULO DE RISCO À
SAÚDE HUMANA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Ambiental” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Florianópolis, 09 de Maio de 2013.

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
Orientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Elizabeth May Pontedeiro, Dr^a.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof^a. Alexandra Rodrigues Finotti, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Dr^a.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao professor Henry Corseuil, pela oportunidade e confiança dadas a mim para a realização deste trabalho, pelos ensinamentos, incentivos e, principalmente, pela paciência em me orientar.

À Cristina Nunes, pela dedicação e dispor do seu tempo nas discussões deste estudo, e pela força em todos os momentos.

Ao Mário do Rosário, pela amizade e conselhos que por vezes foram providenciais.

Aos membros da banca: Dr^a. Elizabeth May Pontedeiro, Dr^a. Alexandra Rodrigues Finotti e Dr^a. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto pela disponibilidade e contribuições na melhoria deste estudo.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado. À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA). E ao CENPES/PETROBRAS pelo financiamento dos estudos de campo.

Aos membros atuais e os que já fizeram parte da família REMAS: colegas do laboratório de análises, bolsistas de mestrado, doutorado e pós-doutorado, pesquisadores e funcionários. Em especial, agradeço a Ana Schneider que, inúmeras vezes, “quebrou o meu galho” no projeto SCBR, sobretudo na fase final deste trabalho.

Aos companheiros de pós-graduação do PPGEA, pela companhia nos estudos, ensinamentos compartilhados e momentos de descontração.

Aos meus queridos amigos de perto e de longe, recentes e de longa data, por todo apoio, carinho e consideração que me proporcionaram ao longo dessa experiência: Adriana Petry, Amanda Buttendorf, Amanda Ferreira, Ana Carol Czapla, Ana Laura Buttendorf, Cássio Schambeck, Denise Miori, Gabriela Corrêa, Jean Tavares, Juliana Müller, Kézia Gavioli, Lorena Bittencourt, Mayara Prá, Suhita Ramos, Tiago Vitor e Wanderli Rogério.

A Deus, por estar sempre ao meu lado e pelas oportunidades de crescimento pessoal e profissional.

E finalmente, aos meus pais e irmão, pessoas mais importantes durante esta minha jornada, por me encorajarem a seguir sempre em frente, acreditarem no que eu podia realizar e pela compreensão nos momentos de ausência familiar.

“Lembre-se de que se você cultiva a paciência, todos os prejuízos e desgostos prováveis da experiência terrena se lhe fará mensageira de bênçãos que você desconhece. Quem te enviou ao trabalho da Terra está observando o teu esforço.”

(Luiz R. Joussef)

RESUMO

No gerenciamento ambiental de áreas contaminadas, a avaliação de risco à saúde humana representa uma importante etapa na caracterização dos potenciais efeitos de substâncias tóxicas sobre a saúde humana. Para a definição da concentração provável com a qual o receptor pode entrar em contato durante a exposição, as metodologias tradicionais de avaliação de risco (i.e., RBCA) assumem que os receptores estão expostos a uma concentração máxima e constante ao longo de toda duração de exposição (25 – 30 anos). Um experimento de campo com liberação controlada de gasolina com etanol, monitorado por um longo período de tempo, foi utilizado como estudo de caso com o objetivo de avaliar a influência da variação das concentrações dos contaminantes na quantificação do risco à saúde humana, desde a sua liberação na água subterrânea até a sua completa atenuação. Os valores de risco à saúde humana de benzeno e de tolueno na área experimental foram calculados a partir da taxa dose potencial variável. Os resultados do experimento de campo mostraram que as máximas concentrações de exposição de benzeno e tolueno estiveram presentes durante um curto período se considerado uma duração de exposição de 25 anos. Observou-se que a abordagem convencional de cálculo de risco apresentou valores de risco com diferenças de duas ordens de grandeza, dependendo do período amostrado, não refletindo a variação temporal das concentrações ocorridas desde o início do experimento até a completa exaustão dos contaminantes. Nestas condições, a disponibilidade de um procedimento complementar de quantificação de risco com foco na taxa de dose potencial variável, em modelos que simulem os mecanismos de transporte e transformação, poderá fornecer valores de risco de acordo com as condições específicas do local, reduzindo as incertezas na quantificação do risco no que se refere à escolha da concentração representativa da área, auxiliando no processo de tomada de decisão na definição de tecnologias mais adequadas para recuperação de áreas impactadas.

Palavras-chave: gerenciamento de áreas contaminadas, avaliação de risco à saúde humana, atenuação natural, variação das concentrações, taxa de dose potencial variável.

ABSTRACT

In the management of sites contaminated, human health risk assessment is an important step on the characterization the potential effects of toxic substances on human health. To define the probable concentration to which the receptor can contact during exposure, traditional methodologies for risk assessment (e.g., RBCA) assume that the receptors are exposed to a maximum and constant concentration throughout the entire exposure duration (25 - 30 years). A field experiment with controlled release of gasoline with ethanol, monitored over a long period of time, was used as a case study in order to evaluate the influence of variation of contaminants concentrations in the quantification of human health risk, from its release in groundwater until its complete attenuation. Human health risk of benzene and toluene in the experimental area were calculated from the variable potential dose rate. The results of the experimental area showed that the maximum exposure concentrations of benzene and toluene were present during a short period when the exposure duration of 25 years was considered. It was observed that the conventional approach of risk calculation presented results with differences of two orders of magnitude, depending on the sampling period, not reflecting the temporal variation of concentrations since the beginning of the experiment until complete attenuation of contaminants. Under these conditions, the availability of a complementary procedure for quantifying risk focusing on the variation of potential dose rate in models that simulate transport and transformation mechanisms may provide risk values according to site-specific conditions, reducing the uncertainties in the quantification of risk with regard to the choice of the representative concentration of the area, assisting in decision-making technologies more suitable technological alternatives to recover impacted areas.

Keywords: management of contaminated sites, human health risk assessment, natural attenuation, variation of concentration, variable potential dose rate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das áreas contaminadas no estado de São Paulo por tipo de atividade.....	12
Figura 2 - Etapas do gerenciamento de áreas contaminadas, segundo CONAMA nº420/2009.....	13
Figura 3 - Fluxograma ilustrativo das etapas da avaliação de risco à saúde humana.....	15
Figura 4 – Ilustração do modelo de multiestágios linearizado para determinação do fator de carcinogenicidade.....	18
Figura 5 - Ilustração de uma curva de dose-resposta para efeitos não carcinogênicos.....	20
Figura 6 - Passos para a realização da avaliação de exposição.....	21
Figura 7 - Exemplo de modelo conceitual de exposição.....	22
Figura 8 - Localização da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM).....	36
Figura 9 - Visualização geral da área da atenuação natural monitorada (A), e detalhe de um poço de monitoramento multinível instalado (B). 37	
Figura 10 - Representação da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM) com sua fonte, poços de monitoramento e direção preferencial do fluxo da água subterrânea (aproximada).....	42
Figura 11 – Esquema do modelo conceitual de exposição da área da atenuação natural monitorada (ANM).....	43
Figura 12- Concentrações de exposição de benzeno (—■—), tolueno (—▲—) e de etanol (-○-) no poço de monitoramento PM4 da área experimental da ANM.....	44
Figura 13 - Taxas de dose potencial variável e doses potenciais totais de benzeno e de tolueno na região da fonte (poço PM4) da área experimental ANM.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas dos BTEX.....	7
Tabela 2 – Classificação para carcinogenicidade segunda USEPA.....	17
Tabela 3 – Resumo das principais características de alguns modelos de apoio à avaliação de risco à saúde humana.....	33
Tabela 4 – Distribuição das coletas de monitoramento da água subterrânea na área experimental da atenuação natural monitorada.....	37
Tabela 5 – Parâmetros de exposição para trabalhadores em uso de solo comercial/industrial para rota de ingestão de água subterrânea.....	43
Tabela 6 - Doses potenciais totais de benzeno e tolueno obtidos a partir dos métodos de taxa de dose potencial variável e taxa de dose potencial constante.....	47
Tabela 7 - Risco carcinogênico de benzeno (R) e risco não carcinogênico de tolueno (HQ) obtidos a partir dos métodos de taxa de dose potencial variável e taxa de dose potencial constante.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACs	Áreas contaminadas
ANM	Atenuação Natural Monitorada
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (sigla do inglês <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno, m- Xileno, p-Xileno
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IRIS	Sistema de Informações Integradas do Risco (sigla do inglês <i>Integrated Risk Information System</i>)
LNAPL	líquido de fase não aquosa menos denso que a água (sigla do inglês <i>light nonaqueous phase liquids</i>)
N.A.	não analisado
N.D.	não detectado
PM	Poço de Monitoramento
QA	Garantia de Qualidade (sigla do inglês <i>Quality Assurance</i>)
QC	Controle de Qualidade (sigla do inglês <i>Quality Control</i>)
RAIS	Sistema de Informação sobre Avaliação de Risco (sigla do inglês <i>Risk Assessment Information System</i>)
RBCA	Ação Corretiva Baseada no Risco (sigla do inglês <i>Risk-Based Corrective Action</i>)
RBSL	Valores de Referência Baseados no Risco (sigla do inglês <i>Risk-Based Screening Levels</i>)
REMAS	Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas
SCBR	Solução Corretiva Baseada no Risco
SSTL	Níveis aceitáveis específicos do local (sigla do inglês <i>Site-Specific Target Levels</i>)
UCL95	limite superior de confiança (95%) da média (sigla do inglês <i>Upper Confidence Limit</i>)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

AT	Tempo médio de exposição
AT_c	Tempo médio de exposição para efeitos carcinogênicos
AT_{nc}	Tempo médio de exposição para efeitos não carcinogênicos
BW	Peso corpóreo
C	Concentração do contaminante na água subterrânea
$C_{POE,t}$	Concentração de exposição no tempo t
$Dpot_{TOTAL}$	Dose potencial total para o tempo total de exposição
EF	Frequência de exposição
ED	Duração de exposição
ED_t	Duração de exposição para a concentração do tempo t
HQ	Risco não carcinogênico ou Quociente de Perigo
HQ_{TOTAL}	Risco não carcinogênico total
I	Dose de ingresso
IR	Taxa de ingestão de água subterrânea
$LOAEL$	Menor nível em que o efeito adverso é observado
MF	Fator de modificação
n	Tempo total de exposição
$NOAEL$	Maior nível de exposição sem efeito adverso observado
R	Risco carcinogênico
R_{TOTAL}	Risco carcinogênico total
RfD	Dose de referência
SF	Fator de carcinogenicidade
$TDpot,t$	Taxa de dose potencial no tempo t
UF	Fator de incerteza

GLOSSÁRIO

Área contaminada sob investigação – área em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação.

Atenuação natural - redução das concentrações e da massa com contaminantes, devido os mecanismos de transporte e transformação.

Avaliação de risco - processo pelo qual são identificados, avaliados e quantificados os riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido;

Avaliação preliminar - avaliação inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação na área.

BTEX – abreviação usada para o grupo de hidrocarbonetos monoaromáticos composto pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno.

Caminho de exposição – curso que o agente químico ou físico percorre da fonte até o indivíduo exposto, considerando o ponto de exposição dentro ou fora da área de estudo.

Composto químico de interesse – composto ou substância química detectada no meio físico, que está relacionada à fonte primária ou secundária de contaminação. Deve possuir perfil toxicológico e físico-químico suficientes para ser utilizado na quantificação do risco à saúde e estabelecimento de metas de remediação.

Concentração de exposição - concentrações dos compostos químicos de interesse que podem estar em contato durante o período de exposição.

Controles de engenharia – Modificações em uma área ou instalação (por exemplo, paredes de contenção, capeamento, tratamento em pontos de consumo de água) para reduzir ou eliminar.

Controles institucionais - a restrição ao uso ou acesso (por exemplo, cercas, ações legais, zoneamento restritivo) à uma área ou instalação para eliminar ou minimizar a exposição potencial ao(s) composto(s) químico(s) de interesse.

Dose potencial - quantidade de um produto químico ingerido, inalado ou aplicado sobre a pele.

Dose-resposta – relação que descreve como a probabilidade e gravidade de efeitos adversos para a saúde (respostas) estão relacionadas com a quantidade e as condições de exposição a um agente (a dose fornecida).

Efeito adverso – efeito biológico que causa mudança na morfologia, fisiologia, crescimento, desenvolvimento ou tempo de vida, os quais resultam em prejuízo da capacidade funcional, ou aumento da susceptibilidade ao efeito prejudicial de outras influências ambientais.

Fase livre - ocorrência de substância ou produto imiscível, em fase separada da água.

Gerenciamento de áreas contaminadas - conjunto de medidas tomadas com o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, à população e ao meio ambiente.

Investigação confirmatória - etapa do processo de identificação de áreas contaminadas que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo ou nas águas subterrâneas, em concentrações acima dos valores de investigação.

Investigação detalhada - etapa do processo de diagnóstico de áreas contaminadas que consiste na aquisição e interpretação de dados em área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso.

Limiar - valor de dose abaixo do qual os efeitos não são observados.

LNAPL - líquido de fase não aquosa menos denso que a água (sigla do inglês *light nonaqueous phase liquids*). Uma vez em contato com a zona

saturada, este tipo de NAPL tende a permanecer na superfície do aquífero como uma fase flutuante imiscível à água.

Modelo conceitual de exposição – constitui-se numa síntese das informações relativas a uma área em estudo, onde se pode visualizar, através de texto explicativo ou ilustração, a localização da contaminação, a sua forma de propagação e a sua relação com os bens a proteger existentes.

Onshore – sistema de produção de petróleo em terra.

Ponto de exposição - localização do ponto de contato entre o receptor e o composto químico.

Rota de ingresso – o mesmo que *Caminho de exposição*.

Receptor – organismo, comunidade, habitat sensível ou ecossistema que esteja exposto, direta ou indiretamente, a um ou mais compostos químicos associados a um evento de contaminação ambiental. No caso do risco toxicológico, o receptor será o indivíduo humano ou comunidade/grupo de indivíduos.

Risco - probabilidade de ocorrência de efeito(s) adverso(s) aos receptores em decorrência da sua exposição aos contaminantes.

Taxa de dose potencial - quantidade do composto químico ingerido, inalado ou absorvido pela pele (dose potencial) por unidade de tempo.

Tecnologias de remediação - projetos que visam a redução definitiva de concentrações dos contaminantes na área fonte e/ou nos locais de exposição até níveis aceitáveis.

Valor de investigação – concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Valores orientadores - concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea.

Via de ingresso – modo como um contaminante entra em contato com organismo: ingestão, inalação e contato dérmico.

Zona não saturada - zona entre a superfície da terra e a franja capilar caracterizada por poros preenchidos predominantemente por ar e em menor quantidade por água. O teor de umidade é inferior ao da saturação e a pressão é inferior à pressão atmosférica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS CONTAMINANTES ...	5
2.2	TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA SUBSUPERFÍCIE	9
2.3	GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS	11
2.4	AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....	13
2.4.1	<i>Coleta e avaliação de dados</i>	15
2.4.2	<i>Avaliação da toxicidade</i>	16
2.4.3	<i>Avaliação da exposição</i>	20
2.4.4	<i>Caracterização do risco</i>	25
2.4.5	<i>Fontes de incertezas na avaliação de risco à saúde humana</i>	27
2.4.6	<i>Interferências da variação das concentrações na quantificação do risco à saúde humana</i>	28
2.5	METODOLOGIA RBCA (RISK-BASED CORRECTIVE ACTION).....	30
2.6	MODELAGEM COMPUTACIONAL NA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	ÁREA DE ESTUDO.....	35
3.2	RISCO TOTAL A PARTIR DA TAXA DE DOSE POTENCIAL	38
3.2.1	<i>Taxa de dose potencial variável</i>	38
3.2.2	<i>Taxa de dose potencial constante</i>	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	MODELO CONCEITUAL DE EXPOSIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL.....	41
4.2	CONCENTRAÇÕES DE EXPOSIÇÃO NA ÁREA EXPERIMENTAL.....	43
4.3	TAXA DE DOSE POTENCIAL E DOSE POTENCIAL TOTAL	45
4.4	RISCO TOTAL.....	47

5	CONCLUSÕES.....	49
6	RECOMENDAÇÕES.....	51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
	APÊNDICE A – TAXAS DE DOSE POTENCIAL VARIÁVEL DE BENZENO E DE TOLUENO E DURAÇÕES DE EXPOSIÇÃO DE CADA CONCENTRAÇÃO NO POÇO DE MONITORAMENTO PM4 DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM).....	61
	ANEXO A – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE BENZENO, TOLUENO E DE ETANOL NO POÇO DE MONITORAMENTO PM4 DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM).....	63
	ANEXO B – ARTIGO ENVIADO À REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO.	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

No processo de gerenciamento ambiental de áreas contaminadas ou de áreas com atividades potencialmente poluidoras, a avaliação de risco à saúde humana representa uma importante etapa na caracterização dos potenciais efeitos de substâncias tóxicas sobre a saúde de indivíduos ou populações (NRC, 1983). Prevista no CONAMA nº 420/2009, a tomada de decisão baseada no risco permite avaliar a necessidade e priorizar as ações corretivas adequadas em função do risco real ou potencial, estabelecendo valores orientadores e metas de remediação específicas para o sítio impactado (USEPA, 1989a; CETESB, 2006).

As referências técnico-científicas mais conhecidas para a avaliação de risco à saúde humana em locais contaminados com produtos químicos e de derivados de petróleo estão reunidas na metodologia RBCA (*Risk-Based Corrective Action*) da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), através dos documentos ASTM E1739-95 (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*) e ASTM E2081-00 (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action*). A metodologia RBCA foi elaborada conforme orientações da USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), sendo composta por uma sequência lógica de procedimentos e decisões, organizada em níveis (*Tiers*). O primeiro nível aponta para a utilização de padrões genéricos estabelecidos pela legislação, seguido pelos níveis mais complexos, com coleta de dados e análise, de acordo com a especificidade do local (ASTM, 2000; 2010). No Brasil, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) instituiu em 2006 o procedimento ACBR (Ação Corretiva Baseada no Risco), tomando como base a metodologia RBCA (CETESB, 2006).

A quantificação do risco depende da caracterização da exposição humana a compostos químicos presentes no meio físico, determinada através das concentrações de exposição das substâncias que oferecem risco à saúde humana nas áreas potencialmente contaminadas. Para a definição da concentração provável com a qual o receptor pode entrar em contato durante a duração de exposição, utiliza-se tanto a concentração média dos valores de concentrações coletados, como o limite superior de confiança (95%) da média (UCL95), ou a concentração máxima para o ponto de exposição de interesse (USEPA, 1989a; 1992a; 2002; CETESB, 2001). Dadas as limitações apresentadas

para o uso de uma concentração média representativa da área impactada, o uso da concentração máxima obtida em um único monitoramento ambiental é comumente utilizado para a quantificação do risco. No entanto, a concentração máxima medida durante a amostragem ambiental nem sempre será conservadora, pois na etapa de investigação detalhada, o monitoramento periódico do meio não é realizado, e logo, não se tem outras medições que confirmem se a concentração máxima escolhida corresponde à máxima concentração que poderia ocorrer na área.

A modelagem matemática é um instrumento de apoio nas avaliações de risco, no qual modelos de transporte e transformação são requeridos para estimar futuras concentrações em pontos de exposição contaminados, não contaminados ou em pontos onde não existem dados de monitoramento (USEPA, 1989a; CETESB, 2001). Entretanto, mesmo quando modelos matemáticos (Bioscreen (NEWELL *et al.*, 1996), RISC 4.0 (SPENCE & WALDEN, 2001), RBCA Tool Kit (CONNOR *et al.*, 2007), SCBR (CORSEUIL *et al.*, 2006; COLONESE, 2010; SCHNEIDER *et al.*, 2012)), que simulam os fenômenos naturais, são utilizados para obter concentrações ao longo do tempo em pontos de exposição de interesse, a escolha de um único valor é mantida para o cálculo do risco (USEPA, 1989a; 1992a). Isso indica que, sejam por dados monitorados ou simulados, as metodologias tradicionais supõem que os receptores estarão expostos a uma concentração constante ao longo de toda a duração de exposição (25 ou 30 anos, dependendo do tipo de receptor e uso do solo).

Nas metodologias de avaliação de risco de materiais radioativos (IAEA 2004a; 2004b) é usual a utilização de modelos de transporte para prognosticar a variação das concentrações dos radionucleotídeos ao longo do tempo no meio ambiente. A partir das concentrações simuladas, pode-se calcular a dose anual e/ou risco anual radiológico como uma função do tempo, e comparar os resultados obtidos temporalmente com os limites estabelecidos pelas legislações (IAEA, 1999; CNEN, 2005; PONTEDEIRO *et al.*, 2007; 2010). Sob a mesma ótica utilizada na análise de risco de rejeitos radioativos, alguns estudos têm aprofundado a influência da temporalidade das concentrações na toxicidade e no risco de substâncias químicas ambientais (BIÉN *et al.*, 2004; CHEN, 2009; BACIOCCHI *et al.*, 2010; ANDRICEVIC *et al.*, 2012).

Este estudo foi motivado pela limitação que as metodologias de avaliação de risco à saúde humana apresentam em utilizar uma única concentração para toda a duração da exposição, sabendo que as

concentrações dos contaminantes podem ter significativas variações ao longo do tempo devido aos mecanismos de transporte e transformação. Este trabalho é baseado nos dados de campo de uma área experimental estudada pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS), localizada na Fazenda Experimental da Ressacada, no sul da cidade de Florianópolis (SC). Os dados aqui utilizados foram obtidos por Fernandes (2002) e pela continuidade do monitoramento realizado pela equipe do laboratório REMAS.

Este estudo faz parte de uma parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina, através do laboratório REMAS, e a PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A.), que desde 2001 desenvolve o modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) para o gerenciamento ambiental de áreas impactadas ou em áreas onde são desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras. Embora este trabalho tenha analisado a influência que a variação temporal das concentrações tem sob a quantificação do risco utilizando dados de campo, os conceitos aqui discutidos servirão de base para a implementação de um método complementar de quantificação de risco a partir de concentrações simuladas no modelo matemático SCBR.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a influência da variação das concentrações dos contaminantes na quantificação do risco à saúde humana, em um experimento de campo controlado de gasolina com etanol, desde a sua liberação na água subterrânea até a sua completa atenuação.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a variação da concentração de exposição ao longo do tempo em uma área real impactada;
- Avaliar a influência da taxa de dose potencial variável no cálculo do risco à saúde humana;
- Quantificar o risco total com base na taxa de dose potencial variável e com taxa de dose potencial constante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS CONTAMINANTES

Em áreas impactadas por hidrocarbonetos de petróleo e derivados, a investigação ambiental é realizada de forma a detectar os contaminantes de maior mobilidade e toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre estes, os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros *orto*, *meta* e *para*-xilenos) compõem um seletivo grupo indicador de potenciais impactos. Além de tóxicos e até carcinogênico, como é o caso do benzeno (USEPA, 1998), são os constituintes da gasolina que possuem maior solubilidade relativa em água (AFCEE, 1998), podendo ser facilmente transportados através do subsolo (ASTM, 2010).

O comportamento de um contaminante no solo, na água e no ar está diretamente ligado às suas propriedades físico-químicas. As características físico-químicas que mais influenciam sobre a mobilidade dos compostos orgânicos são a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor, e os coeficientes de partição entre os meios, como a constante da Lei de Henry, o coeficiente de partição octanol/água e o de carbono orgânico/água (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). A massa molecular está relacionada com a solubilidade e a densidade relativa (relação entre a densidade do composto e a densidade da água). De forma geral, quanto maior a massa molecular, maior será a densidade relativa e menor a solubilidade do composto orgânico em água. A solubilidade é um dos parâmetros mais importantes na distribuição dos contaminantes para a água subterrânea. Uma vez que ela representa a máxima concentração do soluto dissolvido quando em equilíbrio com uma solução aquosa, compostos com solubilidade elevada são rapidamente distribuídos na água subterrânea. Em cenários de derramamentos de gasolina comercial (20 a 25% de etanol), essa propriedade é acentuada pelo efeito da cosolvência, fenômeno atribuído à presença do etanol em aumentar a já relativa solubilidade dos BTEX na água subterrânea (CORSEUIL & FERNANDES, 1999; CORSEUIL *et al.*, 2004). Dos BTEX, o benzeno é o composto significativamente mais solúvel, e por isso, pode ser encontrado em maior quantidade na fase dissolvida. No caso de misturas de produtos químicos (gasolina e biodiesel, por exemplo) a máxima concentração aquosa de um constituinte *i* (solubilidade efetiva) é dada pela Lei de Raoult, como o resultado do produto de sua fração molar na mistura e da solubilidade do composto em água pura. A pressão de vapor corresponde à pressão com

a qual um líquido ou um sólido está em equilíbrio com sua fase vapor, ou seja, quanto maior a pressão de vapor, mais rapidamente ele particionará para a fase de vapor (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). Da mesma maneira que ocorre para a solubilidade de um composto na água pura, a pressão parcial de um constituinte i numa mistura pode ser definida através da Lei de Raoult, como função de sua fração molar na mistura e da pressão de vapor do composto em equilíbrio com sua forma líquida. A constante da lei de Henry mede a tendência que um composto dissolvido tem em particionar para o ar, e é um indicativo de volatilização e solubilidade dos compostos químicos. Altos valores de constante de Henry serão encontrados em composto voláteis e pouco solúveis. O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) corresponde à razão entre a concentração do composto orgânico dissolvido em octanol e sua concentração na água pura, e por isso, quanto maior o valor de K_{ow} , mais hidrofóbico (apolar) é a substância. O coeficiente de partição carbônico orgânico/água (K_{oc}), também conhecido como coeficiente de partição solo/água ou coeficiente de adsorção, expressa a relação entre a quantidade adsorvida de um composto na matéria orgânica pela quantidade do mesmo composto diluída na água. Ambos os coeficientes (K_{ow} e K_{oc}) são indicativos do potencial de um contaminante estar sorvido ao solo, quanto maiores os seus valores, menor o potencial de lixiviação do contaminante do solo para a água (BEDIENT *et al.*, 1994), e logo, menor mobilidade em água. A Tabela 1 expõe algumas propriedades importantes dos compostos BTEX.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos BTEX.

Propriedade	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>p</i> -xileno
Fórmula Estrutural						
Fórmula Molecular	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀			
Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	78,112	92,139	106,165	106,165	106,165	106,165
Solubilidade (mg.L ⁻¹)	1780	515	152	220	160	215
Densidade Relativa	0,8765	0,8669	0,867	0,8802	0,8842	0,8611
Pressão de Vapor (atm)	1,25x10 ⁻¹	3,75x10 ⁻²	1,25x10 ⁻²	1,15x10 ⁻²	1,09x10 ⁻²	1,15x10 ⁻²
Constante da Lei de Henry (adimensional)	2,25x10 ⁻¹	2,74x10 ⁻¹	3,58x10 ⁻¹	2,28x10 ⁻¹	2,95x10 ⁻¹	2,33x10 ⁻¹
Log Kow	2,13	2,69	3,13	3,15	3,2	3,18
Koc (1)	8,12x10 ⁺¹	2,34x10 ⁺⁰²	5,37x10 ⁺⁰²	5,57x10 ⁺⁰²	6,12x10 ⁺⁰²	5,90x10 ⁺⁰²

Fonte: MACKAY *et al.*; 2006; (1) TPHCWG, 1997.

Notas: Valores determinados à 25°C; a solubilidade, constante da Lei de Henry e K_{ow} são valores médios de experimentos realizados sob configurações e condições diversas; o K_{oc} constitui de valores estimados.

Os BTEX são encontrados nos combustíveis, mas também em produtos como inseticidas, borracha sintética, plásticos, nylon, tintas, corantes, resinas e lustra-móveis (ODH, 2009). Nos combustíveis, os monoaromáticos estão presentes em diferentes proporções. Na gasolina comercial brasileira (com 24% de etanol), a porcentagem em massa dos compostos BTEX é: 0,59% de benzeno, 3,28% de tolueno, 1,15 % de etilbenzeno, 1,80% de *o*-xileno e 4,58% de *m,p*-xilenos (FERNANDES, 1997). A partir de uma amostra de óleo diesel comercial, Kaipper (2003) constatou que os hidrocarbonetos monoaromáticos correspondiam a 17,7% em massa, e concentrações (grama do composto por grama de óleo diesel) de 0,002 g.g⁻¹ para o benzeno, 0,018 g.g⁻¹ para o tolueno, 0,024 g.g⁻¹ para o etilbenzeno e 0,037 g.g⁻¹ para os xilenos totais.

O caráter tóxico dos hidrocarbonetos monoaromáticos faz desses contaminantes merecer grande atenção do ponto de vista ambiental. A população humana pode ser exposta a esses contaminantes pelas rotas de inalação de vapores e partículas, contato dérmico e ingestão de solo e/ou água subterrânea. Os sintomas decorrentes da exposição de misturas de compostos químicos, como é o caso da gasolina, são avaliados através da abordagem do efeito individual de cada substância (ODH, 2009; ASTM, 2010). No geral, exposições aos compostos BTEX podem causar efeitos adversos nos seres humanos como dores de cabeça, falta de coordenação, irritação nos olhos, nariz, garganta e na pele, asfixia, até efeitos mais graves como lesões renais, sequelas sobre o sistema nervoso central e leucemia (este último associado aos efeitos tóxicos do benzeno quando exposto a elevadas doses) (USEPA 1998; 2003; 2005; CALEPA 2007; ODH 2009).

Em razão dos riscos que os monoaromáticos podem causar à saúde humana, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) lançou os valores máximos permitidos em água potável para os compostos BTEX: 5 µg.L⁻¹ para o benzeno, 170 µg.L⁻¹ para o tolueno, 200 µg.L⁻¹ para o etilbenzeno e 300 µg.L⁻¹ para os xilenos. No que tange à proteção das águas subterrâneas, a Resolução CONAMA nº 396/2008 apresenta os limites máximos permitidos dos parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, distribuídos de acordo com o uso preponderante do bem a proteger. Para o consumo humano, os valores estabelecidos para os monoaromáticos são idênticos à Portaria do Ministério da Saúde anteriormente citado, com valores menos restritivos conforme se altera o uso a que se destina a água subterrânea.

2.2 TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA SUBSUPERFÍCIE

Quando hidrocarbonetos de petróleo e derivados são liberados no ambiente subsuperficial, os contaminantes podem se apresentar sorvidos nas partículas do solo, volatilizados na fração gasosa do solo ou dissolvidos na água subterrânea. No caso de derramamento de gasolina, compostos imiscíveis de densidade relativamente menor que a água (BTEX, por exemplo) podem se apresentar ainda no subsolo como fase pura LNAPL¹ (*light nonaqueous-phase liquid*). A migração do LNAPL na zona não saturada ocorrerá basicamente pela atuação da força gravitacional, com influência das forças capilares, e propriedades do fluido e do meio poroso, percorrendo caminhos preferenciais e preenchendo espaços intersticiais. Uma vez que o LNAPL alcance a zona saturada, uma poça flutuante de LNAPL será formada na região da franja capilar, e por ação do fluxo contínuo da água subterrânea e precipitação atmosférica, hidrocarbonetos de maior solubilidade em meio aquoso formam uma pluma de contaminantes dissolvidos na água subterrânea (BEDIENT *et al.*, 1994; WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

A variação temporal e espacial dos poluentes na água subterrânea é conduzida pelos processos de dissolução, transporte e transformação. A redução das concentrações e da massa a partir de mecanismo naturais é também conhecida na literatura pelo termo de atenuação natural (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Sob condições favoráveis, a atenuação natural constitui de uma tecnologia de remediação sem a intervenção humana capaz de reduzir, além das concentrações e da massa, a mobilidade e toxicidade dos contaminantes na água subterrânea. Neste caso, a remediação natural pode ser encontrada sob os termos de remediação ou biorremediação intrínseca, remediação passiva, biodegradação natural, etc. (ASTM, 1998).

A dissolução é processo pelo qual o soluto se dispersa na água, formando uma mistura homogênea e monofásica. Em locais impactados por derramamento de gasolina, a dissolução é governada pelas características do aquífero (porosidade efetiva), propriedades físicas do LNAPL (área superficial de contato LNAPL – água subterrânea) e características específicas de cada contaminante (solubilidade efetiva) (WIEDEMEIER *et al.*, 1995). A taxa de dissolução do LNAPL é controlada pela Lei de Raoult, que como explicado no item 2.1, é função

¹ Abreviatura do inglês para *light nonaqueous phase liquids* (líquido de fase não aquosa menos denso que a água (BEDIENT *et al.*, 1999)

da solubilidade do composto puro em água e sua fração molar na mistura. Devido à redução da fração molar dos hidrocarbonetos mais solúveis ao longo do tempo, a taxa de dissolução tende a diminuir.

Os principais mecanismos de transporte dos contaminantes dissolvidos são a advecção, dispersão hidrodinâmica, volatilização e sorção. A advecção é um dos mecanismos mais importantes na migração dos compostos dissolvidos (BEDIENT *et al.*, 1994), no qual o soluto é transportado junto com o fluxo subterrâneo e de acordo com a velocidade intersticial do meio poroso. Este transporte é função das propriedades do aquífero (condutividade hidráulica, porosidade efetiva e gradiente hidráulico) e independente das propriedades do contaminante. A dispersão hidrodinâmica consiste no espalhamento longitudinal e transversal da pluma de compostos dissolvidos como resultado da dispersão mecânica e difusão molecular (DOMENICO & SCHWARTZ, 1998; WIEDEMEIER *et al.*, 1999). A dispersão mecânica, composta pelas dispersões longitudinal (espalhamento paralelo ao fluxo) e transversal (espalhamento perpendicular ao fluxo) é influenciada pela heterogeneidade do meio, provocando as variações na velocidade e no escoamento. Essas variações são decorrentes da variedade no tamanho dos poros, da tortuosidade do caminho do fluxo e da fricção variável dentro de um poro individual (BEDIENT *et al.*, 1994). Já a difusão molecular ocorre devido à existência de gradientes de concentração e causa a movimentação e migração dos compostos de uma área de alta concentração para uma de baixa concentração, resultando em movimentos moleculares de translação, rotação e de vibração do contaminante no meio líquido (SCHNOOR, 1995). A volatilização constitui no transporte do composto na água subterrânea para a zona não saturada em forma de vapor. Este mecanismo pode ser importante em alguns casos porque permite o transporte dos contaminantes para áreas oxigenadas, estimulando a biodegradação (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). A sorção é o processo pelo qual o contaminante dissolvido se fixa aos componentes orgânicos (carbono orgânico) e inorgânicos (minerais de argila) da matriz de um aquífero (efeito hidrofóbico). Deste modo, esse mecanismo é capaz de afetar a migração de compostos na água, já que compostos relativamente hidrofóbicos são sorvidos pelo carbono orgânico ou por minerais de argila, fazendo-os mover mais lentamente que o fluxo subterrâneo (BEDIENT *et al.*, 1994; FETTER, 1994). No caso de hidrocarbonetos de petróleo, a sorção tende a ser controlada pela fração de carbono orgânico. Logo, quanto maior o teor de matéria orgânica, maior será o retardo no deslocamento dos hidrocarbonetos.

Por fim, a biodegradação é o processo pelo qual os compostos orgânicos são transformados em produtos metabólicos. A biodegradação de compostos orgânicos é responsável principalmente pela redução da massa dos contaminantes e da taxa de migração dos mesmos em relação à velocidade média de infiltração das águas subterrâneas (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Para os compostos BTEX, a biodegradação pode acontecer através das reações de oxidação-redução pelos micro-organismos ou pela presença de receptores de elétrons (O_2 , NO_3^- , Fe_3^- , SO_4^{2-} e CO_2). Para tanto, essas transformações dependem de características hidroquímicas, geoquímicas, da população microbiana e das propriedades dos contaminantes (CHAPELLE, 2001). Os BTEX são biodegradáveis em condições aeróbicas e anaeróbicas, dependendo da disponibilidade dos receptores de elétrons na subsuperfície. Na presença de oxigênio, os produtos gerados são dióxido de carbono, água e crescimento da biomassa. Em condições anaeróbicas, os micro-organismos utilizam os receptores anteriormente citados (i.e., NO_3^- , Fe_3^- , SO_4^{2-} e CO_2), e seus subprodutos são o nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico, ferro ferroso e metano, respectivamente (CHAPELLE, 2001).

2.3 GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

O gerenciamento de áreas contaminadas constitui de um conjunto de medidas tomadas com o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, à população e ao meio ambiente (CETESB, 2001a). Segundo o CONAMA nº 420/2009, uma área é declarada contaminada sob investigação como sendo aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (i.e., acima dos valores de investigação).

As primeiras medidas efetivas na gestão do tema no Brasil foram tomadas em 2000 no Estado de São Paulo, em parte motivadas pela ocorrência de acidentes em postos de combustíveis, e com posterior divulgação do *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas* (CETESB, 2001a), e intensificadas com a publicação da Resolução CONAMA nº 273/2000 que instituiu a obrigatoriedade do licenciamento dos sistemas de armazenamento (novos e em operação) de derivados de petróleo e outros combustíveis. Hoje, o gerenciamento de áreas contaminadas (ACs) encontra-se consolidado no país com a publicação da Resolução CONAMA nº 420/2009 que dispõe sobre critérios e

valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e, também, diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Periodicamente, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) divulga uma *Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo*. No último documento disponível (2011) foram registradas 4.131 áreas impactadas, sendo que, na primeira lista divulgada pelo órgão ambiental em 2002, esse número era de 255 registros. Como observado na Figura 1, os postos de combustíveis destacam-se na lista de dezembro de 2011 com 3.217 registros (78% do total), seguidos das atividades industriais com 577 (14%), atividades comerciais com 179 (4%), instalações para destinação de resíduos com 96 (3%) e dos casos de acidentes, agricultura e fonte de contaminação de origem desconhecida com 37 (1%). A contribuição de 78% pelos postos de combustíveis do número total de áreas registradas é resultado do desenvolvimento do programa de licenciamento que se iniciou em 2001, com a publicação da CONAMA nº 273/2000.

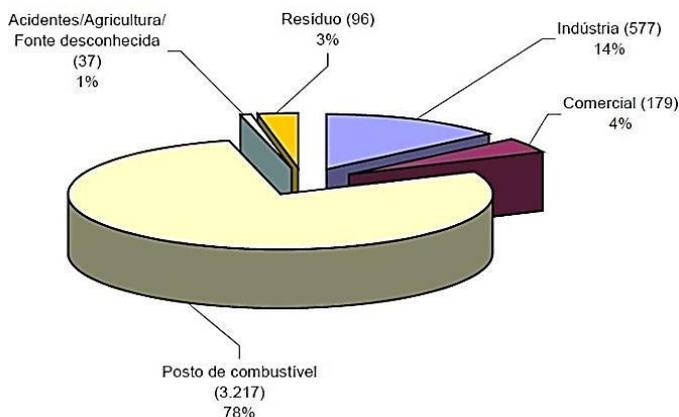


Figura 1 - Distribuição das áreas contaminadas no estado de São Paulo por tipo de atividade.

Fonte: CETESB (2011).

Conduzido por um órgão ambiental federal, estadual, municipal ou até mesmo privado que possua a atribuição de controlar os problemas ambientais na região de interesse, o gerenciamento de ACs é constituído pelas seguintes etapas sequenciais conforme legislação nacional: *identificação, diagnóstico e intervenção* (Figura 2). O técnico

competente deve se responsabilizar pela execução das etapas de identificação e diagnóstico, bem como pela fiscalização da execução da etapa de intervenção, que caberá, normalmente, ao responsável pela contaminação de acordo com o princípio do “poluidor pagador”.

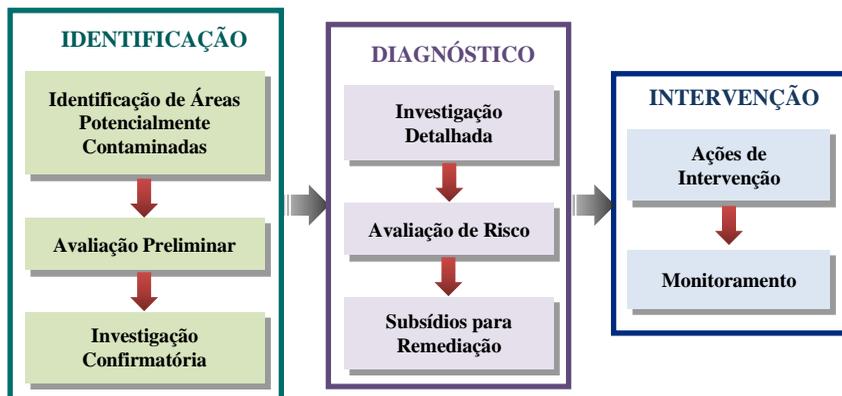


Figura 2 - Etapas do gerenciamento de áreas contaminadas, segundo CONAMA nº420/2009.

Fonte: CONAMA (2009).

2.4 AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

A avaliação de risco tem como objetivo principal a identificação e quantificação dos riscos à saúde humana, decorrentes de uma contaminação (CETESB, 2001a). Prevista no CONAMA nº 420/2009, a necessidade da sua realização dentro de um processo decisório para uma área impactada ou potencialmente perigosa, está associada fundamentalmente aos seguintes aspectos: proteção à saúde humana, estabelecimento de metas de remediação para a condição de uso e ocupação do solo no local e imediações, remediação de áreas contaminadas com base no risco que cada área representa à saúde pública e ao meio ambiente, alocação de recursos (tempo, dinheiro, profissionais) para a remediação da área ou mitigação do risco, e gerenciamento ambiental integrado.

O marco da fundamentação científica e utilização da avaliação de risco a saúde humana foi o relatório apresentado pela Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NAS – *National Academy of Science*) em 1983, que discutiu a aplicação de quatro etapas na avaliação de risco (identificação do perigo, avaliação da dose-resposta, avaliação

da exposição e caracterização do risco) em nível governamental (NRC, 1983). Em 1989, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*) elaborou um documento base para avaliações de risco à saúde humana, o chamado RAGS - Volume 1 (*Risk Assessment Guidance for Superfund - Volume I - Human Health Evaluation Manual - Part A*). Desde então, metodologias de avaliação de risco foram instituídas, a saber, as mais conhecidas: metodologia da USEPA, que busca estimar quantitativamente o risco à saúde humana de uma população exposta às substâncias químicas (USEPA, 1989a); a metodologia da ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) descrita em ATSDR (2005), focada nas perspectivas médica e de saúde pública associadas com a exposição, real ou potencial a agentes perigosos emitidos ao ambiente; e a metodologia RBCA (*Risk-Based Corrective Action*) da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), aplicada quando existe a suposição ou confirmação de hidrocarbonetos derivados de petróleo (ASTM, 2010), ou de substâncias químicas em geral (ASTM, 2000), tal que possa ocasionar algum tipo de efeito adverso à saúde humana e/ou ao meio ambiente.

Atualmente, a avaliação de risco tem sido utilizada no gerenciamento de áreas contaminadas em países como Holanda, EUA, Canadá, Alemanha, Itália, França, Inglaterra, Austrália, sendo que, na Holanda e EUA, a prática é mais consolidada (CASARINI, 1996). No Brasil, a metodologia RBCA foi introduzida no final da década de 90 e utilizada por empresas de diversos setores industriais em vários estados, e aceita pela maioria dos órgãos ambientais (TAKEUCHI, 2008). Entretanto, como eram empregados os valores orientadores para solos e águas subterrâneas do país de origem e não aplicáveis à realidade brasileira, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estabeleceu a primeira lista de valores orientadores específicos para aquele Estado (2001b) e, em 2006, instituiu o procedimento ACBR (Ação Corretiva Baseada no Risco) tomando como base a metodologia RBCA.

A existência do risco está condicionada a presença de três elementos concomitantemente, considerando cenários atuais e futuros: *fonte de contaminação, mecanismo de transporte e receptor* (ASTM, 2010). A intervenção sobre um desses três elementos (remoção ou tratamento da fonte de contaminação, interrupção do transporte dos contaminantes para evitar que a contaminação alcance o receptor, controle das atividades no ponto de exposição, por exemplo), elimina a presença do risco. O processo de avaliação de risco à saúde humana

estabelece a inclusão de quatro etapas: *coleta e avaliação de dados*, *avaliação da toxicidade*, *avaliação da exposição* e *caracterização do risco* (USEPA, 1989a; ASTM, 2000, 2010; CETESB 2001a), conforme ilustrado na Figura 3. Destaca-se que o estudo de avaliação de risco requer experiência substancial e julgamento técnico-científico do profissional responsável para tomar as decisões necessárias e diminuir as incertezas que surgem durante o processo.

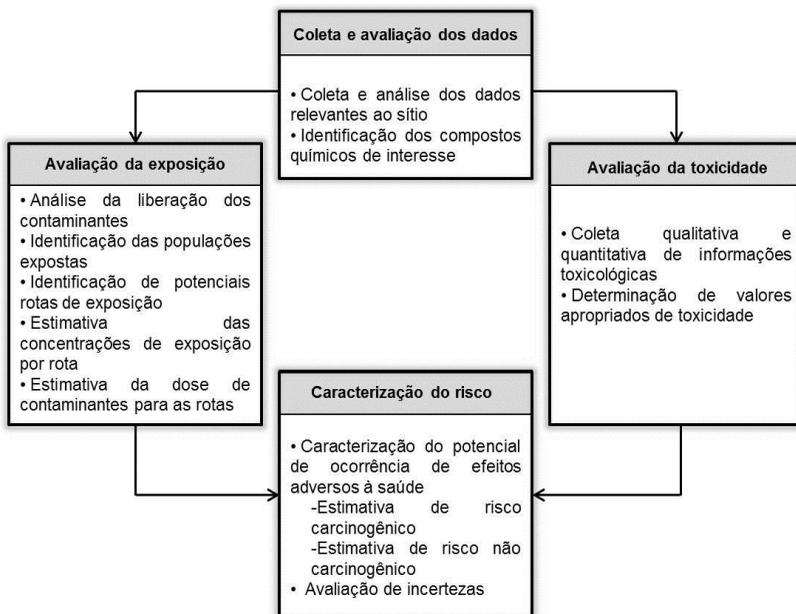


Figura 3 - Fluxograma ilustrativo das etapas da avaliação de risco à saúde humana.

Fonte: Adaptado de USEPA (1989a).

2.4.1 Coleta e avaliação de dados

A etapa de coleta e avaliação de dados começa na avaliação preliminar e se estende até a investigação detalhada, propiciando a aquisição de informações relevantes a fim atualizar o modelo conceitual preliminar da área, iniciado na fase de investigação preliminar. O modelo conceitual é fundamental para determinação dos dados necessários para a avaliação de risco, bem como o estabelecimento da quantidade, distribuição e extensão da investigação. Além disso, outras atividades são previstas nesta fase inicial, como: revisão dos dados e

informações da área, considerações sobre os parâmetros necessários para modelagem, desenvolvimento de estratégias de amostragem, definição das atividades a serem desenvolvidas durante a coleta de dados, entre outros (USEPA, 1989a).

Em geral, os tipos de informações obtidas nesta etapa são: identificação das fontes potenciais de contaminação, tipos e concentrações de contaminantes previamente detectadas na área, meios potencialmente contaminados e potenciais caminhos de exposição, incluindo receptores e pontos de exposição.

2.4.2 Avaliação da toxicidade

O propósito da avaliação da toxicidade é definir a toxicidade específica para cada composto químico de interesse, considerando-se os efeitos adversos à saúde associados à exposição ao contaminante. Para tanto, é necessário avaliar a relação entre a magnitude da exposição, o tipo de efeito adverso e a possibilidade de um composto causar câncer no indivíduo ao longo da exposição (USEPA, 1989a). A avaliação da toxicidade é um processo complexo, uma vez que os efeitos de um dado contaminante dependem da dose ou concentração administrada, tempo de exposição à substância química, além de fatores metabólicos e genéticos do ser vivo atingido (USEPA, 1991; BERGLUND *et al.*, 2001).

Geralmente, esta etapa é conduzida pela *identificação do perigo toxicológico* e *avaliação da dose-resposta*. A identificação do perigo toxicológico é realizada inicialmente para avaliar se existe o potencial de uma substância em causar um incremento na incidência de um determinado tipo de efeito adverso particular (câncer, efeitos teratogênicos), e se o efeito à saúde é provável que ocorra em humanos. A base de informações sobre a caracterização da natureza e a intensidade do efeito são os estudos epidemiológicos, bioensaios em animais e dados de apoio (estudos farmacocinéticos, cultura *in vitro* de células e de micro-organismos, por exemplo), sendo os bioensaios a fonte mais utilizada, pois dados sobre efeitos tóxicos em humanos são insuficientes para a maioria das substâncias químicas (USEPA, 1989a; WHO, 1999).

O processo de avaliação da dose-resposta consiste em caracterizar a relação entre a dose administrada ou recebida de determinada substância e a incidência de efeitos à saúde da população exposta. Abordagens para a quantificação da dose-resposta variam de acordo com o âmbito e objetivo das avaliações, mas para a maioria dos efeitos

tóxicos (neurológicos, comportamentais, imunológicos, carcinogênicos não genotóxicos), considera-se que existe um limiar de efeito, ou seja, um valor de dose abaixo do qual os efeitos não são observados. Para outros tipos de efeitos (não carcinogênicos genotóxicos, mutagênicos), presume-se que exista uma probabilidade de danos para qualquer nível de exposição, logo, um limiar não pode ser estimado (WHO, 1999).

Uma vez que os compostos carcinogênicos não possuem um limiar, a análise toxicológica adotada pela USEPA para este tipo de substância consiste primeiramente em atribuir uma classificação no peso da evidência, e então, um fator de carcinogenicidade é determinado. A partir dos estudos em animais e humanos, é dada ao agente uma classificação de peso de evidências (Tabela 2).

Tabela 2 - Classificação para carcinogenicidade segundo USEPA.

Grupo	Descrição
A	Carcinogênico humano
B1	Provável carcinogênico humano; dados disponíveis para humanos são limitados
B2	Provável carcinogênico humano; dados suficientes para animais, mas inadequados ou inexistentes para humanos
C	Possível carcinogênico humano
D	Não classificado como carcinogênico humano
E	Evidência de não carcinogenicidade humana

Fonte: Adaptado de USEPA (1989a).

Com exceção das substâncias inseridas na classe C, onde é avaliada caso a caso, para os compostos classificados em A, B1 ou B2 a relação dose-resposta é representada pelo fator de carcinogenicidade (*Slope Factor* – SF). Como o risco a baixas doses é de difícil mensuração em bioensaios em animais, modelos matemáticos são usados para extrapolar doses elevadas obtidas experimentalmente em animais para doses mais baixas em seres humanos. Vários modelos foram desenvolvidos para fazer este tipo de extrapolação (*one hit model*, *multi hit model*, *probit model*, *gamma multihit model*), entretanto, a USEPA costuma utilizar o modelo de multiestágios linearizados (*linearized multistage model*), que assume extrapolação linear a partir do limiar de dose zero até o limite superior de confiança da dose mais baixa que causa câncer (Figura 4). Assim, o SF é usualmente, mas nem

sempre, o limite superior de confiança de 95% da inclinação da curva de dose-reposta. Como a curva de dose-resposta é geralmente linear apenas na região de baixa dosagem, a estimativa do fator de carcinogenicidade só é verdadeira para doses baixas em seres humanos (USEPA, 1989a). Embora o órgão ambiental norte-americano utilize o modelo de multiestágios linearizados para determinar o fator de carcinogenicidade, não existe consenso na comunidade científica de que este seja o modelo mais apropriado a ser empregado (CETESB, 2006).

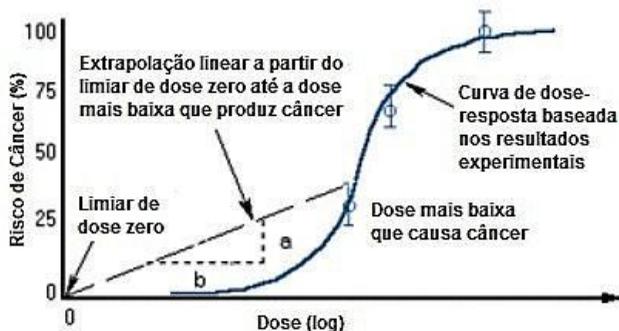


Figura 4 – Ilustração do modelo de multiestágios linearizado para determinação do fator de carcinogenicidade.

Fonte: Adaptado de NLM (2007).

Para substâncias que possuem um limiar (i.e., substâncias não carcinogênicas), a toxicidade é representada por um nível de exposição seguro ao homem. O parâmetro toxicológico para compostos não carcinogênicos mais utilizado nas avaliações de risco é a dose de referência (RfD), definida como uma estimativa (de pelo menos com um grau de incerteza) da quantidade de um produto químico que uma pessoa pode ser exposta durante um tempo (geralmente o tempo de vida) sem sofrer efeitos prejudiciais (USEPA, 1989a), expressa em $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{dia})^{-1}$. Dependendo dos testes administrados e resultados obtidos, a RfD de um composto é determinada para várias vias de ingresso (ingestão, contato dérmico e inalação) e tempos de exposição humana considerados pela USEPA (crônico – entre 7 anos e o tempo de vida; subcrônico – entre 2 semanas e 7 anos; agudo – menores que 2 semanas). No entanto, a exposição do tipo crônica, que representa o tempo de vida de um indivíduo, é frequentemente adotada por fornecer valores de risco não carcinogênicos mais conservadores à saúde do indivíduo.

As doses de referências são estabelecidas com base no nível de exposição máximo em que nenhum efeito adverso é observado (*No Observed Adverse Effect Level* – NOAEL), e fatores de incerteza (UF) e de modificação (MF), como indicado na Equação 1. Quando um NOAEL não está disponível para o cálculo da RfD, o menor nível em que o efeito é observado (*Lowest Observed Adverse Effect Level* – LOAEL) em curvas de dose-resposta pode ser aplicado (Figura 5). Os fatores de incerteza (de base 10) são frequentemente aplicados devido às incertezas e variabilidades dos dados experimentais. Os tipos de extrapolações tentam ajustar: doses elevadas em animais para doses baixas em humanos, variabilidade humana para proteger subpopulações (crianças, idosos), uso do LOAEL quando NOAEL não está disponível, NOAEL derivado de estudos em animais abaixo da exposição crônica para definição da RfD crônica. Além dos fatores de incerteza, um fator de modificação entre 0,1 e 10 é aplicado de modo a refletir o julgamento científico do profissional com base na confiabilidade ou qualidade dos dados. Se um estudo for julgado particularmente bom, um MF menor do que 1 pode ser utilizado, do contrário, um fator de modificação maior que 1 pode ser incorporado para compensar a incerteza associada a qualidade das informações (USEPA, 1989a).

$$RfD = \frac{NOAEL \text{ ou } LOAEL}{UF_1 \times UF_2 \times UF_n \times MF} \quad (1)$$

onde *RfD* é a dose de referência ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$), *NOAEL* é o maior nível de exposição sem efeito adverso observado ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$), *LOAEL* é o menor nível em que o efeito adverso é observado ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$), *UF* é o fator de incerteza [adimensional], *MF* é o fator de modificação [adimensional].

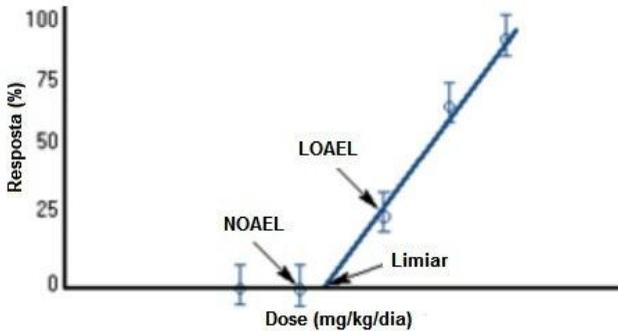


Figura 5 - Ilustração de uma curva de dose-resposta para efeitos não carcinogênicos.

Fonte: Adaptado de NLM (2007).

As informações sobre os fatores de carcinogenicidade e doses de referência empregadas nas avaliações de risco estão disponíveis em diversas fontes internacionais. A base de dados mais utilizada é o IRIS (*Integrated Risk Information System - EPA*), pelo fato de ser periodicamente atualizada. Na ausência de informações no IRIS, outras fontes como o RAIS (*Risk Assessment Information System*) do Departamento de Energia dos Estados Unidos (*U.S. Department of Energy*), a PPRTV (*Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values - EPA*), MRLS (*Minimal Risk Levels - ATSDR*), Cal/EPA (*California Environmental Protection Agency - EPA*), HEAST (*Health Effects Assessment Summary Tables - EPA*) são consultadas. Cabe salientar que no Brasil ainda não existe uma fonte de informações toxicológicas direcionadas à avaliação de risco à saúde humana, e por isso as referências internacionais são comumente utilizadas.

2.4.3 Avaliação da exposição

A exposição de uma pessoa a um contaminante no ambiente é definida como o contato entre uma fronteira do organismo humano a uma concentração específica durante um período de tempo (LIOY, 1990). O objetivo da avaliação da exposição é definir o tipo e a magnitude da exposição humana aos compostos químicos de interesse que estão presentes ou migrando no meio, a fim de quantificar a dose de ingresso (USEPA, 1989a). Vários fatores devem ser determinados nesta etapa, sendo os principais: concentração de exposição para cada via específica (ingestão, contato e/ou inalação), taxa de contato com o meio

físico, frequência, duração de exposição, peso corpóreo da população exposta e período de exposição. Esta etapa é dividida em três passos distintos: *caracterização da exposição*, *identificação dos caminhos de exposição* e *quantificação da exposição* (Figura 6).

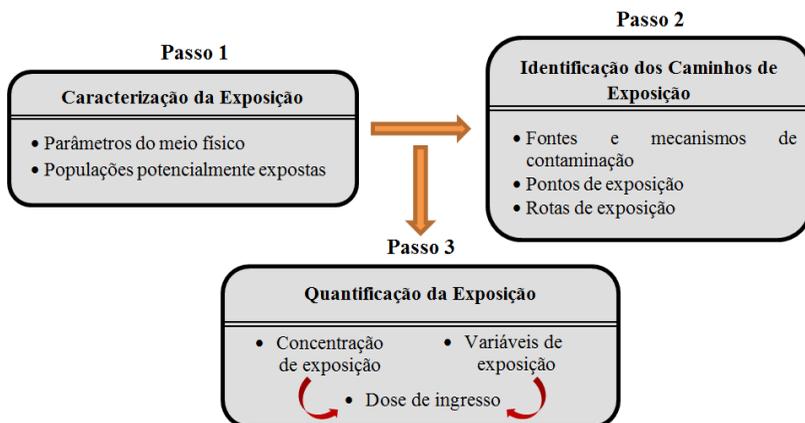


Figura 6 - Passos para a realização da avaliação de exposição.
Fonte: Adaptado de USEPA (1989a).

2.4.3.1 Caracterização da exposição

A caracterização da exposição é realizada em função das características físicas do meio e da população local e imediações. As informações mais relevantes do meio físico são: clima, meteorologia, vegetação, hidrogeologia, presença e localização de águas superficiais. As populações potencialmente expostas (dentro e fora da área de estudo) são definidas e descritas de acordo com suas características perante a exposição, como: localização relativa no meio (interna ou vizinhança), tipos de atividades desenvolvidas pelos receptores, uso do solo (residencial, comercial, etc.) atual e futuro e presença de subgrupos sensíveis (crianças, idosos, mulheres grávidas).

2.4.3.2 Identificação dos caminhos de exposição

Após identificar os receptores potenciais, são definidos todos os caminhos pelos quais cada população identificada pode ser exposta. Um caminho de exposição (rota de ingresso) descreve o curso que o agente químico ou físico percorre da fonte até o indivíduo, considerando o ponto de exposição dentro ou fora da área de estudo (USEPA, 1989a). É

considerado completo um caminho de exposição quando são identificados os seguintes itens: uma fonte ou liberação química de uma fonte, um ponto de exposição para o contato ocorrer, um mecanismo de transporte (lixiviação através do solo, transporte na zona saturada, etc) e uma rota de ingresso (ingestão de água subterrânea, por exemplo). A ausência de qualquer um desses elementos torna o caminho incompleto, não sendo possível caracterizar risco à saúde humana.

Com base nas informações levantadas na avaliação de exposição é possível atualizar o modelo conceitual que servirá de base para a quantificação do risco e definição de projetos de remediação. Dessa forma, o levantamento adequado das informações a respeito do sítio é primordial para que o modelo conceitual reflita o mais próximo possível do cenário real de exposição. A Figura 7 exemplifica um modelo conceitual de exposição com visão global da área com base nas informações disponíveis, dentre elas: fonte contaminação, meio contaminados, mecanismos de transporte, vias de ingresso e receptores.

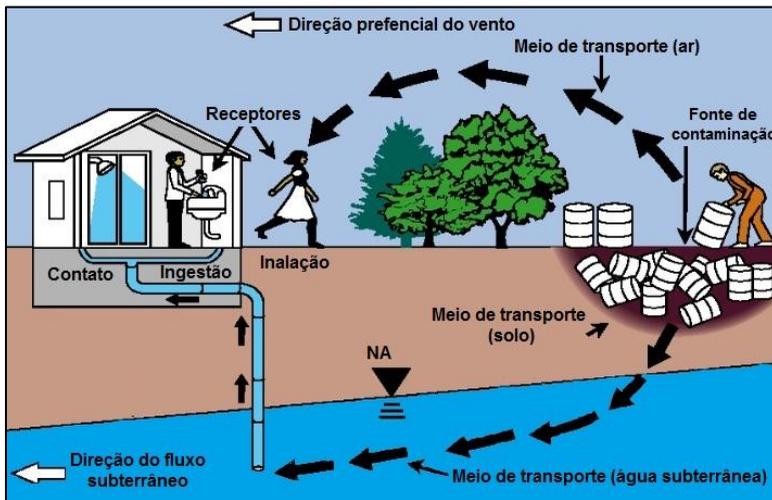


Figura 7 - Exemplo de modelo conceitual de exposição.

Fonte: Adaptado de DEC (2009).

2.4.3.3 Quantificação da exposição

Na quantificação da exposição são quantificadas a magnitude, a frequência e a duração da exposição, para cada caminho de exposição identificado no item anterior (item 2.4.3.2) A quantificação da exposição

pode ser dividida em dois estágios: *estimativa das concentrações de exposição e cálculo da dose de ingresso* (USEPA, 1989a).

2.4.3.3.1 *Estimativa das concentrações de exposição*

As concentrações de exposição são concentrações dos compostos químicos de interesse que podem estar em contato durante o período de exposição (USEPA, 1989a). As concentrações podem ser estimadas usando somente dados monitorados ou associados a resultados de modelos matemáticos de transporte e transformação de contaminantes. Na maioria das avaliações, alguma combinação desse tipo pode ser requerida. O uso de concentrações medidas é normalmente aplicado quando envolve contato direto com o meio contaminado (solo contaminado, ingestão de água contaminada, etc.) ou em casos em que o monitoramento ocorreu no ponto de exposição, como por exemplo, monitoramento no poço cacimba de água para consumo humano (USEPA, 1989a). A modelagem matemática pode ser utilizada para estimar futuras concentrações em pontos de exposição contaminados, não contaminados ou em pontos onde não existem dados de monitoramento (USEPA, 1989a; CETESB, 2001). Como descrito no item 2.3, a concentração de um contaminante em uma área impactada só é selecionada para a avaliação de risco se estiver acima do seu valor de investigação conforme legislação vigente.

O termo “concentração” na equação da dose de ingresso (item a seguir) representa a concentração média dos valores das concentrações coletadas, podendo ser usado o limite superior de confiança de 95% (*Upper Confidence Limit* – UCL95) da média (USEPA, 1992a; 2002). O método de cálculo para as concentrações médias está vinculado ao tipo de distribuição dos dados existentes. Na análise estatística, seria necessário um conjunto mínimo de dados (20 a 30 amostras) para proporcionar estimativas consistentes em relação ao tipo de distribuição amostral (paramétrica ou não paramétrica), ao método de cálculo para a média e ao valor da UCL95. (USEPA, 1992a; 2002). Em razão das limitações apresentadas na definição de uma concentração média da área contaminada, tanto em função do número de amostras como das incertezas relacionadas ao cálculo da concentração média representativa, a concentração máxima da área, obtida em um único monitoramento ambiental, é comumente utilizada para a quantificação do risco (USEPA, 1989a; 1992a; 2002; CETESB, 2001a). No entanto, como já mencionado, a concentração máxima medida durante a amostragem ambiental nem sempre refletirá um cenário de máxima exposição

(conservador) devido à ausência de monitoramentos periódicos na etapa de investigação detalhada, o que não permite saber se a concentração máxima escolhida corresponde à máxima concentração que poderia ocorrer no local de estudo.

2.4.3.3.2 *Cálculo da dose de ingresso*

Após entrada do contaminante no organismo humano, a substância passa a ser descrita em termos de dose. O modelo de quantificação de risco assume uma relação linear entre a dose de contaminantes e o risco à saúde do indivíduo. Dentro do contexto da saúde ambiental, existem vários tipos de dose (USEPA, 1992b; WHO, 1999):

- a) Dose potencial: quantidade de um produto químico ingerido, inalado ou aplicado sobre a pele (análoga à dose administrada em experimentos de dose-resposta);
- b) Dose aplicada: quantidade de uma substância que está disponível para a absorção em uma barreira do organismo (pele, pulmão, trato gastrointestinal);
- c) Dose interna: quantidade de uma substância química que tenha sido absorvida e está disponível para interação com receptores biologicamente significantes;
- d) Dose disponível: pequena parte da dose interna no qual é transportada para um órgão específico, tecido ou fluido de interesse;
- e) Dose biologicamente efetiva: quantidade que efetivamente alcança as células, membranas ou outros locais e que produz uma ação tóxica ou um efeito adverso.

Os estudos de avaliação de risco consideram a relação de dose-resposta com base na dose potencial, uma vez que as informações sobre a farmacocinética da dose disponível ou da dose biologicamente efetiva não estão disponíveis para a maioria dos produtos (USEPA, 1992b). Deste modo, o cálculo do risco assume-se que toda dose potencial é 100% absorvida ou adsorvida (LLOYD, 1990; NRC, 1990), ou seja, admiti que a dose potencial é 100% biodisponível.

As doses são frequentemente apresentadas como taxas de dose potencial ($\text{mg}\cdot\text{ano}^{-1}$), ou a quantidade do composto químico ingerida, inalada ou absorvida pela pele (dose potencial) por unidade de tempo (USEPA, 1992b; WHO, 1999). As taxas de dose potencial são

geralmente expressas como uma dose média diária por unidade de peso corpóreo ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$), denominada dose de ingresso (USEPA, 1989a). A Equação 2 exemplifica a dose de ingresso para a rota de ingestão de água subterrânea (USEPA, 1989a; CETESB 2001a).

O cálculo da dose de ingresso é baseado no critério conservador da Exposição Máxima Razoável (EMR), que é a máxima exposição razoavelmente esperada de ocorrer em um local para cenários de uso atual e futuro considerando um ou vários caminhos de exposição (USEPA, 1989a; ASTM, 2000; 2010). Para tal, são utilizados valores máximos para as variáveis que descrevem a população exposta e período de exposição, e valor médio para a concentração do local (USEPA, 1989a).

$$I = \frac{C \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (2)$$

onde I é a dose de ingresso ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$); C é a concentração do contaminante na água subterrânea (mg.L^{-1}); IR é a taxa de ingestão de água subterrânea (L.dia^{-1}); EF é a frequência de exposição (dias.ano^{-1}); ED é a duração de exposição (ano); BW é o peso corpóreo (kg); AT é o tempo médio de exposição (dias).

2.4.4 Caracterização do risco

A caracterização do risco constitui de uma análise integrada de todas as informações obtidas na avaliação da exposição e toxicidade dos compostos, com a finalidade de quantificar o risco. Os resultados obtidos nesta etapa serão utilizados na gestão do risco quando as partes envolvidas deverão decidir a respeito das fases posteriores a serem cumpridas, visando a eliminação ou minimização do risco à saúde humana (CETESB, 2001a).

Como a caracterização do risco consiste em determinar o potencial de ocorrência dos efeitos adversos, a análise é feita para substâncias químicas carcinogênicas e não carcinogênicas. Para compostos carcinogênicos, o risco (R) para um dado composto químico de interesse é estimado a partir do fator de carcinogenicidade (SF) como a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer durante o seu tempo de vida (Equação 3), mesmo que a exposição ocorra em um período menor (USEPA, 1989a). Geralmente, o risco para efeitos carcinogênicos compreende a faixa entre 10^{-4} e 10^{-6} . Neste estudo, o nível tolerável de risco carcinogênico adotado foi de 10^{-5} (CETESB,

2006, 2007; CONAMA, 2009; ASTM, 2010), o qual representa a probabilidade de 1 (um) indivíduo em 100.000 adquirir câncer pela rota de exposição assumida. O potencial de efeitos não carcinogênicos é avaliado pela comparação entre a dose de ingresso (I) e a dose de referência (RfD) para um período de exposição similar (Equação 4), representada pelo quociente de perigo (HQ). O HQ assume que existe um nível de exposição (RfD) abaixo do qual provavelmente não ocorrem efeitos deletérios à saúde de indivíduos ou populações quando expostos a uma concentração de uma substância química. Se a dose de ingresso para um cenário de exposição exceder a dose de referência (RfD), ou seja, a relação for maior que 1, então existe um perigo de ocorrência de efeitos não carcinogênicos adversos à saúde (USEPA, 1989a).

$$R = I \cdot SF \quad (3)$$

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

onde R é o risco carcinogênico (adimensional); I é a dose de ingresso ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$); SF é o fator de carcinogenicidade ($\text{mg}^{-1}.\text{kg.dia}$); HQ é o quociente de perigo (adimensional); RfD é a dose de referência ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$).

A quantificação do risco (carcinogênico e não carcinogênico) é ainda possível quando a exposição acontece para múltiplos compostos e múltiplos caminhos de exposição. Neste caso, o risco total (carcinogênico e não carcinogênico) da área é a somatória do risco para cada composto, dentro de cada caminho de exposição e para todos os meios afetados no mesmo cenário de exposição (USEPA, 1989a; CETESB, 2001a). No entanto, neste trabalho o risco foi avaliado considerando uma única rota de exposição e único composto para cada natureza tóxica.

Após o cálculo dos valores de risco, estes são então comparados com os níveis toleráveis adotados. Se o risco for aceitável (i.e., abaixo do permitido), inicia-se um programa de monitoramento da área impactada com análises químicas periódicas dos meios contaminados e encerramento do caso. Para cenários em que o risco não é aceitável, devem ser adotadas ações de remediação, controles institucionais ou de engenharias a fim de eliminar ou reduzir o risco a níveis aceitáveis, com base na relação custo-benefício (CETESB, 2006; CONAMA, 2009).

2.4.5 Fontes de incertezas na avaliação de risco à saúde humana

As incertezas fazem parte de todas as etapas do projeto de avaliação de risco, independente da metodologia adotada, e estão relacionadas principalmente à insuficiência de dados e informações inadequadas do local, da população exposta e dos contaminantes, e às adequações e suposições nos modelos utilizados para representar as condições do local (USEPA, 1989a; CETESB, 2001a). Por esta razão que a identificação e, se possível, a quantificação das incertezas não deprecia o valor da avaliação de risco, mas contribuem para a consolidação do estudo.

A caracterização inicial da área envolve muitas incertezas que podem influenciar no resultado final, tais como: dados insuficientes de amostragens dos meios impactados, variações dos parâmetros do meio físico e dos mecanismos de transporte e transformação, a seleção e as características físico-químicas dos compostos de interesse. Nos casos em que modelos de fluxo e transporte são utilizados, Freeze et al. (1990) fazem uma divisão entre as incertezas geológicas (condições de contorno do fluxo e delimitação da fonte e da pluma de contaminação) e hidrogeológicas (condutividade hidráulica, porosidade, fator de retardo e taxa de decaimento). Ainda sobre a modelagem, deve-se avaliar o potencial das variáveis sensíveis sobre as estimativas de risco, indicando em quanto os resultados podem ser sub ou superestimados (USEPA, 1989a). A quantificação das incertezas pode ser realizada por meio de testes de sensibilidade, quando os dados de entrada são variados para indicar a magnitude da incerteza que pode estar associada à modelagem, ou pela calibração, em que o refinamento do modelo é avaliado através da comparação dos dados medidos e simulados influenciados pelas condições de contorno e as propriedades do meio.

Outra fonte de incerteza diz respeito à adoção dos parâmetros de exposição que caracterizam os receptores, devido à variabilidade entre os indivíduos ou mesmo pela falta de informações, a exemplo: o peso corpóreo e o tempo de vida, frequência e duração de exposição, taxas de ingestão, caminhos de exposição para cenário atual e futuro.

As incertezas sobre a toxicidade dos contaminantes e seus efeitos estão relacionadas com alguns componentes já mencionados no item 2.4.2, como as extrapolações a partir dos estudos com animais para estimar os efeitos em humanos, a qualidade e confiabilidade dos dados quando disponíveis, a falta de conhecimento sobre os efeitos de algumas substâncias. Ocorre muitas vezes que na ausência de informações toxicológicas, não é possível quantificar o risco para determinada

substância presente no meio ambiente. Para cada contaminante não incluído na avaliação quantitativa, os possíveis efeitos sobre a saúde humana e consequências da sua exclusão na estimativa do risco devem ser relatados. Em ocasiões de exposição à múltiplos compostos, onde os riscos são somados, há incertezas na caracterização do risco, pois a suposição conservadora da aditividade da dose ignora os possíveis sinergismos ou antagonismos entre os produtos (USEPA, 1989a).

2.4.6 Interferências da variação das concentrações na quantificação do risco à saúde humana

A necessidade em se reduzir as incertezas nas estimativas de risco e o uso difundido da modelagem matemática nas avaliações de risco têm motivado o surgimento de novos estudos. A seguir, serão expostos de forma resumida, alguns trabalhos encontrados na literatura com enfoque na interferência da variação das concentrações sobre a toxicidade e o risco. Maiores detalhes podem ser conferidos nos trabalhos citados.

No trabalho de Chen (2009), o autor aplica um modelo de escoamento superficial de pesticidas (PeLM – *Pesticide Losses Model*) para analisar os efeitos que as concentrações de atrazina, que atingem um rio e posteriormente são simuladas no corpo hídrico, podem causar no risco à saúde humana. Através da expressão geral de cálculo de risco não carcinogênico (Equação 4) e das doses de referências aguda e crônica do contaminante, o autor obteve a variação do risco ao longo do tempo para ambos os tempos de exposição (agudo e crônico), utilizando uma duração de exposição de 30 anos em cada tempo calculado. Exceto nas estações chuvosas, em que as concentrações do contaminante no rio foram relativamente altas, a comparação entre os resultados obtidos e os padrões americano e canadense adotados revelou que os valores de risco diminuiriam com o tempo a um nível seguro de exposição.

Em outro estudo, a diluição da pluma de contaminantes na água subterrânea é introduzida com uma medida probabilística, a fração de massa esperada, para demonstrar a importância de se estimar a real duração de exposição de cada concentração. Andricevic et al. (2012) utilizam de um caso de ingestão de água subterrânea contaminada com uma substância genérica não cancerígena para identificar a distribuição da dose em função da variação da concentração, em pontos distantes da fonte de contaminação. Os resultados indicaram a importância de se estimar a probabilidade de uma massa de concentração em locais de interesse juntamente com a sua duração da exposição, visto que cada concentração tem uma duração de exposição diferente e que influencia

na quantificação do risco. A duração da exposição para o composto não carcinogênico foi revelada ser um parâmetro importante para a quantificação do risco no trabalho em questão.

Além do aspecto temporal, a variação espacial do risco também tem sido objeto de estudo. No trabalho de Bién et al. (2004), os autores combinaram os domínios temporal e espacial em um modelo matemático (HIRET - *Health Index/Risk Evaluation Tool*) e que serviu de extensão ao sistema SIG (Sistema de Informações Geográficas). O modelo desenvolvido permitiu o software ArcGis gerar mapas temporais e espaciais de risco à saúde humana em função da variação das concentrações de benzeno ao longo do tempo, e das mudanças no tipo de uso de solo em cenários futuros (industrial para residencial). O cálculo da distribuição espacial do risco foi realizado através de um método de interpolação das concentrações do contaminante, que por sua vez, foram simuladas em um modelo de transporte e transformação.

Embora os estudos mencionados tenham apresentado métodos distintos em suas avaliações, em comum estes trabalhos demonstraram como o risco foi variável ao longo do tempo em função da variação das concentrações dos poluentes, ou seja, uma análise da exposição total não foi realizada. O risco total advindo do comportamento temporal das concentrações para uma duração de exposição de interesse pode ser conferido no estudo de Baciocchi et al. (2012). Nesta obra, dois modelos que consideram o esgotamento da fonte foram apresentados. No primeiro, o cálculo do risco para o composto benzeno assumiu concentração constante até o completo esgotamento da fonte, tempo este representado pela duração de exposição efetiva. A duração de exposição efetiva foi estimada para diferentes tipos de solo (solo argiloso, franco-arenoso e arenoso) como função das características hidrogeológicas, físico-químicas do contaminante e dimensão da fonte de contaminação. No segundo modelo, a quantificação do risco, para os diferentes tipos de solo, considerou a variação das concentrações do contaminante obtida no software RBCA Tool Kit. Para cada intervalo de tempo i , a concentração de exposição foi definida como sendo a média das concentrações simuladas no referido tempo e do seu anterior, e a duração de exposição de cada concentração como o próprio intervalo de tempo i . Dessa forma, o risco total foi calculado como sendo a soma dos valores de risco associados a cada intervalo de exposição. Comparando os resultados obtidos nos dois modelos com a metodologia RBCA, a metodologia tradicional se mostrou mais conservadora nos três tipos de solo analisados, sendo a diferença mais expressiva em solos arenosos, com duas ordens de grandeza maior.

2.5 METODOLOGIA RBCA (RISK-BASED CORRECTIVE ACTION)

A metodologia RBCA (*Risk-Based Corrective Action*), elaborada pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), é um procedimento consistente de tomada de decisão para avaliação e resposta a lançamentos de produtos químicos com base na proteção à saúde e ao meio ambiente. Inicialmente, a metodologia foi criada para atender cenários de contaminação por vazamento de petróleo e derivados (norma ASTM E1739-95), e posteriormente foi ampliada para lançamentos de outras substâncias químicas (norma ASTM E2081-00).

O RBCA é uma ferramenta amplamente utilizada pelas autoridades ambientais dos Estados Unidos para o gerenciamento de áreas contaminadas e segue as recomendações da USEPA (1988; 1989a; 1989b; 1989c), com a inclusão das quatro principais etapas no processo de avaliação de risco, como já apresentadas no item 2.4 (coleta e avaliação de dados, avaliação da toxicidade, avaliação da exposição e caracterização do risco).

O processo RBCA utiliza uma abordagem em 3 níveis (*Tier 1*, *Tier 2* e *Tier 3*) que tornam-se progressivamente mais específicos e complexos à medida que se exige um maior grau de detalhamento da investigação ambiental do local avaliado. Após a avaliação de cada nível, o usuário analisa os resultados e decide se uma análise mais específica se justifica (ASTM 2000; 2010). O nível 1 (*Tier 1*) é o mais conservador e de execução mais simples, pois assume que os receptores estão localizados dentro da área-fonte, imediatamente juntos à fonte de contaminação, e envolve a comparação das concentrações medidas no sítio com padrões genéricos baseados no risco (RBSL – *Risk-Based Screening Levels*). Como exemplo desses padrões genéricos no Brasil, têm-se os valores orientadores da Resolução CONAMA nº420/2009, Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011, tabela de níveis aceitáveis da Decisão de Diretoria nº010/2006, entre outros. Estes valores de referência são geralmente obtidos por equações analíticas e que utilizam dados regionais (tipo de uso do solo, taxas de exposição, características do meio físico, variáveis da população por faixa etária, etc.) e, portanto, não são valores específicos da área. Ao final do nível 1, opta-se pela implementação de ações corretivas (controles institucionais, controles de engenharia, tecnologias de remediação), se os RBSL puderem ser praticados, ou do contrário, deve-se optar para um nível mais detalhado de informações.

O nível 2 (*Tier 2*) é mais flexível do que o nível 1, pois permite alternativas de remediação economicamente mais efetivas de acordo com as especificidades do local, mas sempre mantendo o objetivo principal de proteção à saúde humana e ao meio ambiente. Neste nível, além da quantificação do risco, também são calculados os níveis aceitáveis específicos do local (SSTL – *Site-Specific Target Levels*), e comparados com as concentrações medidas dos compostos químicos em pontos próximos e afastados da fonte. Modelos simplificados (analíticos) podem ser adotados para simular as concentrações em pontos de exposição situados longe da fonte. Os SSTL podem ser derivados das mesmas equações usadas para calcular os RBSL, exceto que os parâmetros específicos do local são usados nos cálculos. Caso as concentrações de exposição excedam os SSTL, medidas corretivas deverão ser aplicadas ou opta-se pela passagem de nível para uma avaliação mais avançada da exposição. O nível 3 (*Tier 3*) também envolve modelos na definição dos SSTL, no entanto, consistem de modelos numéricos de transporte e atenuação natural, utilizando um maior número de informações do local (ASTM 2000; 2010). Geralmente, a execução das etapas 1 e 2 atendem efetivamente a maioria das áreas impactadas.

2.6 MODELAGEM COMPUTACIONAL NA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

Modelos matemáticos que simulam o comportamento dos contaminantes na água subterrânea tornaram-se uma ferramenta essencial no gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Acoplados ou não ao meio solo (fonte na zona não saturada), estes modelos incorporam rotinas computacionais de transporte e transformação dos contaminantes, produzindo resultados em função da qualidade e quantidade dos dados de entrada, que por sua vez, são obtidos através de diagnósticos geoquímico, geofísico e hidrogeológico. Com os resultados advindos das simulações, o usuário tem informações básicas como a velocidade da água subterrânea, direção da pluma de contaminantes dissolvidos e concentrações temporais e até espaciais, em alguns casos. A extensão da contaminação e a localização de pontos de exposição de interesse, sobre a fonte de contaminação (*on-site*) ou distantes da fonte (*off-site*), permitem estimar o risco considerando o modelo de exposição elaborado. Além de serem aplicados em áreas declaradas contaminadas sob investigação, têm seu caráter preventivo

em sítios não impactados, permitindo a elaboração de planos de contingência antes mesmo do evento de contaminação ocorrer.

Atualmente, o mercado coloca à disposição uma gama de softwares para águas subterrâneas, de soluções analíticas e/ou numéricas, sendo uni, bi ou tridimensionais. O tipo de modelo empregado na avaliação de risco vai depender do cenário encontrado e dos resultados que se deseja obter. Dentre os modelos mais utilizados para o cálculo do fluxo, transporte e transformação de contaminantes, e avaliação de risco, pode-se destacar: Bioscreen, RISC 4.0, RBCA Tool Kit, Planilhas para Avaliação de Risco da CETESB e SCBR. Na Tabela 3 são apresentadas, comparativamente, as principais características destes modelos.

O modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), resultado da parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), através do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS), e a PETROBRAS, é um modelo de apoio à investigação ambiental, avaliação de riscos e remediação de áreas impactadas ou de áreas onde são desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras. O SCBR permite, dentre outras funcionalidades, o cálculo e mapeamento do risco à saúde humana e das concentrações máximas aceitáveis (ou níveis aceitáveis específicos do local), considerando diversas rotas de exposição, e a aplicação de diversas tecnologias de remediação contemplando a heterogeneidade do aquífero (COLONESE, 2010; CORSEUIL *et al.*, 2006; SCHNEIDER *et al.*, 2012). Ressalta-se que o modelo SCBR considera a interferência do etanol sobre a biodegradação e a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo para os casos de contaminações por combustíveis brasileiros, no qual se adicionam álcool.

Embora os modelos de transporte e transformação simulem o comportamento temporal das concentrações em pontos de interesse, este resultado não é considerado na quantificação do risco, pois conforme as metodologias de avaliação de risco, um valor constante de concentração é utilizado no cálculo. Deste modo, observa-se uma limitação quanto ao uso da modelagem nas avaliações de risco pelo fato de não utilizarem as informações temporais geradas, as quais poderiam ser de grande valia, pois os efeitos da atenuação dos contaminantes poderiam ser incluídos no cálculo do risco.

Tabela 3 - Resumo das principais características de alguns modelos de apoio à avaliação de risco à saúde humana.

Modelo	País de Origem	Domínio	Solução das Equações	Fenômeno Simulado	Influência do Etanol
Bioscreen ⁽¹⁾	USA	2D	Análítica	Transporte e Transformação de Contaminantes	Não
RISC 4.0 ⁽²⁾	USA	1D	Análítica	Transporte e Transformação de Contaminantes	Não
RBCA Tool Kit ⁽³⁾	USA	1D	Análítica	Transporte e Transformação de Contaminantes; Cálculo do Risco; Cálculo das Concentrações Máximas Aceitáveis	Não
Planilhas CETESB ⁽⁴⁾	Brasil	1D	Análítica	Transporte e Transformação de Contaminantes; Cálculo do Risco; Cálculo das Concentrações Máximas Aceitáveis	Não
SCBR ⁽⁵⁾	Brasil	2D	Númerica	Fluxo Subterrâneo; Transporte e Transformação de Contaminantes; Cálculo do Risco; Cálculo das Concentrações Máximas Aceitáveis; Tecnologias de Remediação	Sim

Fonte: ⁽¹⁾NEWELL & McLEOD, 1996; ⁽²⁾SPENCE & WALDEN, 2001; ⁽³⁾CONNOR *et al.*, 2007; ⁽⁴⁾CETESB, 2007; ⁽⁵⁾(COLONESE, 2010; CORSEUIL *et al.*, 2006; SCHNEIDER *et al.*, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

Uma área experimental de estudo de liberação controlada de gasolina com etanol em água subterrânea foi escolhida para avaliar as implicações que as variações das concentrações dos contaminantes têm sobre a quantificação do risco. O experimento da atenuação natural monitorada (ANM) está localizado no sul da cidade de Florianópolis (SC), na Fazenda Experimental da Ressacada (Figura 8), cuja propriedade é da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Em 1º de dezembro de 1998 foi realizada a liberação controlada de 100 L de gasolina com 24% de etanol em uma cava no solo de 1,5 m de largura x 1,0 m de comprimento x 1,5 m de profundidade. O combustível foi adicionado, em um único pulso, após o rebaixamento de 0,10 m no nível do lençol freático. Juntamente com o combustível, foi despejado uma solução de brometo de potássio (KBr) que serviu como traçador (substância que não sofre nem biodegradação nem retardo). Este experimento foi implementado por Fernandes (2002) com o objetivo de demonstrar que a atenuação natural monitorada é uma ferramenta eficiente para remediar áreas impactadas com gasolina e etanol.

O clima regional é mesotérmico úmido, com precipitação anual de 1600 mm. A caracterização hidrogeológica da área foi realizada com o uso de sondagem à percussão e análise granulométrica. A fração média de carbono orgânico da área é de 0,06%, e o solo local é caracterizado como areia argilosa nas camadas superiores e areia fina na subsuperfície com menos de 5% de silte e argila. A porosidade efetiva é de 20% e a direção do fluxo da água subterrânea varia localmente em até 40°. Na zona saturada, a condutividade hidráulica média é de $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$, o gradiente hidráulico médio de $0,018 \text{ m.m}^{-1}$ e a velocidade intersticial de $3,1 \text{ m.ano}^{-1}$, valor este obtido através da leitura de três piezômetros entre período de 1998 e 2002, alocados no entorno da área experimental (CORSEUIL *et al.*, 2011).

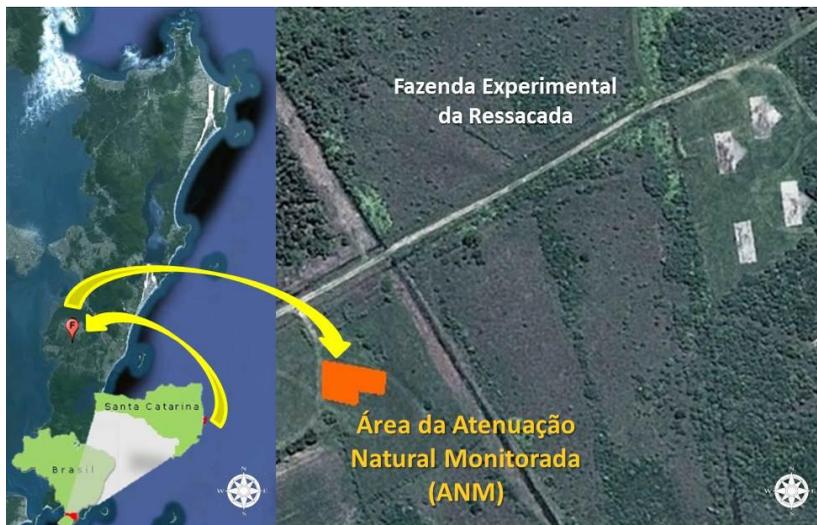


Figura 8 - Localização da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM).

Fonte: Adaptado de Google.

Para o monitoramento das plumas dos compostos dissolvidos na água subterrânea, poços multinível subterrâneos foram instalados nas seguintes profundidades em relação à cota do terreno: 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros. Cada um dos 51 poços de monitoramento hoje instalados é composto por um cano de PVC (Figura 9-A) e mangueiras finas de PEBD (polietileno de baixa densidade) diferenciada por cores, sendo cada uma representando um nível de profundidade (Figura 9-B). Além dos poços, a área é composta por lona plástica e brita para simular uma superfície impermeabilizada (como um posto de combustível) e diminuir as perdas por volatilização dos compostos. Até o presente momento, foram realizadas 21 coletas de amostras de água subterrânea no local entre 1998 e 2013, cuja periodicidade variou ao longo dos anos (Tabela 4).



Figura 9 - Visualização geral da área da atenuação natural monitorada (A), e detalhe de um poço de monitoramento multinível instalado (B).

Tabela 4 - Distribuição das coletas de monitoramento da água subterrânea na área experimental da atenuação natural monitorada.

Coleta	Data	Tempo após a liberação do combustível		
		Dias	Meses	Anos
1	Dez/1998	14	0,5	0,04
2	Jan/1999	51	1,7	0,1
3	Mar/1999	113	3,7	0,3
4	Mai/1999	168	5,5	0,5
5	Ago/1999	254	8,4	0,7
6	Out-Nov/1999	336	11,0	0,9
7	Abr/2000	497	16,3	1,4
8	Nov/2000	722	23,7	1,9
9	Ago/2001	983	32,3	2,7
10	Jan/2002	1149	37,8	3,1
11	Out/2002	1422	46,8	3,9
12	Dez/2003	1836	60,4	5,0
13	Ago/2004	2086	68,6	5,7
14	Jul/2005	2421	79,6	6,6
15	Jul/2006	2786	91,6	7,6
16	Mai-Jun/2007	3121	102,6	8,6
17	Abr-Mai/2008	3465	113,9	9,5
18	Mai/2009	3829	125,9	10,5
19	Jun/2010	4221	138,8	11,6
20	Ago/2011	4640	152,5	12,7
21	Mar/2013	5210	171,3	14,3

3.2 RISCO TOTAL A PARTIR DA TAXA DE DOSE POTENCIAL

3.2.1 Taxa de dose potencial variável

Como as concentrações dos contaminantes variam temporalmente no meio impactado, a quantidade dos compostos que entra em contato com o corpo humano não é constante ao longo do tempo. Dessa forma, a taxa de dose potencial para um tempo t qualquer ($TDpot_{,t}$) pode ser calculada como o produto entre a concentração de exposição no tempo correspondente ($C_{POE,t}$) e a taxa de consumo de água subterrânea ($IR \cdot EF$) (Equação 5).

A dose potencial total (massa total ingerida, neste caso) do composto químico ($Dpot_{TOTAL}$) para um tempo total de exposição (n) corresponde a somatória dos valores das taxas de doses potenciais recebidas durante vários intervalos de exposição (ED_t) (Equação 6). A duração de exposição de cada concentração (ED_t) é variável e, neste estudo, é equivalente ao intervalo de tempo entre as coletas de campo. Na modelagem matemática, o tempo total de exposição (n) deve representar a duração de exposição prevista para o receptor e uso de solo da metodologia adotada (25 anos para receptor industrial/comercial, por exemplo). No entanto, este estudo utilizou o tempo até a atenuação da pluma dos compostos dissolvidos uma vez que após o tempo considerado, não há concentrações que incrementam no valor do risco total.

$$TDpot_{,t} = C_{POE,t} \cdot IR \cdot EF \quad (5)$$

$$Dpot_{TOTAL} = \sum_{t=1}^n TDpot_{,t} \cdot ED_t \cdot \frac{10^{-3} g}{mg} \quad (6)$$

onde $TDpot_{,t}$ é a taxa de dose potencial no tempo t ($mg \cdot ano^{-1}$); $C_{POE,t}$ é a concentração de exposição no tempo t ($mg \cdot L^{-1}$); IR é a taxa de ingestão de água subterrânea ($L \cdot dia^{-1}$); EF é a frequência de exposição ($dias \cdot ano^{-1}$); $Dpot_{TOTAL}$ é a dose potencial total (g) para o tempo total de exposição; n é o tempo total de exposição (anos); ED_t é a duração de exposição da concentração no tempo t (anos).

A partir das doses potenciais totais (Equação 6) é possível calcular o risco total carcinogênico (Equação 7) e não carcinogênico (Equação 8) para o tempo de exposição considerado.

$$R_{TOTAL} = \left[\frac{Dpot_{TOTAL}}{BW \cdot AT_c} \cdot \frac{10^3 mg}{g} \right] \cdot SF \quad (7)$$

$$HQ_{TOTAL} = \left[\frac{Dpot_{TOTAL}}{BW \cdot AT_{nc}} \cdot \frac{10^3 mg}{g} \right] \cdot \frac{1}{RfD} \quad (8)$$

onde R_{TOTAL} e HQ_{TOTAL} são os riscos carcinogênico e não carcinogênico totais, respectivamente (adimensional); $Dpot_{TOTAL}$ é a dose potencial total (g) para o tempo total de exposição; BW é o peso corpóreo (kg); AT_c é o tempo médio de exposição para efeitos carcinogênicos (anos); AT_{nc} é o tempo médio de exposição para efeitos não carcinogênicos (anos); SF é o fator de carcinogenicidade ($mg^{-1} \cdot kg \cdot dia$); RfD é a dose de referência ($mg \cdot kg^{-1} \cdot dia^{-1}$).

3.2.2 Taxa de dose potencial constante

Na quantificação do risco, a metodologia RBCA assume que a concentração dos compostos dissolvidos na água subterrânea permanece constante ao longo de toda duração de exposição (ASTM, 2000; 2010). Isso significa que, em um evento de exposição, a quantidade de contaminante que entra em contato com o organismo humano ao longo do tempo (taxa de dose potencial) é constante (Equação 9). Logo, a dose potencial total é determinada a partir de um único valor de taxa de dose potencial que se mantém constante ao longo da exposição (Equação 10), e dependente do tempo amostral. O risco carcinogênico (Equação 11) e não carcinogênico (Equação 12) podem ser calculados a partir da dose potencial total.

$$TDpot = C_{POE} \cdot IR \cdot EF \quad (9)$$

$$Dpot_{TOTAL} = TDpot \cdot ED \cdot \frac{10^{-3} g}{mg} \quad (10)$$

$$R_{TOTAL} = \left[\frac{Dpot_{TOTAL}}{BW \cdot AT_c} \cdot \frac{10^3 mg}{g} \right] \cdot SF \quad (11)$$

$$HQ_{TOTAL} = \left[\frac{Dpot_{TOTAL}}{BW \cdot AT_{nc}} \cdot \frac{10^3 mg}{g} \right] \cdot \frac{1}{RfD} \quad (12)$$

onde $TDpot$ é a taxa de dose potencial constante ($mg \cdot ano^{-1}$); C_{POE} é a concentração de exposição ($mg \cdot L^{-1}$); IR é a taxa de ingestão de água subterrânea ($L \cdot dia^{-1}$); EF é a frequência de exposição ($dias \cdot ano^{-1}$);

$Dpot_{TOTAL}$ é a dose potencial total (g); ED é a duração de exposição (anos); R_{TOTAL} e HQ_{TOTAL} são os riscos carcinogênico e não carcinogênico totais, respectivamente (adimensional); ; BW é o peso corpóreo (kg); AT_c é o tempo médio de exposição para efeitos carcinogênicos (anos); AT_{nc} é o tempo médio de exposição para efeitos não carcinogênicos (anos); SF é o fator de carcinogenicidade ($mg^{-1}.kg.dia$); RfD é a dose de referência ($mg.kg^{-1}.dia^{-1}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos dados de concentrações de benzeno e tolueno em um poço de monitoramento de um experimento de campo com liberação controlada de gasolina com etanol, foi possível avaliar a influência da variação temporal das concentrações de exposição no cálculo de risco à saúde humana. Ainda que este estudo tenha utilizado de um histórico de concentrações medidas (mais de 14 anos de monitoramento) para discutir os conceitos que servirão de base para a quantificação de risco em modelos que simulem os processos de transporte e transformação, essas informações foram úteis para demonstrar a exposição a compostos químicos em uma área real impactada, e validar a hipótese de que as taxas de dose potencial são variáveis durante o tempo total de exposição. Como cenário conservador (pior caso de exposição), considerou-se que trabalhadores em uso de solo comercial/industrial estão expostos a rota de ingestão de água subterrânea em um ponto de exposição próximo à região da fonte.

Nos itens que se seguem, a partir do modelo conceitual elaborado para o estudo de caso, serão discutidas as variações temporais das concentrações de exposição dos compostos químicos de interesse (benzeno e tolueno) na área experimental ANM. Em seguida, são expostas as taxas de dose potencial variável dos compostos benzeno e tolueno, acompanhadas de suas doses potenciais totais, e uma análise das doses potenciais totais caso fosse utilizada a metodologia RBCA (taxa de dose potencial constante) em três diferentes tempos amostrados. Por fim, são calculados os riscos totais (carcinogênico e não carcinogênico) à saúde humana a partir da taxa de dose potencial variável e taxa de dose potencial constante (RBCA). Os valores das concentrações de benzeno e tolueno podem ser consultados no Anexo A, e as suas taxas de dose potencial variável e durações de exposição no Apêndice A.

4.1 MODELO CONCEITUAL DE EXPOSIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

Dentre os hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX presentes na gasolina, os compostos benzeno e tolueno foram selecionados como compostos químicos de interesse para o modelo conceitual de exposição da área ANM. A escolha destas substâncias é devida a sua conhecida alta solubilidade relativa em água (AFCEE, 1998) e toxicidade à saúde

humana (USEPA 1998; 2005), além de representarem naturezas tóxicas distintas (carcinogênico e não carcinogênico, respectivamente).

Com o intuito de caracterizar um cenário conservador de exposição (pior caso), foi feito um levantamento de qual poço de monitoramento pertencente à linha de poços imediatamente à jusante da fonte continha as maiores concentrações das substâncias de interesse. Através dos dados de concentração de benzeno e tolueno obtidos em laboratório para todas as campanhas, escolheu-se o poço de monitoramento PM4 por atender as condições estabelecidas. Distante a 2,6 metros à jusante da fonte (sentido sudeste), as maiores concentrações dos compostos químicos no PM4 foram identificadas nas profundidades de 2,0 e 2,5 m. Logo, a concentração representativa para cada tempo analisado correspondeu à maior concentração detectada dentre os níveis. A distribuição dos poços de monitoramento, a direção preferencial do fluxo e a localização da fonte e do poço PM4 são apresentadas na Figura 10.

Para os receptores potenciais, assumiu-se que trabalhadores em uso de solo comercial/industrial estão expostos à ingestão de água subterrânea contaminada (Tabela 5), e que os mesmos se encontram na região da fonte. Um esquema do modelo conceitual elaborado para a área ANM pode ser conferido na Figura 11.

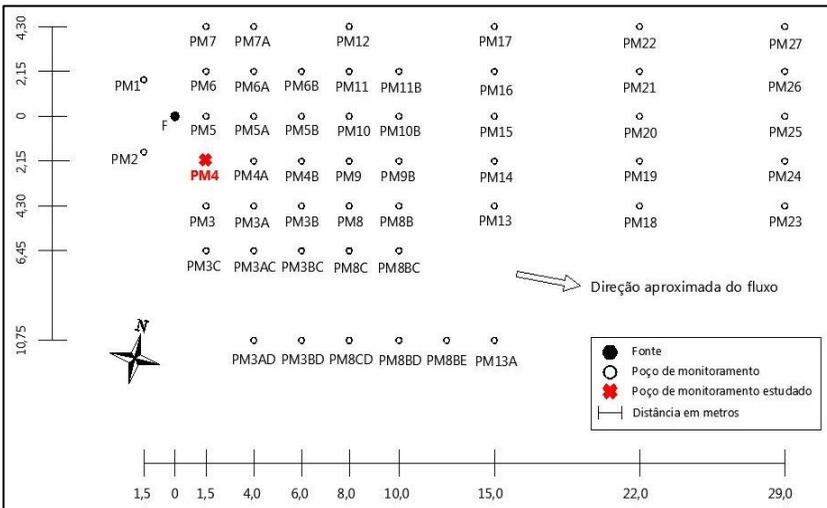


Figura 10 - Representação da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM) com sua fonte, poços de monitoramento e direção preferencial do fluxo da água subterrânea (aproximada).

Tabela 5 - Parâmetros de exposição para trabalhadores em uso de solo comercial/industrial para a rota de ingestão de água subterrânea.

Parâmetros	Valores
Taxa de ingestão (<i>IR</i>)	1 L.dia ⁻¹
Frequência de exposição (<i>EF</i>)	250 dias.ano ⁻¹
Duração de exposição (<i>ED</i>)	25 anos
Peso corpóreo (<i>BW</i>)	70 kg
Tempo médio para efeitos carcinogênicos (<i>AT_c</i>)	70 anos
Tempo médio para efeitos não carcinogênicos (<i>AT_{nc}</i>)	25 anos
Fator de carcinogenicidade – benzeno ⁽¹⁾ (<i>SF</i>)	0,055 mg ⁻¹ .kg.dia
Dose de referência crônica – tolueno ⁽¹⁾ (<i>RfD</i>)	0,08 mg.kg ⁻¹ .dia ⁻¹

Fonte: ASTM (2010); ⁽¹⁾ IRIS (2009).

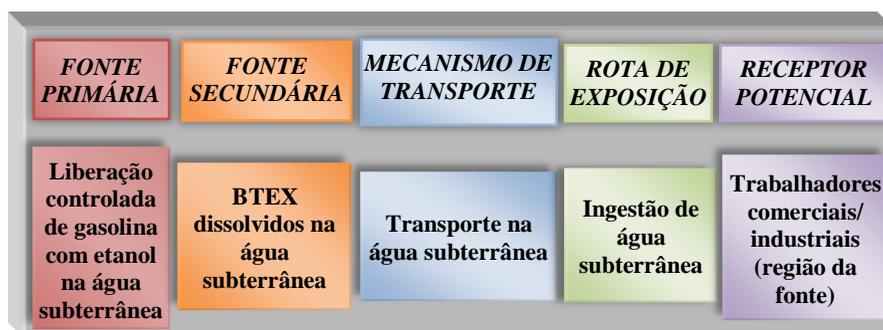


Figura 11 – Esquema do modelo conceitual de exposição da área da atenuação natural monitorada (ANM).

4.2 CONCENTRAÇÕES DE EXPOSIÇÃO NA ÁREA EXPERIMENTAL

Em ambientes subsuperficiais, processos de dissolução, transporte e biodegradação são responsáveis pela redução de massa e de concentrações dos poluentes ao longo do tempo (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). As concentrações de benzeno e tolueno medidas próxima à fonte (PM4) de um estudo de atenuação natural com gasolina brasileira, monitorado por mais de 14 anos, demonstram a variação temporal das concentrações de exposição (Figura 12). Nos primeiros meses, as

concentrações de benzeno e tolueno eram baixas devido à lenta dissolução destes compostos da fonte para a água subterrânea. Mediante as condições e características hidrogeológicas da área ANM, as máximas concentrações na água subterrânea próximas à fonte (PM4) de benzeno e tolueno (respectivamente $11,41 \text{ mg.L}^{-1}$ e $21,71 \text{ mg.L}^{-1}$) foram atingidas aproximadamente 2,0 anos após a liberação controlada da gasolina no nível do lençol freático. Durante esse tempo (até 2,0 anos), o etanol foi o substrato preferencial da biodegradação, inibindo a atenuação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (CORSEUIL *et al.*, 2011). Após 14,3 anos do início do experimento, as concentrações aquosas de benzeno e de tolueno na região da fonte já se encontravam abaixo do limite de detecção para essas substâncias ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$) (USEPA, 1993), caracterizando a completa atenuação desses compostos. Neste caso, os valores não detectados foram substituídos pela metade do limite de detecção (GILBERT, 1987). Os resultados acima demonstram que as máximas concentrações de exposição de benzeno e tolueno na área ANM estiveram presentes durante um pequeno intervalo de tempo (aproximadamente entre 1 e 4 anos, e 1 e 6 anos, respectivamente) da duração de exposição considerada, ou seja, as concentrações não permaneceram constantes em todo o tempo de exposição, como prevê a metodologia tradicional de cálculo de risco.

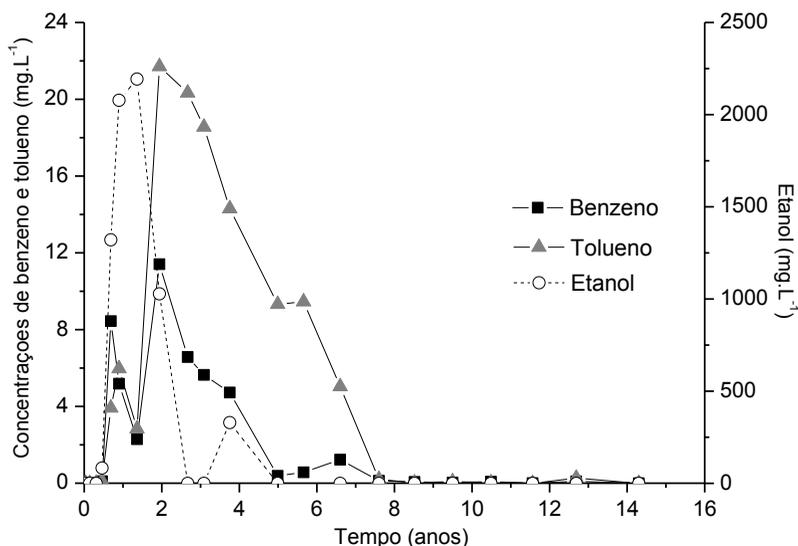


Figura 12- Concentrações de exposição de benzeno (—■—), tolueno (—▲—) e de etanol (—○—) no poço de monitoramento PM4 da área experimental da ANM.

4.3 TAXA DE DOSE POTENCIAL E DOSE POTENCIAL TOTAL

A taxa de dose potencial ($TD_{pot,i}$) é definida como a quantidade do produto químico ingerido por unidade de tempo (USEPA, 1992b). Sendo as concentrações dos contaminantes variáveis temporalmente, a ingestão dos compostos associada ao cenário de contaminação é um processo variável em vez de contínuo (USEPA, 1992b). As taxas de dose potencial (Equação 5) de benzeno e tolueno foram estimadas a partir do produto entre as concentrações de exposição nos diversos tempos de monitoramento (Figura 12) e a taxa de consumo de água subterrânea ($IR \cdot EF$) (Tabela 5). As maiores taxas de dose potencial (poço PM4) de benzeno ($2.852,8 \text{ mg}\cdot\text{ano}^{-1}$) e de tolueno ($5.426,5 \text{ mg}\cdot\text{ano}^{-1}$) foram atingidas no tempo amostral de 1,9 anos (Figura 13), tempo em que as máximas concentrações estiveram presentes. Nos primeiros meses do experimento e após 8 anos da liberação do combustível, as taxas de dose potencial dos compostos químicos foram insignificantes devido às baixas concentrações presentes dessas substâncias na água subterrânea. Os resultados citados mostram como a taxa de dose potencial variou expressivamente ao longo dos anos, mesmo na região próxima à presença do composto em fase livre.

A dose potencial total ingerida (i.e., massa total ingerida) do composto químico ao longo do tempo de exposição (D_{pot_TOTAL}) pode ser representada como a soma das taxas de doses potenciais recebidas durante vários eventos de exposição (USEPA, 1992b; WHO, 1999). A partir dos valores de taxa de dose potencial variável do benzeno e do tolueno, e de suas respectivas durações de exposição (ED_i) (Figura 12), foi possível determinar a dose potencial total de cada contaminante na área de estudo (Equação 6). Desde o início do experimento até a completa exaustão dos contaminantes, a dose potencial total ingerida de benzeno foi de 5,9 gramas, e de tolueno, de 17,9 gramas (para um receptor próximo à fonte - PM4) (Figura 13).

Caso a metodologia convencional (i.e., RBCA) fosse aplicada à área experimental ANM, o cálculo da dose potencial total (Equação 10) seria realizado a partir de um único valor de taxa de dose potencial que se mantém constante ao longo da exposição (Equação 9), e dependente do tempo amostral. Por exemplo, escolhendo três tempos amostrais que representassem momentos distintos de um episódio de contaminação: fase inicial do evento (0,5 anos), momento de pico das concentrações (1,9 anos) e fase de atenuação das concentrações (5,0 anos). As doses potenciais totais pela metodologia RBCA, calculadas a partir da duração de exposição (ED) prevista pela metodologia (Tabela 5), indicariam uma

quantidade total ingerida de benzeno, respectivamente de 0,7 gramas (0,5 anos), 71,3 gramas (1,9 anos) e 2,4 gramas (5,0 anos). Para o tolueno, as doses potenciais totais seriam de 0,7 gramas (0,5 anos), 135,7 gramas (1,9 anos) e 58,3 gramas (5,0 anos). Com esses resultados, nota-se que a dose potencial total a partir da metodologia convencional pode ser muito superior ou inferior à dose real ingerida dos compostos químicos de interesse, dependendo do tempo amostral analisado (Tabela 6).

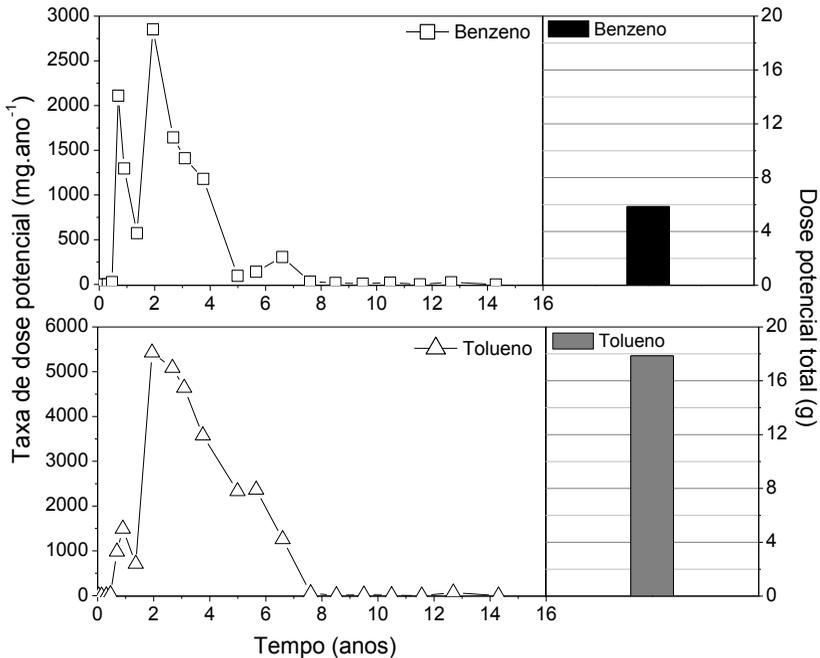


Figura 13 - Taxas de dose potencial variável e doses potenciais totais de benzeno e de tolueno na região da fonte (poço PM4) da área experimental ANM.

Tabela 6 - Doses potenciais totais de benzeno e tolueno obtidos a partir dos métodos de taxa de dose potencial variável e taxa de dose potencial constante.

<i>Método</i>	<i>Tempo</i>	<i>Dpot_{TOTAL}</i> <i>benzeno (g)</i>	<i>Dpot_{TOTAL}</i> <i>tolueno (g)</i>
Taxa de dose potencial variável	n = 14,3 anos	5,9	17,9
Taxa de dose potencial constante (RBCA)	t = 0,5 anos	0,7	0,7
	t = 1,9 anos	71,3	135,7
	t = 5,0 anos	2,4	58,3

4.4 RISCO TOTAL

O risco à saúde humana está condicionado à quantidade total do contaminante ingerida ao longo do tempo de exposição. As doses potenciais totais de benzeno e tolueno permitiram quantificar os riscos totais para essas substâncias no poço de monitoramento PM4 (Equações 7 e 8). O risco carcinogênico total do benzeno foi de $1,8 \times 10^{-4}$, enquanto que para o tolueno, não foi configurado risco de efeitos deletérios, pois o valor de risco obtido para essa substância ($3,5 \times 10^{-1}$) esteve abaixo do nível admissível (1×10^0). O fato de não ter sido caracterizado risco não carcinogênico para o composto tolueno no poço PM4, considerando o tempo total de exposição (n = 14,3 anos), demonstra a influência que o tempo de permanência das concentrações no ambiente tem sobre a toxicidade e o risco à saúde humana, como analisado por Andricevic et al. (2012). No presente estudo, o tempo de exposição das concentrações de tolueno e o seu valor de investigação elevado previsto na CONAMA nº 420/2009 ($700,00 \mu\text{g.L}^{-1}$), não foram suficientes para caracterizar risco não carcinogênico para essa substância.

A mesma análise feita para a dose potencial total pela metodologia RBCA (item 4.3), pode também ser aplicada na quantificação do risco (Equação 11 e Equação 12). Considerando as doses potenciais totais nos tempos selecionados (Tabela 6), o risco carcinogênico para o benzeno seria de $2,0 \times 10^{-5}$ (0,5 anos), $2,2 \times 10^{-3}$ (1,9 anos) e $7,3 \times 10^{-5}$ (5,0 anos). Para o tolueno, o risco não carcinogênico seria de $1,4 \times 10^{-2}$ (0,5 anos), $2,7 \times 10^0$ (1,9 anos) e $1,1 \times 10^0$ (5,0 anos). Com esses resultados, observa-se que os maiores valores de risco (carcinogênico e não carcinogênico) obtidos neste trabalho pela metodologia RBCA (Tabela 7) ocorrem no intervalo de tempo onde as maiores doses potenciais totais dos contaminantes estariam presentes

(1,9 anos). Como a quantificação da dose potencial total pela metodologia convencional está condicionada a uma única e constante taxa de dose potencial, que por sua vez, é dependente do tempo monitorado, estes valores conservadores de risco à saúde humana somente seriam obtidos caso esta avaliação fosse realizada aproximadamente 2 anos após a liberação do produto na água subterrânea, ou seja, exatamente no momento em que as maiores concentração de poluentes estiveram presentes na área investigada.

Tabela 7 - Risco carcinogênico de benzeno (R) e risco não carcinogênico de tolueno (HQ) obtidos a partir dos métodos de taxa de dose potencial variável e taxa de dose potencial constante.

<i>Método</i>	<i>Tempo</i>	<i>R</i>	<i>HQ</i>
Taxa de dose potencial variável	n = 14,3 anos	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-1}$
Taxa de dose potencial constante (RBCA)	t = 0,5 anos	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-2}$
	t = 1,9 anos	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^0$
	t = 5,0 anos	$7,3 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^0$

5 CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a influência da variação das concentrações dos contaminantes na quantificação do risco à saúde humana, utilizando um experimento de campo com liberação controlada de gasolina brasileira, e monitorado por mais de 14 anos. Observou-se que a abordagem convencional de cálculo de risco, que considera a exposição aos receptores através de uma concentração constante ao longo de toda a duração de exposição, não refletiu as variações das concentrações dos contaminantes ocorridas no estudo de caso. Isso porque na metodologia tradicional (taxa de dose potencial constante), a quantificação do risco está condicionada ao tempo em que a concentração é amostrada, enquanto que pelo método que assume a taxa de dose potencial variável, o risco total é calculado considerando todo o tempo em que a exposição ocorre (início da liberação do combustível até a atenuação das concentrações). Os resultados do experimento de campo da atenuação natural monitorada (ANM) mostraram que as máximas concentrações de exposição de benzeno e tolueno estiveram presentes durante um curto intervalo de tempo se considerado uma duração de exposição de 25 anos. Por essa razão, os valores de risco calculados pela metodologia RBCA apresentaram diferenças de duas ordens de grandeza, dependendo do tempo amostrado. Como a quantificação do risco, na maioria das vezes, não é baseada em dados históricos da área, mas sim, em amostragens únicas e aleatórias, a concentração máxima da área em um dado tempo amostral não necessariamente fornecerá valores de risco conservadores. Embora seja um objetivo das metodologias de avaliação de risco assegurar a proteção à saúde do indivíduo e do meio ambiente, cuidados devem ser tomados pelos órgãos ambientais e responsáveis em relação às incertezas no cálculo do risco à saúde humana baseado em um único monitoramento.

Os dados apresentados neste trabalho confirmaram, com um estudo de campo, a influência da variação das concentrações na quantificação do risco. A utilização da taxa de dose potencial variável como alternativa complementar para o cálculo de risco, especialmente no caso da gasolina brasileira, vai depender da sua aplicação em modelos matemáticos que simulem os processos de transporte e transformação dos compostos aromáticos, e levem em consideração a presença de biocombustíveis.

A Universidade Federal de Santa Catarina desenvolveu em parceria com a Petrobras um software (SCBR) que permite aplicar estes conceitos para as peculiaridades da gasolina brasileira. O SCBR tem

sido utilizado experimentalmente como ferramenta de gestão em postos de combustíveis, terminais, refinarias e áreas de exploração e produção *onshore* da Petrobras. Nestas condições, com a disponibilidade de um procedimento complementar de cálculo de risco à saúde humana com foco na variação da taxa de dose potencial variável, considerando a duração de exposição prevista na metodologia adotada, será possível aplicá-lo tanto em locais onde não existem contaminações (caráter preventivo), como em cenários em que a contaminação está presente e se deseja comparar a exposição presente e seus efeitos no futuro. Deste modo, valores de risco de acordo com as condições de exposição específicas do local e particularidades dos produtos poderão ser obtidos, reduzindo as incertezas na quantificação do risco no que se refere à escolha da concentração representativa da área, auxiliando no processo de tomada de decisão na definição de tecnologias mais adequadas para recuperação de áreas impactadas.

6 RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões obtidas neste estudo, recomenda-se:

- Implementar os conceitos de taxa de dose potencial variável no cálculo de risco à saúde humana no software SCBR.
- Avaliar através de modelagem matemática a importância que a duração de exposição das concentrações exerce na quantificação do risco em derramamento de gasolina brasileira com e sem a presença de etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFCEE - Air Force Center for Environmental Excellence. **Handbook for Remediation of Petroleum – Contaminated Sites (A Risk-Based Strategy)**. Technology Transfer Division, Brook AFB, Texas, 1998. 286p.

ANDRICEVIC, R.; SRZIC, V.; GOTOVAC, H. Risk characterization for toxic chemicals transported in aquifers. **Water Resources**, v.36, p.86-97, 2012.

ASTM - American Society for Testing and Materials. E 1943-98. **Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites**. West Conshohocken, PA, 1998.

ASTM - American Society for Testing and Materials. E 2081-00. **Standard Guide for Risk-Based Corrective Action**. West Conshohocken, PA, 2000.

ASTM - American Society for Testing and Materials E 01739-95 (Reapproved 2010). **Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites**. West Conshohocken, PA, 2000.

ATSDR - American Society for Testing and Materials. **Public Health Assessment Guidance Manual**. Atlanta, Georgia, 2005.

BACIOCCHI, R., BERARDI, S., VERGINELLI, I. Human health risk assessment: Models for predicting the effective exposure duration of on-site receptors exposed to contaminated groundwater. **Journal of Hazardous Materials**. v.181, n.1 – 3, p.226-233, 2010.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWLL, C. J. **Ground Water Contamination: transport and remediation**. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999, 604p.

BERGLUND, M.; ELINDER, C.G.; JÄRUP, L. WHO/SDE/OEH/01.3. **Human Exposure Assessment – An Introduction**. Stockholm, 2001, 210p.

BIÉN, J.D.; ter MEER, J.; RULKENS, W.H.; RIJNAARTS, H.H.M. A GIS-based approach for the long-term prediction of human health risks at contaminated site. **Environmental Modeling and Assessment**. v.9, n.4, p.221-226, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2011.

CALEPA – California Environmental Protection Agency. **Notice of Adoption of Unit Risk Value for Ethylbenzene**. Office of Environmental Health Hazard Assessment. Sacramento, CA, 2007.

CASARINI, D. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. In: Workshop sobre biodegradação, 1, 1996, Campinas. **Anais...** Campinas: Embrapa, p.21-38, 1996.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 2001a, 612p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001b, 231p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Anexo VII - Decisão de Diretoria nº 010/2006/C**. Ações corretivas baseadas em risco (ACBR) aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo e outros combustíveis líquidos – procedimentos. São Paulo, 2006, 59p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E**. Dispõe sobre o procedimento para o gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo, 2007, 40p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relações de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2011, 11p.

CHAPELLE, F. H. **Ground-water microbiology and geochemistry**. 2ª ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2001, 477p.

CHEN, B. Water pollution simulation and health risk assessment through a refined contaminant transport model. **Water, Air & Soil Pollution**. v.200, n.1 – 4, p.323-339, 2009.

CNEN - Comissão Nacional Energia Nuclear. CNEN-NN-3.01: **Diretrizes Básicas de Proteção e Radiologia**. Rio de Janeiro, 2005, 27p.

COLONESE, B. L. **Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas - estudo de caso: terminal de petróleo de São Sebastião**. . Florianópolis. 2010. 143p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 273 de 29 de novembro de 2000**. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. Ministério do Meio Ambiente. Governo do Brasil, 2000.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 396 de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. Governo do Brasil, 2008.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente. Governo do Brasil, 2009.

CONNOR, J.A.; BOWERS, R. L.; McHUGH, T. E.; SPEXET, A. H. **RBCA Tool Kit for Chemical Releases - Software Guidance Manual**. GSI Environmental Inc. Version 2. Houston, Texas, 2007, 120p.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.4, n.1-2, p.71-75, 1999.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**. v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR, M. Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, 2006, Curitiba. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2006.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C.C.; ROSARIO, M.; ALVAREZ, P.J.J. BTEX plume dynamics following an ethanol blend release: geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation. **Environmental Science & Technology**. v.45, n.8, p.3422-3429, 2011.

DEC - Alaska Department of Environmental Conservation. **Human Health Risk Assessment – Environmental Cleanup Educational Tool Series** (2009). Disponível em: <http://dec.alaska.gov/spar/csp/guidance/humhealth_ra.pdf>. Acesso em 20 de set. 2011.

DOMENICO, P.A.; SCHWARTZ, F. W. **Physical and Chemical Hydrogeology**. 2nd. New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998, 506p.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina**. Florianópolis. 1997. 115p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

FERNANDES, M. **Atenuação natural monitorada de aquífero submetido a derramamento de gasolina**. Florianópolis. 2002. 213p. Tese de Doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 3ª. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1994, 691p.

FREEZE, R.A.; MASSMANN, J.; SMITH, L.; SPERLING, T.; JAMES, B.. Hydrogeological decision analysis : 1. A framework. **Groundwater**, v.28, n.5, p.738-766, 1990.

GILBERT, R. O. **Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987, 336p.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Near surface disposal of radioactive waste**. Safety Standards Series No. WS-R1. Vienna, 1999, 142p.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Safety assessment methodologies for near surface disposal facilities - Results of a co-ordinated research project. Volume 1 - Review and enhancement of safety assessment approaches and tools**. Vienna, 2004a, 413p.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Safety assessment methodologies for near surface disposal facilities - Results of a co-ordinated research project. Volume 2 – Test case**. Vienna, 2004b, 338p.

IRIS - Integrated Risk Information System. **A – Z List of Substances**. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList> . Acesso em 16 de set. 2012.

KAIPPER, B. I. A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. Florianópolis. 2003. 179p. Tese de Doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina.

LIOY, P.J. Assessing total human exposure to contaminants. **Environmental Science and Technology**. v.24, n.7, p.938-945, 1990.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K. LEE, S. C. **Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals**. 2ª ed. Danvers: Taylor & Francis Group, Volume I, II, III e IV, 2006, 925p.

NEWELL, C. J. et al. **BIOSCREEN - Natural Attenuation Decision Support System**. United States Environmental Protection Agency. Cincinnati. 1996, 100p.

NLM – National Library Medicine. **Risk assessment of chemical substances**. In: Encyclopedia of Earth Washington, 2007. Disponível em<http://www.eoearth.org/article/Risk_assessment_of_chemical_substances> . Acesso em 03 de out. 2012.

NRC - National Research Council. Commission on Life Sciences. Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health. **Risk assessment in the Federal Government: managing the process**. Washington: National Academy Press, 1983, 191p.

NRC - National Research Council. Commission on Life Sciences. Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health. **Human exposure assessment for airborne pollutants: Advances and applications**. Washington: National Academy Press, 1990, 321p.

ODH – Ohio Department of Health. **BTEX – Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes**. Bureau of Environmental Health. Health Assessment Section. Columbus, Ohio, 2009, 2p.

PONTEDEIRO, E. M. B. D.; HEILBRON FILHO, P. F. L.; COTTA, R.M. Assessment of the Mineral Industry NORM/TENORM Disposal in Hazardous Landfills. **Journal of Hazardous Materials**. v.136, n.3, p.563-568, 2007.

PONTEDEIRO, E. M.; van GENUCHTEN, M.Th.; COTTA, R.M.; SIMUNEK, J. The effects of preferential flow and soil texture on risk assessments of a NORM waste disposal site. **Journal of Hazardous Materials**. v.174, n.1 – 3, p.648-655, 2010.

SCHNEIDER, A. C.; NUNES, C. C.; JOUSSEF, K. L.; SCHVEITZER JUNIOR, A.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; CORSEUIL, H. X. SCBR model as a decision support system tool for management of biofuels contaminated sites. In: Encontro Latino Americano de CFD aplicado à Indústria de Óleo e Gás, 5, 2012, Rio de Janeiro. **Anais...Rio de Janeiro: ESSS - Engineering Simulation and Scientific Software**, 2012.

SCHNOOR, J. L. **Environmental Modeling: Fate and transport of Pollutants in water, air and soil**. 1ª ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1996, 682p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**, 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003, 1327p.

SPENCE, L. R.; WALDEN, T. **RISC4 - Risk-Integrated Software for Clean-Ups. User's Manual**. BP Oil International. USA, 2001, 463p.

TAKEUCHI, E. **Aplicação da Metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: definição de Níveis Aceitáveis baseados no Risco para Hidrocarbonetos**. Porto Alegre. 2008. 158p. Dissertação de Mestrado em Geociências – Universidade do Rio Grande do Sul.

TPHCWG – Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. **Selection of Representative TPH fractions based on fate and transport considerations**. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Vol. 3. Amherst Scientific Publishers, 1997, 109p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/540/1-88 /0012. **Superfund Exposure Assessment Manual**. Washington D.C., 1988.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/540/1-89/002. **Risk Assessment Guidance for Superfund - Vol. 1: Human Health Evaluation Manual (Part A)**. Washington D.C., 1989a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/600/8-89/043. **Exposure Factors Handbook**. Washington D.C., 1989b

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/901/5-89/001. **Supplemental Risk Assessment Guidance for the Superfund Program**. Washington D.C., 1989c.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/600/FR-91/001. **Guidelines for Developmental Toxicity Risk Assessment**. Washington D.C., 1991.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. PB92 - 963373. **Supplemental Guidance to RAGS: Calculating the Concentration Term.** Washington D.C., 1992a.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/600/Z-92/001. **Guidelines for Exposure Assessment.** Washington D.C., 1992b.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 300.0. **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography.** Cincinnati, OH 45268., 1993.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/600/P-97/001F. **Carcinogenic effects of benzene: an update.** Washington D.C., 1998.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. OSWER 9285.6-10. **Calculating Upper Confidence Limits for Exposure Point Concentrations at Hazardous Waste Sites.** Washington D.C., 2002.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/635/R-03/001. **Toxicological Review of Xylenes.** Washington D.C., 2003.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. EPA/635/R-05/004. **Toxicological Review of Toluene.** Washington D.C., 2005.

WIEDEMEIER, T. H.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater.** Vol I. Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, Texas, 1995.

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. **Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface.** New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999, 244p.

WHO – World Health Organization. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Principles for the assessment of risks to human health from exposure to chemicals.** Environmental Health Criteria 210. Geneva, Switzerland., 1999.

APÊNDICE A – Taxas de dose potencial variável de benzeno e de tolueno e durações de exposição de cada concentração no poço de monitoramento PM4 da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM).

Coleta	Tempo (anos)	ED_t (anos)	TD_{pot_benzeno} (mg.ano⁻¹)	TD_{pot_tolueno} (mg.ano⁻¹)
1	0,04	0,04	0,1	0,1
2	0,1	0,1	0,1	0,1
3	0,3	0,2	1,2	2,5
4	0,5	0,2	26,4	29,6
5	0,7	0,2	2110,8	981,3
6	0,9	0,2	1296,3	1494,0
7	1,4	0,5	573,3	709,8
8	1,9	0,6	2852,8	5426,5
9	2,7	0,7	1643,8	5083,7
10	3,1	0,4	1411,1	4639,5
11	3,8	0,7	1180,5	3576,7
12	5,0	1,2	95,6	2331,5
13	5,7	0,7	142,0	2364,8
14	6,6	0,9	306,5	1260,0
15	7,6	1,0	31,5	51,5
16	8,5	0,9	16,3	7,8
17	9,5	1,0	8,7	22,5
18	10,5	1,0	20,2	9,9
19	11,6	1,1	1,1	0,1
20	12,7	1,1	24,6	68,1
21	14,3	1,6	0,1	0,1

ANEXO A – Valores das concentrações de benzeno, tolueno e etanol no poço de monitoramento PM4 da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM).

Coleta	Nível de Profundidade (m)	Tempo (anos)	Benzeno (mg.L⁻¹)	Tolueno (mg.L⁻¹)	Etanol (mg.L⁻¹)
1	2,0	0,04	N.D.	N.D.	N.A.
2	2,0	0,1	N.D.	N.D.	N.D.
3	2,0	0,3	0,0046	0,0100	N.D.
4	2,0	0,5	0,11	0,12	83,10
5	2,0	0,7	8,44	3,93	1321,10
6	2,0	0,9	5,19	5,98	2078,00
7	2,0	1,4	2,29	2,84	2193,20
8	2,0	1,9	11,41	21,71	1027,88
9	2,5	2,7	6,58	20,33	N.D.
10	2,0	3,1	5,64	18,56	N.D.
11	2,0	3,8	4,72	14,31	329,57
12	2,0	5,0	0,38	9,33	N.D.
13	2,0	5,7	0,57	9,46	N.A.
14	2,0	6,6	1,23	5,04	N.D.
15	2,0	7,6	0,13	0,21	N.D.
16	2,5	8,5	0,07	0,03	N.D.
17	2,0	9,5	0,03	0,09	N.D.
18	2,0	10,5	0,08	0,04	N.D.
19	2,0	11,6	0,0046	N.D.	N.D.
20	2,0	12,7	0,10	0,27	N.D.
21	2,0	14,3	N.D.	N.D.	N.D.

Nota: N.D. = não detectado (abaixo do limite de detecção do cromatógrafo);
N.A. = não analisado.

ANEXO B – Artigo enviado à Revista Brasileira de Ciência do Solo.**INFLUÊNCIA DA TAXA DE DOSE POTENCIAL VARIÁVEL
EM ÁREAS CONTAMINADAS NO CÁLCULO DO RISCO À
SAÚDE HUMANA****Karina Lopes Joussef⁽¹⁾, Cristina Cardoso Nunes⁽²⁾, Elizabeth May
Pontedeiro⁽³⁾, Mário do Rosário⁽⁴⁾ & Henry Xavier Corseuil⁽⁵⁾****RESUMO**

Na gestão de áreas contaminadas por produtos perigosos, as metodologias tradicionais de avaliação de risco à saúde humana (i.e., RBCA) assumem que os receptores estão expostos a uma concentração máxima e constante, obtida em um único monitoramento ambiental, para toda a duração de exposição (25 – 30 anos). Por isso, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da temporalidade na quantificação do risco à saúde humana, considerando a variação das concentrações dos contaminantes de um experimento de campo com liberação controlada de gasolina brasileira, desde a sua liberação na água subterrânea até a sua completa atenuação. Os resultados da área experimental mostraram que as máximas concentrações de exposição de benzeno e tolueno estiveram presentes durante um

¹ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, Trindade. CEP: 88040-970 Florianópolis (SC). E-mail: kajoussef@yahoo.com.br;

² Pesquisadora do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Rua José Olímpio da Silva, 1326, Tapera. CEP: 88049-500 Florianópolis (SC). E-mail: crisnunes@ens.ufsc.br;

³ Pesquisadora do Programa de Energia Nuclear (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Horácio Macedo, 2030, Bloco G - Sala 206, Ilha do Fundão. CEP: 21941-914 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: bettinadulley@hotmail.com;

⁴ Consultor técnico do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Av. Horácio Macedo, 950, Ilha do Fundão. CEP: 21941-915 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: marioros@petrobras.com.br;

⁵ Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, Trindade. CEP: 88040-970 Florianópolis (SC). E-mail: henry.corseuil@ufsc.br;

25 **curto período se considerado uma duração de exposição de 25 anos.**
26 **Observou-se que a abordagem convencional de cálculo de risco**
27 **apresentou valores de risco com diferenças de duas ordens de**
28 **grandeza, dependendo do período amostrado. Nestas condições, a**
29 **disponibilidade de um procedimento complementar de**
30 **quantificação de risco com foco na variação da taxa de dose**
31 **potencial, em modelos que simulem os mecanismos de transporte e**
32 **transformação, poderá auxiliar no processo de tomada de decisão,**
33 **reduzindo as incertezas na definição de alternativas tecnológicas**
34 **mais adequadas para recuperação de áreas impactadas.**

35
36 **Termos de indexação: gerenciamento de áreas contaminadas,**
37 **avaliação de risco à saúde humana, atenuação natural, variação da**
38 **concentração.**

39
40 *SUMMARY: INFLUENCE OF VARIABLE POTENTIAL DOSE RATE*
41 *AT CONTAMINATED AREAS IN THE CALCULATION OF HUMAN*
42 *HEALTH RISK*

43
44 In the management of sites contaminated with hazardous
45 substances, traditional methodologies for human health risk assessment
46 (e.g., RBCA) assume that the receptors are exposed to a maximum and
47 constant concentration, obtained in a single environmental sampling, for
48 the entire exposure duration (25 - 30 years). This study aimed to
49 evaluate the influence of temporality in the quantification of human
50 health risk, using the variation of contaminants concentrations of a field
51 experiment with controlled release of Brazilian gasoline, from its release
52 in groundwater until its complete attenuation. The results of the
53 experimental area showed that the maximum exposure concentrations of
54 benzene and toluene were present during a short period when the
55 exposure duration of 25 years was considered. It was observed that the
56 conventional approach of risk calculation presented results with
57 differences of two orders of magnitude, depending on the sampling
58 period. Under these conditions, the availability of a complementary
59 procedure for quantifying risk focusing on the variation of potential dose
60 rate in models that simulate transport and transformation mechanisms
61 may aid in the decision-making process, reducing uncertainty in
62 choosing the more suitable technological alternatives to recover
63 impacted areas.

65 *Index terms: management of contaminated sites, human health risk*
66 *assessment, natural attenuation, variation of concentration.*

67

68

INTRODUÇÃO

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

A gestão dos impactos em solos contaminados em áreas rurais e urbanas, por produtos químicos industriais (Ferreira & Morita, 2012) e petróleo e seus derivados (Mezzari et al., 2011), tem exigido cada vez mais instrumentos que minimizem os riscos que essas áreas podem oferecer à população e ao meio ambiente. No processo de gerenciamento ambiental de áreas contaminadas ou de áreas com atividades potencialmente poluidoras, a avaliação de risco à saúde humana representa uma importante etapa na caracterização dos potenciais efeitos de substâncias tóxicas sobre saúde de indivíduos ou populações (NRC, 1983). Prevista no CONAMA nº 420/2009, a tomada de decisão baseada no risco permite avaliar a necessidade e priorizar as ações corretivas adequadas em função do risco real ou potencial, estabelecendo valores orientadores e metas de remediação específicas para o sítio impactado (USEPA, 1989a; CETESB, 2006).

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

As referências técnico-científicas mais conhecidas para a avaliação de risco à saúde humana em locais contaminados com produtos químicos e de derivados de petróleo estão reunidas na metodologia RBCA (*Risk-Based Corrective Action*) da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), através dos documentos ASTM E1739-95 (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*) e ASTM E2081-00 (*Standard Guide for Risk-Based Corrective Action*). A metodologia RBCA foi elaborada conforme orientações da USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), sendo composta por uma sequência lógica de procedimentos e decisões, organizada em etapas (níveis). O primeiro nível aponta para a utilização de padrões genéricos estabelecidos pela legislação, seguido pelos níveis mais complexos, com coleta de dados e análise, de acordo com a especificidade do local (ASTM, 2000; 2010). No Brasil, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) instituiu em 2006 o procedimento ACBR (Ação Corretiva Baseada no Risco), tomando como base a metodologia RBCA (CETESB, 2006).

102

103

104

A quantificação do risco depende da caracterização da exposição humana a compostos químicos presentes no meio físico, determinada através das concentrações de exposição das substâncias que oferecem

105 risco à saúde humana nas áreas potencialmente contaminadas. Para a
106 definição da concentração provável com a qual o receptor pode entrar
107 em contato durante a duração de exposição, utiliza-se tanto a
108 concentração média dos valores de concentrações coletados, como o
109 limite superior de confiança (95 %) da média (UCL95), ou a
110 concentração máxima para o ponto de exposição (USEPA, 1989a;
111 1992a; 2002; CETESB, 2001). Dadas as limitações apresentadas para o
112 uso de uma concentração média representativa da área impactada, o uso
113 da concentração máxima obtida em um único monitoramento ambiental
114 é comumente utilizado para a quantificação do risco. No entanto, a
115 concentração máxima medida durante a amostragem ambiental nem
116 sempre será conservadora, pois na etapa de investigação detalhada, o
117 monitoramento periódico do meio não é realizado, e logo, não se tem
118 outras medições que confirmem se a concentração máxima escolhida
119 corresponde à máxima concentração que poderia ocorrer na área.

120 A modelagem matemática é um instrumento de apoio nas
121 avaliações de risco, onde modelos de transporte e transformação são
122 requeridos para estimar futuras concentrações em pontos de exposição
123 contaminados, não contaminados ou em pontos onde não existem dados
124 de monitoramento (USEPA, 1989a; CETESB, 2001). Entretanto,
125 mesmo quando modelos matemáticos (Bioscreen (Newell et al., 1996),
126 RISC (Spence & Walden, 2001), RBCA Tool Kit (Connor et al., 2007),
127 SCBR (Corseuil et al., 2006; Colonese, 2010; Schneider et al., 2012)),
128 que simulam os fenômenos naturais, são utilizados para obter
129 concentrações ao longo do tempo em pontos de exposição de interesse, a
130 escolha de um único valor é mantida para o cálculo do risco (USEPA,
131 1989a; 1992a). Isso indica que, sejam por dados monitorados ou
132 simulados, as metodologias tradicionais supõem que os receptores
133 estarão expostos a uma concentração constante ao longo de toda a
134 duração de exposição (25 ou 30 anos, dependendo do tipo de receptor e
135 uso do solo).

136 Nas metodologias de avaliação de risco de materiais radioativos
137 (IAEA 2004a,b) é usual a utilização de modelos de transporte para
138 prognosticar a variação das concentrações dos radionucleotídeos ao
139 longo do tempo no meio ambiente. A partir das concentrações
140 simuladas, pode-se calcular a dose anual e/ou risco anual radiológico
141 como uma função do tempo, e comparar os resultados obtidos
142 temporalmente com os limites estabelecidos pelas legislações (IAEA,
143 1999; CNEN, 2005; Pontedeiro et al., 2007; 2010). Sob a mesma ótica
144 utilizada na análise de risco de rejeitos radioativos, diversos estudos têm

145 aprofundado a influência da temporalidade das concentrações na
146 toxicidade e no risco de substâncias químicas ambientais (Bién et al.,
147 2004; Chen, 2009; Baciocchi et al., 2010; Andricevic et al., 2012). O
148 objetivo deste trabalho é apresentar um estudo de caso de um
149 experimento de campo com liberação controlada de gasolina brasileira
150 (contendo 24 % de etanol) e monitorado durante 14 anos (Corseuil et al.,
151 2011) para avaliar a influência da temporalidade na quantificação do
152 risco à saúde humana, considerando a variação das concentrações dos
153 contaminantes desde a sua liberação na água subterrânea até a sua
154 completa atenuação. O estudo de caso utiliza como rota de exposição a
155 ingestão de água subterrânea, no entanto, os conceitos aqui discutidos
156 são aplicáveis para outras rotas de exposições a partir de solos
157 contaminados.

158

159

MATERIAIS E MÉTODOS

160

Estudo de Caso

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

O experimento de liberação controlada de gasolina com etanol está localizado no sul da cidade de Florianópolis (SC), na Fazenda Experimental da Ressacada, e teve início em 1998 com a liberação de 100 L de gasolina com 24 % de etanol no nível do lençol freático (0,8 a 1,8 m de profundidade). A fração média de carbono orgânico da área é de 0,06 %, e o solo local é caracterizado como areia argilosa nas camadas superiores e areia fina na subsuperfície com menos de 5 % de silte e argila. O clima regional é mesotérmico úmido, com precipitação anual de 1600 mm. Na zona saturada, a condutividade média é $1,1 \times 10^{-4}$ cm s^{-1} , o gradiente hidráulico médio, $0,018 \text{ m m}^{-1}$ e a porosidade efetiva, 0,2. A área é composta por 51 poços multinível (1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m de profundidade em relação ao nível do solo) instalados na direção preferencial do fluxo subterrâneo (Corseuil et al., 2011).

Para o modelo conceitual de exposição da área ANM, considerou-se trabalhadores em uso de solo comercial/industrial expostos à ingestão de água subterrânea contaminada (Quadro 1). Dentre os hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX presentes na gasolina, os compostos benzeno e tolueno foram selecionados para as avaliações de risco. A escolha destas substâncias como compostos químicos de interesse é devida a sua conhecida alta solubilidade relativa em água (AFCEE, 1998) e toxicidade à saúde humana (USEPA 1998; 2005), além de representarem naturezas tóxicas distintas (carcinogênico

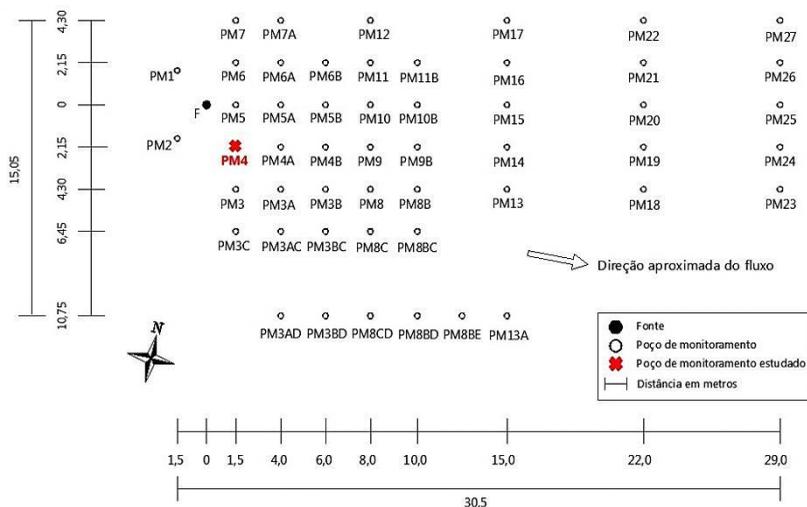
185 e não carcinogênico, respectivamente). Os dados temporais de benzeno
 186 e tolueno utilizados para quantificação do risco pertencem ao poço de
 187 monitoramento PM4, distante a 2,6 m à jusante da fonte, e que
 188 apresentou as maiores concentrações destas substâncias (nas
 189 profundidades 2,0 e 2,5 m), configurando assim, um cenário
 190 conservador. No último monitoramento realizado no poço PM4 (após
 191 14,3 anos da liberação do combustível), concentrações dissolvidas de
 192 benzeno estavam abaixo do limite de detecção ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) (USEPA,
 193 1993), caracterizando a completa atenuação desses compostos. A
 194 distribuição dos poços de monitoramento, a direção preferencial do
 195 fluxo e a localização da fonte e do poço PM4 são apresentadas na figura
 196 1.

197
 198 **Quadro 1. Parâmetros de exposição para trabalhadores em uso de solo**
 199 **comercial/industrial para a rota de ingestão de água subterrânea.**

Parâmetros	Valores
Taxa de ingestão ¹ (<i>IR</i>)	1 L.dia ⁻¹
Frequência de exposição ¹ (<i>EF</i>)	250 dias.ano ⁻¹
Duração de exposição ¹ (<i>ED</i>)	25 anos
Peso corpóreo ¹ (<i>BW</i>)	70 kg
Tempo médio para efeitos carcinogênicos ¹ (<i>AT_c</i>)	70 anos
Tempo médio para efeitos não carcinogênicos ¹ (<i>AT_{nc}</i>)	25 anos
Fator de carcinogenicidade – benzeno ² (<i>SF</i>)	0,055 mg ⁻¹ .(kg.dia)
Dose de referência crônica – tolueno ² (<i>RfD</i>)	0,08 mg.(kg.dia) ⁻¹

200 ⁽¹⁾ ASTM, 2010; ⁽²⁾ IRIS, 2009.

201



202
203 **Figura 1. Representação da área experimental da Atenuação Natural**
204 **Monitorada (ANM) com sua fonte, poços de monitoramento e direção**
205 **preferencial do fluxo da água subterrânea (aproximada).**

206
207 **Avaliação de risco à saúde humana**
208

209 A metodologia RBCA segue as recomendações da USEPA
210 (USEPA, 1988; 1989a,b,c), onde a quantificação do risco assume uma
211 relação linear entre a dose de contaminantes e o risco à saúde do
212 indivíduo, com base no critério da Exposição Máxima Razoável (EMR)
213 (USEPA, 1989a; CETESB, 2001; ASTM, 2000; 2010). As doses são
214 frequentemente apresentadas como taxas de dose potencial (mg ano^{-1}),
215 ou a quantidade do composto químico ingerido, inalado ou absorvido
216 pela pele (dose potencial) por unidade de tempo (USEPA, 1992b; WHO,
217 1999). Nas avaliações de risco à saúde humana, as taxas de dose
218 potencial devem ser expressas de maneira que possam ser comparadas
219 com os dados disponíveis de dose-resposta, e por isso são geralmente
220 expressas como uma dose média diária por unidade de peso corpóreo
221 ($\text{mg kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$), denominada dose de ingresso (USEPA, 1989a). A
222 equação 1 apresenta a expressão utilizada para o cálculo da dose de
223 ingresso a partir da ingestão de água subterrânea.

224
225
$$I = \frac{C \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot 365 \left(\frac{\text{dias}}{\text{ano}}\right)} \quad (1)$$

226 onde I é a dose de ingresso ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$); C é a concentração do
 227 contaminante na água subterrânea (mg L^{-1}); IR é a taxa de ingestão de
 228 água subterrânea (L dia^{-1}); EF é a frequência de exposição (dias ano^{-1});
 229 ED é a duração de exposição (anos); BW é o peso corpóreo (kg); AT é o
 230 tempo médio (anos).

231 Para efeitos carcinogênicos, o risco (R) é estimado a partir do
 232 fator de carcinogenicidade (SF) como a probabilidade de um indivíduo
 233 desenvolver câncer durante o seu tempo de vida (Equação 2). O risco de
 234 substâncias não carcinogênicas é avaliado pela comparação entre a dose
 235 de ingresso (I) e a dose de referência (RfD), para uma duração de
 236 exposição similar, representada pelo quociente de perigo (HQ) (Equação
 237 3). Ainda que a RfD , estimada em curvas de dose-resposta, de uma
 238 determinada substância química possa estar disponível para vários
 239 tempos de exposição considerados pela EPA (agudo – inferior a 2
 240 semanas; subcrônico – entre 2 semanas e 7 anos; crônico – entre 7 anos
 241 e o tempo de vida), neste trabalho optou por utilizar o parâmetro
 242 toxicológico crônico por fornecer valores de risco não carcinogênicos
 243 mais conservadores.

$$244 \quad R = I \cdot SF \quad (2)$$

$$245 \quad HQ = \frac{I}{RfD} \quad (3)$$

246
 247 onde R é o risco carcinogênico (adimensional); SF é o fator de
 248 carcinogenicidade ($\text{mg}^{-1} \text{ kg dia}$); HQ é o quociente de perigo
 249 (adimensional); RfD é a dose de referência ($\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). Neste estudo,
 250 o nível tolerável de risco carcinogênico adotado foi de 10^{-5} (CETESB,
 251 2006, 2007; CONAMA, 2009; ASTM, 2010). Para a análise de
 252 substâncias não carcinogênicas, quando a relação entre dose de ingresso
 253 e dose de referência for maior que 1 (um), existe perigo de efeitos
 254 adversos à saúde humana (USEPA, 1989a).
 255
 256
 257

258 **Risco a partir da taxa de dose potencial variável**

259
 260 Como as concentrações dos contaminantes variam temporalmente
 261 no meio impactado, a quantidade dos compostos que entra em contato
 262 com o organismo humano não é constante ao longo do tempo. Dessa
 263 forma, a taxa de dose potencial para um tempo qualquer ($TD_{pot,t}$) pode
 264 ser calculada como o produto entre a concentração de exposição no

265 tempo correspondente ($C_{POE,t}$) e a taxa de consumo de água subterrânea
 266 ($IR * EF$) (Equação 4).

267 A dose potencial total (massa total ingerida) do composto
 268 químico ($Dpot_{TOTAL}$) para o tempo total de exposição (n) corresponde a
 269 somatória dos valores das taxas de doses potenciais recebidas durante
 270 vários intervalos de exposição (ED_t) (Equação 5). A duração de
 271 exposição de cada concentração (ED_t) é variável e equivalente ao
 272 intervalo de tempo entre as coletas. O tempo total de exposição (n) é
 273 fixo e deve estar de acordo com o receptor e uso de solo considerado.

274

$$275 \quad TDpot_{,t} = C_{POE,t} \cdot IR \cdot EF \quad (4)$$

276

$$277 \quad Dpot_{TOTAL} = \sum_{t=1}^n TDpot_{,t} \cdot ED_t \cdot \frac{10^{-3} \text{ g}}{\text{mg}} \quad (5)$$

278

279 onde $TDpot_{,t}$ é a taxa de dose potencial no tempo t (mg ano^{-1}); $C_{POE,t}$ é a
 280 concentração de exposição no tempo t (mg L^{-1}); $Dpot_{TOTAL}$ é a dose
 281 potencial total (g) para a duração de exposição; n é a duração de
 282 exposição (anos); ED_t é a duração de exposição para a concentração no
 283 tempo t (anos).

284 A partir das doses potenciais totais (Equação 5) é possível
 285 calcular o risco para substâncias carcinogênicas (Equação 6) e não
 286 carcinogênicas (Equação 7).

287

$$288 \quad R_{TOTAL} = \left[\frac{Dpot_{TOTAL}}{BW \cdot AT_c} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{\text{g}} \right] \cdot SF \quad (6)$$

289

$$290 \quad HQ_{TOTAL} = \left[\frac{Dpot_{TOTAL}}{BW \cdot AT_{nc} \cdot RfD} \cdot \frac{10^3 \text{ mg}}{\text{g}} \right] \quad (7)$$

291

292 onde R_{TOTAL} e HQ_{TOTAL} são os riscos carcinogênico e não carcinogênico
 293 totais, respectivamente (adimensional); AT_c é o tempo médio para
 294 efeitos carcinogênicos (anos); AT_{nc} é o tempo médio para efeitos não
 295 carcinogênicos (anos).

296

297

297 RESULTADOS E DISCUSSÃO

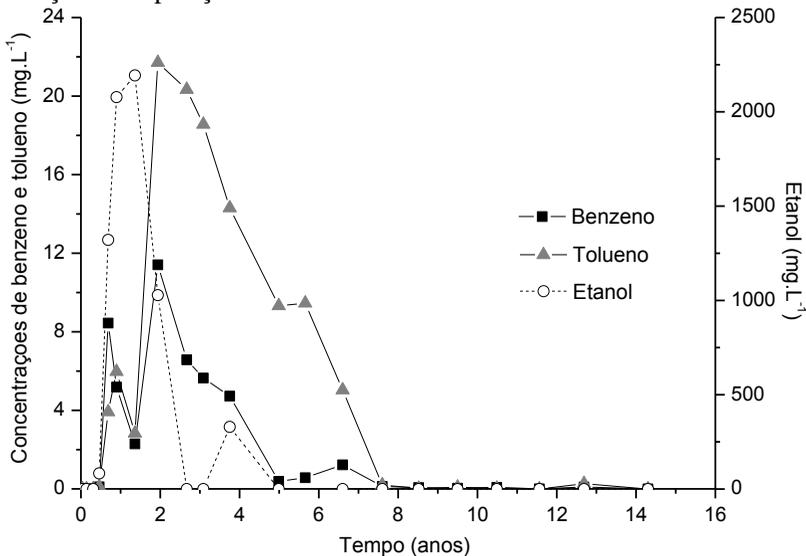
298

299 Concentrações de exposição na área experimental

300

301 Processos de dissolução, transporte e biodegradação são
 302 responsáveis pela redução de massa e de concentrações dos poluentes ao

303 longo do tempo (Wiedemeier et al., 1999). Concentrações medidas de
 304 benzeno e tolueno próximas da fonte (PM4) de um estudo de atenuação
 305 natural com gasolina brasileira demonstram as variações das
 306 concentrações de exposição (Figura 2). Nos primeiros meses, as
 307 concentrações de benzeno e tolueno eram baixas devido à lenta
 308 dissolução destes compostos da fonte para a água subterrânea. Máximas
 309 concentrações na água subterrânea próximas à fonte (PM4) de benzeno e
 310 tolueno (respectivamente $11,41 \text{ mg L}^{-1}$ e $21,71 \text{ mg L}^{-1}$) foram atingidas
 311 aproximadamente 2,0 anos após a liberação da gasolina. Durante esse
 312 tempo (até 2,0 anos), o etanol foi o substrato preferencial da
 313 biodegradação inibindo a atenuação dos hidrocarbonetos
 314 monoaromáticos (Corseuil et al., 2011). Após 14,3 anos do início do
 315 experimento, as concentrações aquosas de benzeno e de tolueno na
 316 região da fonte já estavam abaixo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (limite de detecção). Estes
 317 resultados demonstram que as máximas concentrações de exposição
 318 estiveram presentes na área durante um pequeno intervalo de tempo da
 319 duração de exposição considerado.



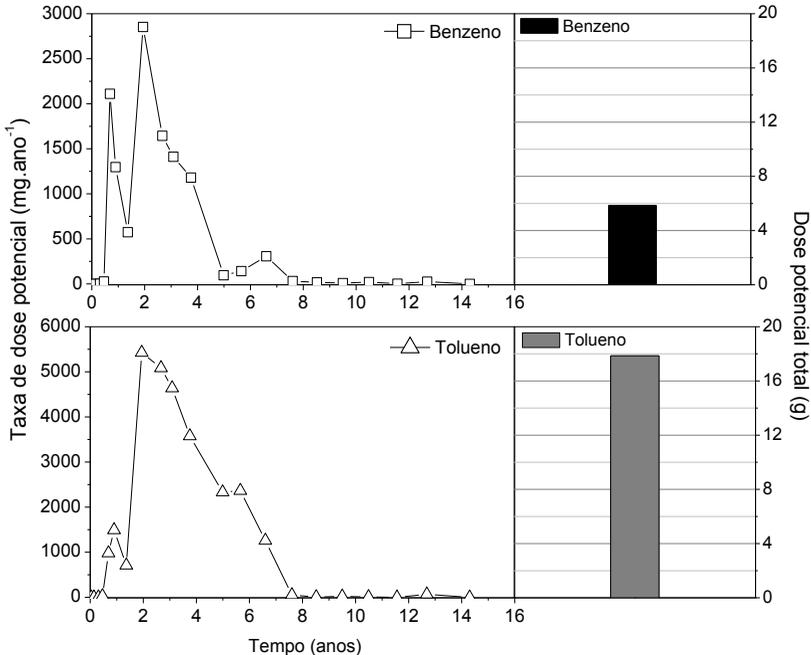
320
 321 **Figura 2. Concentrações de exposição de benzeno (—■—), tolueno (—▲—)**
 322 **e de etanol (—○—) no poço de monitoramento PM4 da área experimental da**
 323 **atenuação natural monitorada (ANM).**
 324

325 **Taxa de dose potencial variável**

326 A taxa de dose potencial ($TDpot_i$) é definida como a quantidade
327 de produto que ingressa no corpo humano por unidade de tempo
328 (USEPA, 1992b). Sendo as concentrações dos contaminantes variáveis
329 temporalmente, a ingestão dos compostos associada ao cenário de
330 contaminação é um processo intermitente em vez de contínuo (USEPA,
331 1992b). As taxas de doses potenciais (Equação 4) do benzeno e tolueno
332 foram estimadas a partir do produto entre as concentrações de exposição
333 nos diversos tempos de monitoramento (Figura 2) e a taxa de consumo
334 de água subterrânea ($IR*EF$) (Quadro 1). As maiores taxas de dose
335 potencial (poço PM4) de benzeno ($2.852,8 \text{ mg ano}^{-1}$) e de tolueno
336 ($5.426,5 \text{ mg ano}^{-1}$) foram atingidos no tempo amostral de 1,9 anos
337 (Figura 3). Nos primeiros meses do experimento e após 8 anos da
338 liberação do combustível, as taxas de dose potencial dos compostos
339 químicos de interesse foram insignificantes devido às baixas
340 concentrações presentes desses contaminantes na água subterrânea.
341 Estes resultados demonstram como a taxa de dose potencial variou
342 significativamente ao longo dos anos, mesmo na região próxima à
343 presença do composto em fase livre.

344 A dose potencial total ($Dpot_{TOTAL}$) (i.e., massa total ingerida no
345 tempo total de exposição) pode ser representada como a soma das taxas
346 de doses potenciais recebidas durante vários eventos de exposição
347 (USEPA, 1992b; WHO, 1999). A partir das taxas de doses potenciais
348 dos compostos químicos de interesse (benzeno e tolueno) e de suas
349 respectivas durações de exposição (ED_i) (Figura 3), foi possível
350 determinar a dose potencial total na área em estudo (Equação 5). Desde
351 o início do experimento até a completa exaustão dos contaminantes, a
352 dose potencial total ingerida de benzeno foi de 5,9 g, e de tolueno, de
353 17,9 g (para um receptor próximo à fonte - PM4) (Figura 3).

354 Aplicando-se a metodologia RBCA, o cálculo da dose potencial
355 total seria realizado a partir de um único valor de taxa de dose potencial
356 que se mantém constante, e dependente do tempo amostral. Por
357 exemplo, as doses potenciais totais, considerando as concentrações dos
358 contaminantes nos tempos amostrais de 0,5 anos, 1,9 anos e 5,0 anos
359 (parâmetros de exposição IR, EF, ED - Quadro 1) indicariam uma
360 quantidade total ingerida de benzeno, respectivamente de 0,7 g, 71,3 g e
361 2,4 g. Para o tolueno, as doses potenciais totais seriam de 0,74 g (0,5
362 anos), 135,7 g (1,9 anos) e 58,3 g (5,0 anos). Desta forma, a dose
363 potencial total utilizada para o cálculo de risco à saúde humana pode ser
364 muito superior ou inferior à dose real ingerida dos compostos químicos.
365



366
367
368
369

Figura 3. Taxas de dose potencial variável e doses potenciais totais de benzeno e de tolueno na região da fonte (poço PM4) da área experimental ANM.

370

Risco total

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

O risco total é proporcional à quantidade total do contaminante ingerida ao longo da duração de exposição. As doses potenciais de benzeno e tolueno permitiram quantificar os riscos totais para essas substâncias no poço de monitoramento PM4 (Equações 6 e 7). O risco carcinogênico total do benzeno foi de $1,8 \times 10^{-4}$, enquanto que para o tolueno, o risco não carcinogênico total foi de $3,5 \times 10^{-1}$. Considerando a metodologia RBCA e as doses potenciais totais apresentadas no item anterior, o risco carcinogênico para o benzeno seria de $2,0 \times 10^{-5}$ (0,5 anos), $2,2 \times 10^{-3}$ (1,9 anos) e $7,3 \times 10^{-5}$ (5,0 anos), e o risco não carcinogênico para o tolueno seria de $1,4 \times 10^{-2}$ (0,5 anos), $2,7 \times 10^0$ (1,9 anos) e $1,1 \times 10^0$ (5,0 anos). Os maiores valores de risco (carcinogênico e não carcinogênico) obtidos para o estudo de caso pela metodologia RBCA ocorrem no intervalo de tempo onde as maiores doses potenciais totais dos contaminantes estariam presentes (1,9 anos). Como a

386 quantificação da dose potencial total pela a metodologia RBCA está
387 condicionada a uma única e constante taxa de dose potencial, que por
388 sua vez, é dependente do tempo monitorado, estes valores conservadores
389 de risco somente seriam obtidos caso esta avaliação fosse realizada
390 aproximadamente 2 anos após a liberação do produto na água
391 subterrânea, ou seja, exatamente no momento onde as maiores
392 concentração de poluentes estiveram presentes na área investigada.

393

394

CONCLUSÕES

395

396 Este trabalho discutiu o conceito de temporalidade na
397 quantificação do risco à saúde humana, utilizando um experimento de
398 campo com liberação controlada de gasolina brasileira, monitorado por
399 mais de 14 anos. Observou-se que a abordagem convencional de cálculo
400 de risco, que considera a exposição aos receptores através de uma
401 concentração constante ao longo de toda a duração de exposição, não
402 refletiu as variações das concentrações dos contaminantes ocorridas
403 desde o início da sua liberação na água subterrânea até a sua completa
404 exaustão. Os resultados do experimento de campo mostraram que as
405 máximas concentrações de exposição de benzeno e tolueno estiveram
406 presentes durante um curto intervalo de tempo se considerado uma
407 duração de exposição de 25 anos. Por essa razão, os valores de risco
408 calculados pela metodologia RBCA apresentaram diferenças de duas
409 ordens de grandeza, dependendo do tempo amostrado. Como a
410 quantificação do risco, na maioria dos casos, não é baseada em dados
411 históricos da área, mas sim em amostragens únicas e aleatórias, a
412 concentração máxima da área em um dado tempo amostral não
413 necessariamente fornecerá valores de risco conservadores. Sendo assim,
414 cuidados devem ser tomados pelos órgãos ambientais em relação às
415 incertezas no cálculo do risco à saúde humana baseado em um único
416 monitoramento.

417 Os dados apresentados neste trabalho confirmaram, com um
418 estudo de campo, a influência da variação das concentrações na
419 quantificação do risco. A utilização da taxa de dose potencial variável
420 como alternativa complementar para o cálculo de risco à saúde humana,
421 especialmente no caso da gasolina brasileira, vai depender do uso de
422 modelos matemáticos que simulem os processos de transporte e
423 transformação dos compostos aromáticos, e levem em consideração a
424 presença de biocombustíveis. A Universidade Federal de Santa Catarina
425 desenvolveu em parceria com a Petrobras um software (SCBR) que

426 permite aplicar estes conceitos para as peculiaridades da gasolina
427 brasileira, mas que também pode ser utilizado para gestão ambiental de
428 solos contaminados por outros poluentes orgânicos e inorgânicos. A
429 disponibilidade de um procedimento complementar de cálculo de risco
430 com foco na variação da taxa de dose potencial, para a duração de
431 exposição prevista na metodologia adotada, poderá auxiliar no processo
432 de tomada de decisão, reduzindo as incertezas na definição de
433 alternativas tecnológicas mais adequadas para recuperação de áreas
434 impactadas.

435

436

437

AGRADECIMENTOS

438

439

440

441

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado do primeiro
autor e a Petrobras (CENPES) pelo financiamento dos estudos de
campo.

442

443

LITERATURA CITADA

444

445

446

447

448

449

AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE -
AFCEE. Handbook for Remediation of Petroleum – Contaminated Sites
(A Risk-Based Strategy). Technology Transfer Division, Brook AFB,
Texas, 1998. Disponível em:
<<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a418936.pdf>>. Acesso em 19
ago. 2012.

450

451

452

453

454

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM.
Standard Guide for Risk-Based Corrective Action (E 2081-00). West
Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2000.

455

456

457

458

459

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM.
Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum
Release Sites (E 01739-95 - Reapproved 2010). West Conshohocken,
PA, American Society for Testing and Materials, 2010.

460

461

462

463

ANDRICEVIC, R.; SRZIC, V. & GOTOVAC, H. Risk characterization
for toxic chemicals transported in aquifers. Adv. Water Res., 36:86-97,
2012.

464

465

BACIOCCHI, R., BERARDI, S. & VERGINELLI, I. Human health risk
assessment: Models for predicting the effective exposure duration of on-

- 466 site receptors exposed to contaminated groundwater. *J. Hazard. Mater.*,
467 181:226-233, 2010.
- 468
- 469 BIÉN, J.D.; ter MEER, J.; RULKENS, W.H. & RIJNAARTS, H.H.M.
470 A GIS-based approach for the long-term prediction of human health
471 risks at contaminated site. *Environ. Model. and Assess.*, 9:221-226,
472 2004.
- 473
- 474 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO -
475 CETESB. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2.ed. São
476 Paulo, CETESB, 2001. 612p.
- 477
- 478 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO -
479 CETESB. Anexo VII - Decisão de Diretoria nº 010/2006/C. Ações
480 corretivas baseadas em risco (ACBR) aplicadas a áreas contaminadas
481 com hidrocarbonetos derivados de petróleo e outros combustíveis
482 líquidos – procedimentos. São Paulo, 2006. Disponível em:
483 <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/decisao_dir
485 etoria_26_01_06.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/decisao_dir
484 etoria_26_01_06.pdf)>. Acesso em 23 jan. 2012.
- 486
- 487 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO -
488 CETESB. Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E. Dispõe sobre o
489 procedimento para o gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo,
490 2007. Disponível em:
491 <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerencia
493 mento_ac.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/proced_gerencia
492 mento_ac.pdf)>. Acesso em 18 jan. 2012.
- 494
- 495 CHEN, B. Water pollution simulation and health risk assessment
496 through a refined contaminant transport model. *Water Air Soil Poll.*,
497 200:323-339, 2009.
- 498
- 499 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - CNEN.
500 Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica (CNEN-NN-3.01). Rio de
501 Janeiro, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2005. 27p.
- 502
- 503 COLONESE, B. L. Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de
504 áreas contaminadas - estudo de caso: terminal de petróleo de São
505 Sebastião. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
143p. (Dissertação de Mestrado)

- 506 CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA.
507 Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e
508 valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de
509 substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento
510 ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência
511 de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente. Governo do
512 Brasil, 2009. 16p.
513
- 514 CONNOR, J.A.; BOWERS, R. L.; MCHUGH, T. E. & SPEXET, A. H.
515 RBCA Tool Kit for Chemical Releases - Software Guidance Manual.
516 GSI Environmental Inc. Version 2. Houston, Texas, 2007. 120p.
517
- 518 CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M. & MALISKA
519 JR, M. Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo
520 matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de
521 águas subterrâneas contaminadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE
522 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 14, Curitiba, 2006. Anais... São Paulo,
523 Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2006. n.p.
524
- 525 CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER,
526 M. R.; NUNES, C.C.; ROSÁRIO, M. & ALVAREZ, P.J.J. BTEX
527 Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical
528 Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation.
529 Environ. Sci Techn., 45:3422-3429, 2011.
530
- 531 FERREIRA, I. D. & MORITA, D. M. Biorremediação de Solo
532 Contaminado por isobutanol, bis-2-etil-hexilftalato e di-isodeciltalato.
533 R. Bras. Ci. Solo, 36:643-652, 2012.
534
- 535 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA. Near
536 surface disposal of radioactive waste - Safety Standards Series (No. WS-
537 R1). Vienna, International Atomic Energy Agency, 1999. 42p.
538
- 539 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA. Safety
540 assessment methodologies for near surface disposal facilities - Results
541 of a co-ordinated research project. Volume 1 - Review and enhancement
542 of safety assessment approaches and tools. Vienna, International Atomic
543 Energy Agency, 2004a. 413p.
544

- 545 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA. Safety
546 assessment methodologies for near surface disposal facilities - Results
547 of a co-ordinated research project. Volume 2 – Test case. Vienna,
548 International Atomic Energy Agency, 2004b. 338p.
549
- 550 INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM - IRIS. A – Z List of
551 Substances. Disponível em:
552 <<http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>
553 eList> . Acesso em 03 jul. 2012.
554
- 555 MEZZARI, M.P.; ZIMERMANN, D. M. H.; CORSEUIL, H.X. &
556 NOGUEIRA, A. V. Potential of Grasses and Rhizosphere Bacteria
557 for Bioremediation of Diesel-Contaminated Soils. R. Bras. Ci. Solo, 35:
558 2227-2236, 2011.
559
- 560 NEWELL, C. J.; McLEOD, R.K. & GONZALES, J.R. BIOSCREEN -
561 Natural Attenuation Decision Support System. Cincinnati, Ohio, United
562 States Environmental Protection Agency, 1996. 100p.
563
- 564 NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC. Commission on Life
565 Sciences. Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks
566 to Public Health. Risk assessment in the Federal Government: managing
567 the process. Washington, National Academy Press, 1983. 191p.
568
- 569 PONTEDEIRO, E. M. B. D.; HEILBRON FILHO, P. F. L. & COTTA,
570 R.M. Assessment of the Mineral Industry NORM/TENORM Disposal in
571 Hazardous Landfills. J. Hazar. Mat., 136:563-568, 2007.
572
- 573 PONTEDEIRO, E. M.; van GENUCHTEN, M.Th.; COTTA, R.M. &
574 SIMUNEK, J. The effects of preferential flow and soil texture on risk
575 assessments of a NORM waste disposal site. J. Hazar. Mat., 174:648-
576 655, 2010.
577
- 578 SCHNEIDER, A. C.; NUNES, C. C.; JOUSSEF, K. L.; SCHVEITZER
579 JUNIOR, A.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M. & CORSEUIL, H.
580 X. SCBR model as a decision support system tool for management of
581 biofuels contaminated sites. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO
582 DE CFD APLICADO À INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS, 5, Rio de
583 Janeiro, 2012. Rio de Janeiro, Engineering Simulation and Scientific
584 Software – ESSS, 2012.

585

586 SPENCE, L. R. & WALDEN, T. RISC4 - Risk-Integrated Software for
587 Clean-Ups. User's Manual. Pleasanton, CA, BP Oil International, 2001.
588 463p.

589

590 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
591 USEPA. Superfund Exposure Assessment Manual (EPA/540/1-
592 88/0012). Washington, D.C, United States Environmental Protection
593 Agency, 1988.

594

595 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
596 USEPA. Risk Assessment Guidance for Superfund - Vol. 1: Human
597 Health Evaluation Manual - Part A (EPA/540/1-89/002). Washington,
598 D.C, United States Environmental Protection Agency, 1989a.

599

600 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
601 USEPA. Exposure Factors Handbook (EPA/600/8-89/043). Washington,
602 D.C, United States Environmental Protection Agency, 1989b.

603

604 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
605 USEPA. Supplemental Risk Assessment Guidance for the Superfund
606 Program (EPA/901/5-89/001). Washington, D.C, United States
607 Environmental Protection Agency, 1989c.

608

609 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
610 USEPA. Supplemental Guidance to RAGS: Calculating the
611 Concentration Term (PB92 - 963373). Washington, D.C, United States
612 Environmental Protection Agency, 1992a.

613

614 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
615 USEPA. Guidelines for Exposure Assessment (EPA/600/Z-92/001).
616 Washington, D.C, United States Environmental Protection Agency,
617 1992b.

618

619 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
620 USEPA. Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography
621 (Method 300.0). Cincinnati, Ohio, United States Environmental
622 Protection Agency, 1993.

623

- 624 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
625 USEPA. Carcinogenic Effects of Benzene: An Update (EPA/600/P-
626 97/001F). Washington, D.C, United States Environmental Protection
627 Agency, 1998.
628
- 629 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
630 USEPA. Calculating Upper Confidence Limits for Exposure Point
631 Concentrations at Hazardous Waste Sites (OSWER 9285.6-10).
632 Washington, D.C, United States Environmental Protection Agency,
633 2002.
634
- 635 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY -
636 USEPA. Toxicological Review of Toluene (EPA/635/R-05/004).
637 Washington, D.C, United States Environmental Protection Agency,
638 2005.
639
- 640 WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.& WILSON, J. T.
641 Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the
642 Subsurface. 1.ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1999. 244p.
643
- 644 WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Principles for the
645 Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals
646 (Environmental Health Criteria 210). Switzerland, Geneva, World
647 Health Organization, 1999.