

## USO DA AÇÃO CORRETIVA BASEADA NO RISCO - RBCA - NOS CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR GASOLINA NO BRASIL

**Alexandra Rodrigues Finotti<sup>(1)</sup>**

Engenheira Civil, mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

**Henry Xavier Corseuil**

Professor da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan, EUA.

FOTO

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CTC - Trindade - Florianópolis - SC - CEP: 88010-970 - Brasil - Tel: (048) 231-9597 - Fax: (048) 231-9823 - e-mail: corseuil@ens.ufsc.br.

### RESUMO

Modelos matemáticos baseados em avaliação de risco tem sido usados na seleção de novos parâmetros de remediação de solos e águas subterrâneas. No caso específico de contaminação por derramamento de derivados de petróleo tem sido adotada nos Estados Unidos a ação corretiva baseada no risco, RBCA. Entretanto a utilização de qualquer, programa ou qualquer ferramenta no caso das contaminações com gasolina brasileira deve levar em consideração a presença de 22% de etanol adicionados na nossa gasolina. Este trabalho procura avaliar o comportamento de um dos modelos usados na RBCA para seleção de níveis de remediação em presença da mistura de gasolina com etanol. Foi feito um reconhecimento dos modelos matemáticos usados bem com sua origem e comportamento durante as simulações para que se pudesse avaliar a aplicabilidade do RBCA às contaminações com gasolina e etanol.

**PALAVRAS-CHAVE:** RBCA, Risco Ambiental, Modelagem Matemática, Solo e Água Subterrânea, Gasolina, Etanol.

### INTRODUÇÃO

A remediação de solos e águas subterrâneas envolve altos custos, longos períodos de tempo e em alguns casos as limitações tecnológicas impedem o alcance de padrões de remediação muito exigentes, como os de potabilidade por exemplo. Na tentativa de racionalizar a utilização de recursos para a remediação e resguardar a saúde das populações expostas à esse tipo de contaminação, os padrões de remediação tem sido revistos com base em estudos de avaliação de riscos. A avaliação de risco permite a seleção de padrões específicos para cada sítio em função de suas características físicas, da proximidade de populações, do uso do solo, enfim do risco que a contaminação representa para uma determinada região.

Dentro desta linha de seleção de parâmetros baseados no risco a RBCA, ou ação corretiva baseada no risco, tem merecido destaque por estar sendo implantada nos Estados Unidos voluntariamente por praticamente todos dos estados daquele país. A RBCA é uma metodologia genérica de avaliação e remediação de sítios contaminados por produtos, entretanto um guia especial para contaminação através de vazamentos devidos a tanques de armazenamento subterrâneos foi desenvolvido pela ASTM (American Society for Testing and Material) e é designada RBCA para sítios contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Contaminações por tanques subterrâneos tem merecido destaque em postos de abastecimento de combustíveis devido ao grande número destes estabelecimentos e a grande quantidade de ocorrências desta natureza. Nos Estados Unidos existem 1,5 milhões de tanques subterrâneos e foram detectados vazamentos em cerca de 650.000. No Brasil existem aproximadamente 27.000 tanques subterrâneos de combustíveis. Não se tem números relativos a vazamentos mas sabendo-se que a vida útil de um tanque é de cerca de 20 anos e houve um grande aumento no número de postos de combustíveis da década de 70 no Brasil. Dessa forma grande parte destes postos pode estar com seus tanques com vida útil expirada. Um caso bem ilustrativo do que pode estar acontecendo no subsolo do país foi reportado em Joinville (SC): dos 65 postos inspecionados apenas "1" não apresentou nenhum tipo de contaminação da água subterrânea (Cadorin, 1996).

Nos casos de contaminação de solos e águas subterrâneas por gasolina os compostos que causam maior preocupação são os BTX (benzeno, tolueno e xileno) por serem os componentes da gasolina mais solúveis em água. A gasolina derramada vai estar inicialmente no solo como líquido de fase não aquosa (NAPL) por possuir baixa solubilidade em água e por ser menos densa que esta (Corseuil & Marins, 1997). O benzeno é um composto classificado como carcinogênico enquanto tolueno e xileno são classificados apenas como tóxicos sistêmicos. No caso de contaminações com a gasolina brasileira o etanol é outro composto de relevância. Não é classificado como tóxico, e é usado também na remediação de sítios contaminados como co-solvente na dessorção de outros contaminantes (William e Burson, 1985). Entretanto a presença do etanol parece alterar bastante o comportamento da gasolina em termos de solubilidade, mobilidade, degradação, tanto no solo quanto na água subterrânea (Corseuil e Alvarez, 1996). Com base nestas evidências é de se esperar que sejam necessárias modificações nos modelos tradicionais de transporte uma vez que os contaminantes vão se comportar de maneira diversa na presença de etanol.

## **AÇÃO CORRETIVA BASEADA NO RISCO - RBCA**

A RBCA é um auxiliar de tomada de decisão aplicado à contaminação de solos e águas subterrâneas que tem por base a proteção da saúde humana e recursos ambientais (ASTM, 1994). Incorpora avaliação de risco com modelagem matemática e padrões legais de valores máximos para risco. A RBCA descreve uma sequência lógica de atividades e decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas legais para encerramento das atividades de remediação. São diretrizes básicas com etapas que podem ser personalizadas para que se adequem à cada região. Dessa maneira a alocação de recursos se dá de forma mais racional.

Uma avaliação formal de risco envolve quatro fases: a caracterização do perigo, avaliação da dose resposta, avaliação da exposição, e caracterização do risco (ENVIRON, 1988).

As duas primeiras fases estão ligadas à caracterização do composto e estudos toxicológicos, geralmente são realizadas por profissionais ligados a área da saúde. Os resultados destas duas fases são usados na fase de caracterização do risco juntamente com os dados da terceira fase, a de caracterização da exposição em que são avaliadas as formas de contato da população com o contaminante, a duração e frequência da exposição. A avaliação da exposição resulta na estimativa da dose diária média dada pela equação (1).

$$ADD = C_{poe} \frac{CR.EF.ED}{BW.AT} \quad (1)$$

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

A última etapa, caracterização do risco, chega ao cálculo do potencial de ocorrência dos efeitos adversos que é diferenciado para os compostos carcinogênicos e para os considerados apenas tóxicos. Para os tóxicos o “índice de risco - HI” é dado pela equação (2) e para os carcinogênicos é calculado o “risco de câncer” na equação (3).

$$HI = \frac{ADD}{RfD} \quad (2)$$

$$RC = ADD.SF \quad (3)$$

onde: RfD - dose referência para tóxicos não carcinogênicos; SF - fator de potência para carcinogênicos; HI - índice de risco para tóxicos não carcinogênicos; RC - risco de câncer para compostos carcinogênicos; ADD - dose diária média.

A remediação com base nos riscos procura impedir que as condições de exposição antecipadas pela avaliação de risco sejam alcançadas. A avaliação de risco calcula os valores de risco de câncer e índice de perigo que são comparados à padrões legais tidos como admissíveis. Se houver extrapolação, a remediação deverá ser tal que o risco legal admitido não seja alcançado. As concentrações admitidas são então retro-calculados usando um risco alvo nas equações (2) e (3) e substituindo ADD na equação (1). Desse modo a remediação será tal que as concentrações não extrapolem a admissível.

Os cálculos e estimativas de risco são realizados na RBCA em três etapas principais chamadas Etapas 1, 2 e 3. A Etapa 1 da RBCA classifica o sítio com base em informações coletadas à partir de registros históricos, inspeção visual e dados mínimos coletados no sítio. A classificação inicial permite a adoção de medidas imediatas para os sítios que representem alto risco. Os parâmetros comparativos que são usados nesta etapa são os determinados nas legislações específicas (ar, água, solo etc...). Nesta Etapa são usadas hipóteses bastante conservadoras, o Ponto de Exposição POE é considerado dentro da fonte, desta forma as concentrações dos contaminantes não estão sujeitas à atenuação e os parâmetros específicos do sítio também não são considerados. Caso os padrões sejam extrapolados é analisada a possibilidade de correção imediata ou a necessidade de avaliações mais apuradas que, neste caso, são avaliadas nas etapas seguintes. As etapas 2 e 3 apresentam o mesmo grau de proteção ao meio ambiente que a etapa 1 a diferença é que as etapas mais avançadas possibilitam a elaboração de projetos de correção mais efetivos em termos de custos por trabalharem com hipóteses menos conservadoras. Na

Etapa 2 os modelos são mais simples e os dados requeridos não são muitos, ao contrário da Etapa 3.

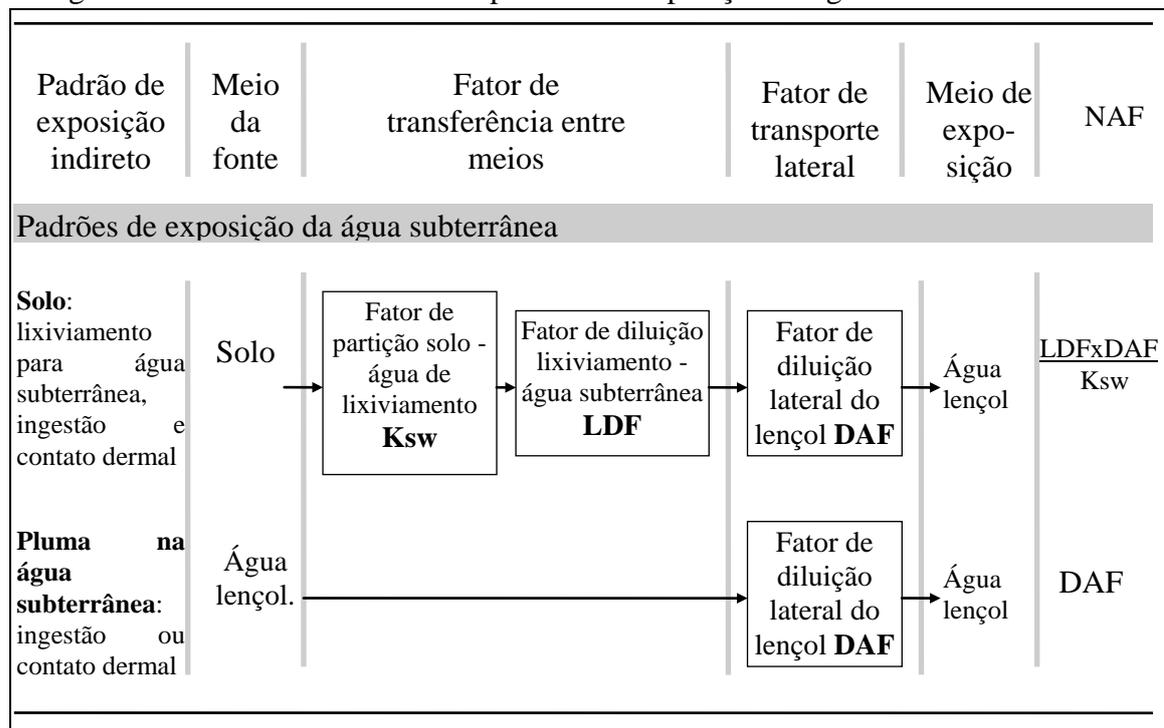
Os custo da avaliação do sítio também aumentam devido ao número de análises mais refinadas que são exigidas nestes módulos. Os parâmetros comparativos passam a ser aplicados em pontos de exposição específicos fora do sítio levando-se em consideração a atenuação natural a que fica submetida a pluma de contaminante. Após a avaliação do sítio, se os valores legais forem extrapolados é elaborado um plano de ação corretiva para diminuir o grau da contaminação e o risco que esta significa. Um plano de monitoramento também é requerido para determinar se a evolução da contaminação está ocorrendo de acordo com o previsto (Connor, 1995).

A estimativa da concentração nos pontos de exposição fora da fonte se dá através da aplicação dos modelos matemáticos às concentrações encontradas na fonte. Em cada um dos padrões de exposição são usados modelos diferenciados. A contribuição de cada um dos modelos é computada dentro de um coeficiente chamado fator de atenuação natural ou NAF. O NAF é específico para cada padrão de exposição. A relação entre o NAF e as concentrações é dada pela equação (4).

$$NAF = \frac{C_S}{C_{POE}} \tag{4}$$

onde: NAF - fator de atenuação natural;  $C_S$  - concentração do contaminante na fonte;  $C_{POE}$  - concentração do contaminante no ponto de exposição.

Na figura 1 estão os NAF usados nos padrões de exposição da água subterrânea.



**Figura 1: Parâmetros usados no cálculo do NAF para exposição via água subterrânea (extraído de Connor, 1995).**

Cada um dos fatores mostrados em negrito na Figura 1 (Ksw, LDF e DAF) é estimado por modelos diferentes. O Ksw, ou coeficiente de partição solo água percolada, é um modelo de transferência de meios que estima a concentração de contaminante da água que percola através de solo em função da concentração presente no solo. Já o LDF, ou fator

de diluição da água lixiviada na água subterrânea é um modelo que estima a diluição dos contaminantes quando a água percolada através do solo entra no lençol.

Entretanto o modelo mais importante das exposições que envolvem a água subterrânea é o DAF por que engloba as transformações dos contaminantes devidas à degradação e transporte advectivo e dispersivo. O DAF estima a variação das concentrações em função do transporte advectivo em uma direção e dispersivo tridimensional, pode englobar ainda a influência da biodegradação, do retardo e da sorção dependendo da opção do usuário. A RBCA trabalha ainda com vias de exposição cujo meio é o ar e o solo englobando, outros modelos para simulação do comportamento dos contaminantes nestes meios.

## O FATOR DE DILUIÇÃO POR TRANSPORTE LATERAL - DAF

O modelo usado para estimar a atenuação devida ao movimento na água subterrânea entre a fonte e o POE no RBCA software é o modelo analítico de Domenico (Domenico 1987) para transporte de soluto. O modelo de Domenico usado na RBCA pode prever as concentrações de equilíbrio da pluma em qualquer da linha central da pluma, ou seja, a qualquer distância  $x$  da fonte com base em advecção unidimensional e dispersão tridimensional. O poço receptor é considerado sempre na linha central da pluma, que é a hipótese mais conservadora. A fonte é também considerada infinita e constante. O grau de mistura do contaminante no modelo é função dos coeficientes de dispersão, da condutividade hidráulica, do gradiente de fluxo hidráulico e da porosidade específica do solo. Para simular o efeito da degradação o software oferece duas possibilidades: a cinética de 1ª ordem e algoritmo de superposição de elétrons, ambas incorporadas ao modelo de Domenico. As equações do modelo usadas no software são as equações (4) e (5) que seguem:

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

$$v = \frac{K \cdot i}{q_e} \quad (5.a)$$

$$C(x) = \left[ (C_{si} + BC_i) \operatorname{erf}\left(\frac{S_w}{4\sqrt{\alpha_y x}}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{S_d}{4\sqrt{\alpha_z x}}\right) \right] - BC_i \quad (5)$$

$$BC_i = BC_T \cdot \frac{C_{si}}{\sum C_{si}} \quad (6.a)$$

$$BC_T = \sum \frac{C(ea)_n}{UF_n} \quad (6.b)$$

onde:  $C(x)$  - concentração do contaminante no ponto  $x$ ;  $C_{si}$  - concentração do contaminante  $i$  na fonte;  $x$  - distância até a fonte;  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$  e  $\alpha_z$  - dispersividades nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ ;  $\lambda$  - taxa de degradação de 1ª ordem para o constituinte ( $\text{dia}^{-1}$ );  $R_i$  - Fator de retardo para constituinte  $i$ ;  $v$  - velocidade da água subterrânea;  $K$  - condutividade hidráulica;  $i$  - gradiente hidráulico;  $\theta_e$  - porosidade efetiva do solo;  $S_w$  - largura da fonte (perpendicular à direção do fluxo);  $S_d$  - profundidade da fonte;  $BC_i$  - capacidade biodegradativa para constituinte  $i$ ;  $BC_T$  - capacidade biodegradativa total do solo;  $C(ea)_n$  - concentração do acceptor de elétron  $n$ ;  $UF_n$  - fator de utilização do acceptor de elétron  $n$ .

A equação de cinética de primeira ordem considera a influência do retardo calculado com base na fração de matéria orgânica (foc) do solo e no coeficiente de partição na matéria orgânica do contaminante (Koc). A influência da sorção só é aplicada quando se usa a cinética de 1ª ordem, para a rotina de superposição de elétrons não é considerada. Há ainda uma terceira opção que considera nenhuma degradação para a qual é usada a equação (4). O usuário pode também não usar os modelos do RBCA entrado direto com o valor de DAF calculado com outro modelo ou determinado experimentalmente.

A equação com degradação por aceptores de elétrons tem o seguinte embasamento, considera-se que o solo apresenta uma capacidade biodegradativa ( $BC_T$ ) devido às concentrações dos vários aceptores de elétrons presentes naquele solo (equação (5.b)). A capacidade biodegradativa vai ser utilizada proporcionalmente por cada um dos contaminantes tendo como critério na distribuição apenas a concentração destes contaminantes (equação (5.a)). O termo representado por  $BC_i$  ou capacidade biodegradativa do contaminante  $i$  é o resultado de uma média ponderada entre as concentrações dos contaminantes. O que ocorre então é que contaminantes com concentrações mais altas terão proporcionalmente maior disponibilidade de massa de aceptores de elétrons para sua degradação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na elaboração da pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: microcomputador Compubras Pentium 100Mhz, Memória de 16 RAM, Winchester de 1.08 Gbytes; RBCA software, © 1995 Groundwater Services Incorporation - GSI, Contendo Etapas 1 e 2 spreadsheet system, Versão 1.0; Microsoft Windows 95, Microsoft Excel 7.0; Ferramentas Excel (Analysis Toolpack, Analysis Toolpack - vba, Solver). O RBCA software é implementado dentro do ambiente Windows e sua programação é em Visual Basic para Excel.

A metodologia seguida no trabalho envolveu basicamente a análise do RBCA software e pode ser em três fases. A primeira fase foi limitada à análise da interface do programa com o usuário, ou seja, da sequência de telas de entradas de dados e de saída de resultados. A segunda fase compreendeu simulações e análise das mesmas e a terceira, análise das planilhas de programação do software.

As simulações foram realizadas com o padrão de exposição “pluma na água subterrânea - ingestão”. A outra via de exposição cujo meio de contato é a água subterrânea também foi avaliada mas não é objeto deste artigo.

As baterias de dados de entrada foram:

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

O objeto final de análise foi a concentração no ponto de exposição e não os valores do risco.

Em relação às características específicas de cada contaminante, o programa possui um banco de dados interno com as características de cerca de 80 contaminantes diferentes entre eles benzeno, tolueno e xileno. O etanol não consta do banco de dados e suas características tiveram que ser incluídos no programa. Alguns dos valores são facilmente encontrados na literatura e outros foram estimados (Finotti, 1997).

## **SIMULAÇÕES**

Para o padrão de exposição “pluma na água subterrânea” o NAF é igual ao DAF como pode ser visto na figura 1. Portanto as simulações feitas com este padrão de exposição avaliam diretamente o modelo usado para estimativa da DAF. Para avaliar o comportamento do DAF foram fixadas as concentrações dos BTX na fonte fazendo variar três parâmetros: a concentração do etanol na fonte; a distância do POE e o tipo de biodegradação, para se analisar a concentração dos BTX no POE. Os resultados estão listados na tabela 1.

### **OPÇÃO DE DEGRADAÇÃO - SEM BIODEGRADAÇÃO**

Quando é considerada a simulação sem biodegradação, as concentrações dos BTX nos pontos de exposição não variam com a variação da concentração do etanol na fonte. A cada distância diferente do POE as concentrações se mantêm constantes para as várias concentrações iniciais de etanol. Esse fato explica-se através da equação (4) com o valor de  $\lambda$  igual a 0 (Domenico, 1987) assim apenas a dispersão é considerada no cálculo de DAF. Neste caso as concentrações dos outros contaminantes não interferem, já que o DAF fica sendo função apenas da distância (x) da fonte até o POE.

A amplitude da variação que ocorre nas concentrações com a variação da distância do POE é sempre constante independente da variação da concentração de etanol na fonte. O único fator que contribui para a variação das concentrações dos BTX no POE é a dispersão e essa só depende da concentração inicial e da distância percorrida pelo contaminante. A concentração inicial neste caso é determinante, basta notar que para concentrações iniciais de contaminantes diferentes por exemplo o tolueno e o xileno assim as concentrações no POE se comportam de forma idêntica.

### **OPÇÃO DE DEGRADAÇÃO - CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM**

Com a opção de degradação baseada na cinética de primeira ordem as simulações se comportam de maneira análoga às simulações sem biodegradação. As concentrações de BTX nos POE não variam em função das variações das concentrações de etanol na fonte. Entretanto a variação das concentrações no POE, com a variação da distância, são muito mais pronunciadas. Ou seja, para uma mesma variação de distância do caso anterior (sem biodegradação) a variação da concentração no POE é muito maior para as situações simuladas.

**Tabela 1: Variação das concentrações dos BTX no POE com variação da concentração de etanol na fonte - Padrão de exposição: “Pluma na água subterrânea”**

<b>POE a 30 m da fonte</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	12	120	580	1200	12000
Sem biodegradação	Cpoe benzeno	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
	Cpoe tolueno	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	Cpoe xileno	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
<b>POE a 30 m da fonte</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	7.8	110	580	1200	0.58
Biodegradação por	Cpoe benzeno	5.00E-10	0.39	0.56	0.58	0.58	12000
aceptores de elétrons	Cpoe tolueno	1.00E-09	0.78	1.1	1.2	1.2	1.2
	Cpoe xileno	1.00E-09	0.78	1.1	1.2	1.2	1.2
<b>POE a 30 m da fonte</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	6.00E-04	0.006	0.03	0.06	0.6
Biodegradação por	Cpoe benzeno	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
cinética 1ª ordem	Cpoe tolueno	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
	Cpoe xileno	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
<b>POE a 100m da fonte</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	1.1	11	57	110	1100
Sem biodegradação	Cpoe benzeno	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057	0.057
	Cpoe tolueno	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	Cpoe xileno	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
<b>POE a 100m da fonte</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	1.00E-08	6.2	52	110	1100
Biodegradação por	Cpoe benzeno	5.00E-10	5.00E-10	0.031	0.052	0.055	0.057
aceptores de elétrons	Cpoe tolueno	1.00E-09	1.00E-09	0.062	0.1	0.11	0.11
	Cpoe xileno	1.00E-09	1.00E-09	0.062	0.1	0.11	0.11
<b>POE a 100m da fonte</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	1.00E-09	1.00E-08	5.10E-08	1.00E-07	1.00E-06
Biodegradação por	Cpoe benzeno	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
cinética 1ª ordem	Cpoe tolueno	2.70E-06	2.70E-06	2.70E-06	2.70E-06	2.70E-06	2.70E-06
	Cpoe xileno	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
<b>POE a 200m da fonte.</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	0.29	2.9	14	29	290
Sem biodegradação	Cpoe benzeno	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014	0.014
	Cpoe tolueno	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
	Cpoe xileno	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
<b>POE a 200m da fonte.</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	1.00E-08	1.00E-07	9	23	280
Biodegradação por	Cpoe benzeno	5.00E-10	5.00E-10	5.00E-10	0.009	0.012	0.014
aceptores de elétrons	Cpoe tolueno	1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09	0.018	0.023	0.028
	Cpoe xileno	1.00E-09	1.00E-09	1.00E-09	0.018	0.023	0.028
<b>POE a 200m da fonte.</b>	Cs etanol	0	100	1000	5000	10000	100000
	Cpoe etanol	0	8.20E-15	8.20E-14	4.10E-13	8.20E-13	8.20E-12
Biodegradação por	Cpoe benzeno	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03	4.70E-03
cinética 1ª ordem	Cpoe tolueno	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09	1.90E-09
	Cpoe xileno	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03

Neste caso a parcela da equação (4) referente a degradação por cinética de primeira ordem é específica para cada contaminante devido à presença de  $\lambda$  e R que são específicos.

Quanto menor o valor de gama (o que implica em meia vida maior) menor será a variação das concentrações com a distância. Por exemplo o benzeno, que tem meia vida considerada como de 720 dias no programa, passa de 0,48 mg/l a 30 m da fonte pra 0,032 mg/l a 100 m da fonte enquanto o tolueno (meia vida considerada como de 28 dias) passa de 0,012 mg/l a 30 m da fonte para  $2,7 \times 10^{-6}$  em 100 m da fonte. Neste caso o modelo depende de características específicas de cada contaminante, tolueno e xileno, apesar de terem a mesma concentração inicial, apresentam concentrações diferentes no POE.

### **OPÇÃO DE DEGRADAÇÃO - ACEPTORES DE ELÉTRONS**

A opção de degradação por aceptores de elétrons é a única que demonstrou variação das concentração no POE em função da variação da concentração de etanol na fonte.

Verificando as séries de dados da Tabela 1 percebe-se que para cada POE, à medida que aumenta a concentração de etanol na fonte também aumenta relativamente a concentração de BTX no POE. O que ocorre nestas simulações é que a capacidade biodegradativa do solo é distribuída proporcionalmente às concentrações de cada contaminante e o decaimento de cada espécie de contaminante da pluma é função das concentrações iniciais de todas as espécies

Os valores das concentrações nos POE não é coincidente como aconteceu nas outras duas opções. A variação da concentração inicial do etanol determina valores diferentes para as concentrações dos outros contaminantes, mas à medida que o etanol inicial fica muito alto os valores das concentrações dos outros contaminantes tendem aos valores encontrados na opção “sem biodegradação”. A aproximação dos valores ocorre porque quando a concentração de etanol na fonte fica muito alta em relação aos outros contaminantes a capacidade biodegradativa que cabe a cada um dos compostos cujas concentrações iniciais são mais baixas, é tão pequena que seu efeito é quase imperceptível e o valor tende à da opção “sem biodegradação”. Desta forma quando a concentração de um contaminante é muito maior que as concentrações dos outros contaminantes, a capacidade biodegradativa do solo é usada para degradar apenas o contaminante de maior concentração e os outros contaminantes tem suas concentrações diminuídas no POE por causa apenas da dispersão.

De acordo com o comportamento previsto para a contaminação de gasolina em presença de etanol, as opções de simulação “sem biodegradação” e com degradação por “cinética de primeira ordem” não conseguem simular os efeitos adequadamente. À medida que as concentrações de etanol foram aumentadas na fonte a degradação dos BTX permaneceu a mesma nos pontos de exposição quando usadas estas opções, ou seja a concentração de etanol não influenciou a degradação dos outros compostos o que não é condizente com os resultados apresentados em Santos, 1996 e Fernandes, 1997.

Por outro lado quando a opção de simulação foi a de degradação por “aceptores de elétrons” houve modificação no comportamento da degradação dos BTX em função da

concentração do etanol na fonte. Assim essa opção de simulação se mostrou mais adequada ao caso de contaminação com gasolina e etanol.

Entretanto a distribuição da capacidade biodegradativa para degradação dos compostos é relacionada apenas ao balanço de massa entre os contaminantes. Desta forma a preferência pela degradação do etanol e a ausência de degradação dos BTX por outros aceptores que não o oxigênio também não é considerada. O uso desta opção que melhor se enquadra à mistura de gasolina e etanol, precisa ser analisada antes da aplicação do modelo. Só poderia ser usada nas situações em que a presença de oxigênio como aceptor de elétrons seja alta o suficiente para degradação de todo o etanol e ainda dos BTX, ou quando a concentração de etanol for mais alta que a capacidade biodegradativa total do solo. Desta forma os aceptores de elétrons seriam consumidos integralmente na degradação do etanol e os outros compostos ficariam sujeitos apenas à dispersão.

## CONCLUSÕES

O uso de avaliação de risco para seleção de parâmetros de remediação de solos e águas subterrâneas está sendo adotado por muitos países. A RBCA é uma metodologia que calcula os níveis de remediação baseados no risco admissível para as populações expostas. Os modelos relacionados aos padrões de exposição da água subterrânea usados pelo programa RBCA para simulação da migração e degradação dos contaminantes foram analisados para a situação de contaminação com mistura de gasolina e etanol já que a gasolina brasileira possui 22% de etanol em sua composição. As principais conclusões obtidas deste estudo são as que seguem.

O modelo para simulação da migração e degradação dos contaminantes na água subterrânea chamado DAF apresenta três opções de degradação dos contaminantes. A opção de modelagem do transporte com biodegradação por cinética de primeira ordem se mostrou inadequada para simular o comportamento da gasolina em presença de etanol por não considerar a degradação preferencial do etanol em relação aos BTX, e nem o aumento da mobilidade dos outros compostos devido a presença do etanol. A negligência destes dois fatores pode levar a subestimativa das concentrações dos BTX e dos riscos. A opção de cálculo do DAF sem biodegradação se comporta de forma análoga à da cinética de primeira ordem com a diferença de ser mais conservadora.

A opção de transporte e degradação por aceptores de elétrons se mostrou adequada em algumas situações. Quando a concentração de etanol for muito mais alta que as concentrações dos BTX e a capacidade biodegradativa do sítio menor que a concentração de etanol esta opção é adequada porque todos os aceptores serão usados na degradação do etanol. Outra situação em que esta opção pode ser utilizada é quando a disponibilidade do aceptor de elétrons oxigênio for maior que as concentrações somadas dos BTX e etanol. Neste caso haveria oxigênio suficiente para degradar todo o etanol e os BTX em condições aeróbias.

O programa fornece uma alternativa ao modelo do DAF que é a possibilidade do usuário fornecer direto o valor do DAF. Essa opção permite o uso de modelos que melhor simulem a gasolina em presença de etanol. Neste caso o DAF pode ser encontrado também empiricamente a partir da distribuição das concentrações dos contaminantes. Em

ambos os casos o usuário tem maior liberdade para escolher e usar dentro do RBCA um modelo que simule melhor o comportamento das contaminações de mistura de gasolina e etanol.

Além dos modelos usados nos padrões de exposição relativos à água subterrânea analisados neste estudo existem ainda os padrões relativos ao solo e ao ar que precisam ser avaliados em relação à presença do etanol na gasolina. Mais abrangente ainda que o RBCA software é a metodologia da RBCA que auxilia na tomada de decisões desde a descoberta da contaminação até o fechamento do programa de monitoramento pós remediação do sítio. O software é um produto da metodologia da RBCA que permite personalização das etapas para se tornarem adequadas à realidade de cada região em que se pretende aplicá-la.

A seleção de parâmetros de remediação baseados no risco representa um grande passo no sentido de melhor alocação dos recursos destinados à remediação de sítios. O Brasil ainda não possui legislação para águas subterrâneas ou política para remediação de áreas degradadas e as experiências já adquiridas em outros países podem ser importantes.

Entretanto é preciso que fique muito claro que a aplicação de modelos matemáticos prontos precisa ser avaliada com cuidado para que a eficácia da análise de risco não se perca por desconhecimento em relação aos parâmetros usados nos modelos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASTM - E 17-38 (Estados Unidos). Emergency standart guide for risk-based corrective aciton applied at petroleum sites. Philadelphia: ASTM, julho 1994.
2. CADORIN, Maria, Presidente da Fundação de Meio Ambiente de Joinville, SC Comunicação pessoal a Henry Corseuil. 1996.
3. CONNOR, John A.; NEVIN, Peter J.; MALANDER, Mark; DeVAULL, Georg & STANLEY, Curt. Tier 2 guidance manual for risk based corrective action. Houston: Groundwater Services Incorporation, 1995.
4. CORSEUIL, Henry X. & ALVAREZ, Pedro J. J. Natural bioremediation perspectives for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. Water Science and Technology, v.34, n.7-8, p. 311-318. 1996.
5. CORSEUIL, Henry X. & MARINS, Marcus D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolin: O problema é grave? Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2 (2). 1997.
6. DOMENICO, P. A. An analytical model for multidimensional transport of decaying contaminant species. Journal of Hydrology, v. 91, p. 49-58, 1987.
7. ENVIRON. Elements of toxicology and chemical risk assessment. Washington: Envirom Corporation, 1988.
8. FERNANDES, Marilda. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (Dissertação de mestrado). Brasil, Santa Catarina, Florianópolis: 1997.
9. FINOTTI, Alexandra R. Estudo da aplicabilidade da ação corretiva baseada no risco - RBCA - para os casos de contaminação de solos e água subterrânea com gasolina e etanol nos postos de abastecimento de combustível no Brasil. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (Dissertação de mestrado). Brasil, Santa Catarina, Florianópolis: 1997.
10. SANTOS, Ruy C. F. Impacto do etanol na biodegradação de compostos monoaromáticos em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (Dissertação de mestrado). Brasil, Santa Catarina, Florianópolis: 1996.

11. WILLIAMS P. L. e BURSON, J. L. Industrial toxicology: safety and health applications in the workplace. Van Nostrand Reinhold Publishers, 1985.