**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**AVALIAÇÃO DE RISCO DE LONGO PRAZO, EM
CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS COMO INSTRUMENTO DE
GERENCIAMENTO DA REMEDIAÇÃO**

Cyro Bernardes Junior

Orientador: Prof. Dr. Robert W. Cleary

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

**SÃO PAULO
1995**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004770

**AVALIAÇÃO DE RISCO DE LONGO PRAZO, EM
CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS COMO INSTRUMENTO DE
GERENCIAMENTO DA REMEDIAÇÃO**

Cyro Bernardes Junior

Orientador: Prof. Dr. Robert W. Cleary

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
1995

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Sonia e as minhas filhas Ana, Lia e Taís pelo tempo que deixei de estar com elas para dedicar-me a este trabalho.

À minha mãe, Gilda Schmidt pelo seu incentivo para que o trabalho fosse executado e por seu valioso auxílio na coleta de dados e revisão desta tese

Ao Marcelo de Oliveira Lima por seu auxílio na edição do trabalho.

Ao meu orientador prof. Bob Cleary, mais pelos seus conselhos para a escolha do tema, tendo como objetivo básico a execução de algo que contribuisse de alguma forma à melhoria do meio ambiente no Brasil, do que por sua orientação propriamente dita, prejudicada pela sua volta para os EUA.

Aos professores Aldo Rebouças e Aurélia Kimmelman pelas discussões que tivemos sobre este trabalho e que me ajudaram muito a objetivá-lo, tornando as contribuições desta tese muito mais claras.

Finalmente, gostaria de agradecer ao Instituto de Meio Ambiente de Alagoas na figura de seu então diretor Eng. Gabriel Campana Filho, pela cessão de boa parte dos dados utilizados nesta tese, sem os quais este trabalho seria impossível.

RESUMO

Uma das questões mais críticas em uma situação de contaminação ambiental é a definição do que é "limpo". Até a década de 70 em todo o mundo, esta resposta era dada exclusivamente por padrões de qualidade de água ou de ar estabelecidos pela legislação, sem se levar em conta o contexto onde o problema ocorria, e sem considerar a presença de compostos orgânicos tóxicos. Como forma de solucionar isto, a agência americana de controle ambiental (USEPA), introduziu no começo da década de 80, o conceito de **análise de risco ambiental**, onde de forma adicional aos padrões legais de qualidade, se introduz a análise do contexto onde ocorre o problema e de forma detalhada os efeitos de cada substância tóxica presente ou potencialmente presente. Esta metodologia, embora faça uma análise individualizada de cada substância envolvida, em cada um dos meios de transporte existentes(ar, água, solo, biota) e dos receptores existentes ou potenciais(pessoas e biota) da contaminação, o resultado da análise é sistematizado em índices, que podem ser comparados. Estes índices, além de representarem de forma simples, uma situação complexa de contaminação, tornam explícita a necessidade ou não de remediação, bem como os níveis de remoção que serão necessários, evitando que essa decisão se faça com base em critérios não científicos.

No Brasil este tipo de abordagem de problemas de contaminação ainda está muito longe de ser utilizada, mesmo porque, são poucos os órgãos de controle de poluição que conhecem esta metodologia. Este trabalho teve como objetivo desenvolver esta metodologia para as condições brasileiras, ampliando sua representatividade pela adição de conceitos probabilísticos. Além disso, foram desenvolvidas expressões para a determinação das concentrações objetivo de substâncias tóxicas em um processo de remediação, envolvendo águas subterrâneas, onde hajam vários compostos contaminantes, utilizando também conceitos estocásticos, o que não era previsto na metodologia original.

Para a aplicação prática da sistemática foi utilizado o caso de poluição das águas subterrâneas ocorrido no Pólo Cloroquímico de Alagoas. Neste processo os contaminantes envolvidos são compostos organoclorados voláteis, como 1,2 dicloroetano, 1,2,3 tricloropropano, cloreto de metileno, 1,2 dicloropropano e clorofórmio. A poluição causada por uma das empresas instaladas no Pólo foi detectada em 1990 e o processo de remediação continua em atividade.

Para o estabelecimento das curvas de distribuição de probabilidade dos Índices de Toxicidade e das Concentrações Objetivo se utilizou o método de simulação de

Monte Carlo. Isto foi feito com o auxílio de um programa de computador desenvolvido nos EUA, o Cristal Ball.

Com base nas análises de qualidade de água executadas no Brasil pela CINAL (empresa do pólo) e por laboratórios americanos foi possível estabelecer uma distribuição de probabilidade para os desvios nas análises de laboratório, incorporando este fator (qualidade de análises) ao processo de análise de risco, procedimento este pouco considerado neste tipo de análise. Com base em dados censitários foram estabelecidas as distribuições para peso e área corpórea. Para os demais dados, as distribuições foram estabelecidas à partir de dados bibliográficos.

Para efeito da análise foram consideradas duas situações de exposição diferentes, uma relativa aos trabalhadores do pólo e outra de moradores do entorno. Para os moradores do entorno sua exposição seria devida à ingestão de água contaminada e absorção durante o banho e para os trabalhadores seria somente a ingestão de água. Para estes o período de exposição também é menor.

Consistente com o adotado pela USEPA este trabalho considerou que o percentil 95% como sendo um valor aceitável de probabilidade de ocorrência de risco. De forma semelhante foi o de considerado que o risco adicional de câncer de 1/100000 é o maior risco aceitável, sendo o valor utilizado para estabelecer a necessidade ou não de remediação envolvendo substâncias cancerígenas.

Os resultados mostraram que :

O uso de técnicas estatísticas realmente se traduziu em uma avaliação de risco mais precisa que o uso de valores médios. O uso de valores médios pode significar uma subestimativa de risco de até 100 vezes para compostos carcinogênicos.

O método mostrou claramente que pode-se adotar padrões diferenciados para a área do pólo e da vizinhança, indicando inclusive os valores. Os valores seguros na área do pólo são 5 vezes maiores que os para a população vizinha, pois a exposição dos trabalhadores é menor.

Um dos fatores importantes na composição do risco é a baixa qualidade das análises. Sendo o fator com maior peso na variância dos Índices de Risco.

Padrões de qualidade de água não podem ser simplesmente importados, pois ao se considerar uma população com menor peso corpóreo, maior ingestão de água e qualidade pior de resultados de análises, que os países desenvolvidos, os padrões seguros para populações como as do entorno do Pólo devem ser menores que os dos

países desenvolvidos. No caso verificou-se que os valores seguros poderiam ser até 10 vezes menores que os adotados nos EUA.

Com esta metodologia foi possível identificar de forma fundamentada que a ingestão é a forma de exposição mais importante e que os dois principais compostos, do ponto de risco global são o 1,2 dicloroetano e o 1,2 dicloropropano.

As remoções necessárias para que as águas subterrâneas atinjam valores seguros na área do Pólo, são altas 99,9991 a 99,9994 %.

Uma forma de utilização dos Índices de Periculosidade e de Risco de Cancer é para o acompanhamento da evolução da remediação, conjugando em um único índice o resultado da evolução da concentração de vários compostos, com a vantagem desse número ter um significado em termos de risco à saúde.

ABSTRACT

One of the most important point at a contaminated site is "how clean is clean". Until the seventies, the answer for that was based only on fixed standards for water quality or air quality, with no concern over the context where the problem was happening, and with the organic toxics involved. At the beginning of the decade of 80, USEPA introduced the concept of **environmental risk analysis**, in which in addition to the standards, the contamination problem is evaluated considering the the situation where it is, as well as the environmental behavior and toxic effect of each one of the substances present or potentially present. Even though this methodology makes an evaluation of each one of the components present, in each existing transport media (air, soil, water, etc.) as well as of the contaminant receptors (persons and or biota), the result of the analysis is a Index, which can be compared. These numeric index represent in a simple way, a very complex contamination situation, and clearly show the need for remediation or not, in a scientific basis.

The Brazilian state environmental agencies barely known about this methodology, which can improve a lot the way to remediate sites. One of the reasons for this work was to contribute to better understanding of this methodology, applying it to our conditions and improving it by introducing variability. Other main objective was to develop the methodology so it will be possible to define which should be the concentration level to be attained in a particular remediation site with the remediation work, related to groundwater contamination by several pollutants.

To apply the methodology was chosen the case of groundwater contamination occurred at the Chlorochemical Complex of Alagoas in 1990. The pollutants involved are chlorinated volatiles like 1,2 dichloroethane, 1,2,3 trichloropropane, methylene chloride, 1,2 dichloropropane and chloroform.

The variability was added using the Monte Carlo simulation method, with help of a computer program.

Based on the analysis done by the existing lab at the site and American labs, was established a probabilistic distribution of analytical errors, adding this factor to the environmental risk analysis. Normally this variable is not considered. The distribution for weight and body surface were derived from Brazilian Census. The other data were got from the bibliography.

It were considered two situations of exposition, one for the general population that lives nearby the Complex and the other for the workers. The forms of exposition for the general population were water ingestion and skin adsorption, trough bath. For the workers the exposition was only the ingestion.

This work considered the 95% certainty level as adequate to evaluate the level of risk. For carcinogenic substances, the remediation level was the probability of additional cancer risk greater than 1/100.000.

The main results were:

The addition of variability really improved the risk assessment. The use of average results can lead to an underestimation of the risk of a factor of 100.

The methodology is flexible, as expected, in the case of the Complex, the safe levels are 5 times those for the vicinities. This means that the clean-up effort should be, at least 5 times less for the groundwater at the area of the Complex.

One of the main factors contributing to the variability of the risk was the analytical error of the Brazilian lab.

Water standards should not be copied directly. It was showed that, due to weight, amount of water ingested and lab quality, the water quality standards should be 10 times smaller for the population living near the Complex than for the general US population.

The methodology of environmental risk analysis can rank substances and exposition forms. For the case of the Complex the two main organic toxics are 1,2 dichloroethane and 1,2, dichloropropane, and the main exposition form was water ingestion.

For the Complex the remediation work will need to reduce the high concentration by values ranging from 99,9991 to 99,9994% .

One use for the Risk Indexes is their use as a indicator of the improvement of the remediation work.

ÍNDICE

1.	- INTRODUÇÃO	Pg.01
2.	- CASO DO POLO CLOROQUÍMICO DE ALAGOAS	Pg.05
2.1.	- AMBIENTE DE EXPOSIÇÃO	Pg.06
2.2.	- FONTES DE CONTAMINAÇÃO	Pg.27
2.3.	- AVALIAÇÃO DOS DADOS EXISTENTES	Pg.42
2.4.	- CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS DOS POLUENTES	Pg.59
3.	- USO DA INCERTEZA NA AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL	Pg.70
3.1.	- AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL	Pg.71
3.2.	- USO DE INCERTEZAS ESTATÍSTICAS NA METODOLOGIA	Pg.73
3.3.	- DETERMINAÇÃO DE PADÕES DE CONCENTRAÇÕES SEGURAS PARA REMEDIAÇÃO	Pg.78
4.	- CÁLCULO DO RISCO AMBIENTAL E DAS CONCENTRAÇÕES OBJETIVO	Pg.83
4.1.	- RESUMO DAS CONDIÇÕES CONSIDERADAS	Pg.84
4.2.	- EXPRESSÕES UTILIZADAS	Pg.86
4.3.	- RESULTADOS OBTIDOS	Pg.92

ÍNDICE

5.	- DISCUSSÃO	Pg.121
5.1.	- SOBRE A METODOLOGIA	Pg.122
5.2.	- VÁRIÁVEIS MAIS SIGNIFICATIVAS	Pg.124
5.3.	- AVALIAÇÃO DO RISCO ATUAL	Pg.126
5.4.	- AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES OBJETIVO	Pg.128
5.5.	- POSSIBILIDADE DOS VALORES PROPOSTOS SEREM ATINGIDOS	Pg. 131
6.	- CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	Pg. 136
7.	- ANEXOS	Pg. 143
ANEXO A.	- METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL	Pg.144
ANEXO B	- MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONSIDERAÇÕES	Pg.162
ANEXO C	- ANÁLISES UTILIZADAS PARA AVALIAR QUALIDADE DO LABORATÓRIO CINAL	Pg.178
ANEXO D	- MAPA TOPOGRÁFICO DA ÁREA	Pg.183
8.	- BIBLIOGRAFIA	Pg. 185

LISTA DE FIGURAS

Nº.	TÍTULO	Página.
1	Localização da área estudo e geologia regional (Paranaguá, 1991)	7
2	Coluna estratigráfica (Paranaguá, 1991)	8
3	Foto com seção geológica (Ambiterra, 1990)	9
4	Perfil geológico no sentido da pluma de contaminação- sentido SE	10
5	Perfil geológico-sentido Norte-Sul	11
6	Linhas equipotenciais e de fluxo	14
7	Distribuição do peso corporal na região Nordeste	23
8	Ingestão de água na região	
	Distribuição de probabilidades	24
9	Área corpórea no Nordeste	
	Distribuição de probabilidades	25
10	Tempo de banho- distribuição de probabilidades	25
11	Período de exposição dos trabalhadores do Pólo	26
12	Pólo Cloroquímico- indústrias e fontes de contaminação identificadas	30
13	Perfilagem geofísica do poço ETO (27/09/90)	34
	não contaminado	35
14	Perfilagem geofísica do poço MVC (27/09/90)	
	não contaminado	36
15	Perfilagem geofísica do poço PVC (27/09/90)	
	contaminado	37
16	Perfilagem geofísica do poço ALCLOR (27/09/90)	
	contaminado	38
17	Localização dos poços de monitoramento	49
18	Erro analítico 1,2 DCP	56
19	Erro analítico 1,2,3 TCP	57
20	Erro analítico 1,2 DCE	57
21	Erro analítico CLOROFÓRMIO	57
22	Erro analítico CLORETO DE METILENO	58
23	Dose de referência 1,2 DCP	
	Distribuição de probabilidade	61
24	Dose de referência 1,2,3 TCP.	
	Distribuição de probabilidade	62
25	SF para 1,2 DCE	
	Distribuição de probabilidade	65

LISTA DE FIGURAS

Nº.	TÍTULO	Página.
26	SF para CLOROFÓRMIO Distribuição de probabilidade	66
27	SF para CLORETO DE METILENO Distribuição de probabilidade	68
28	Permeabilidade da pele por composto Distribuição de probabilidade	69
29	Metodologia de avaliação de risco (USEPA-OERD,1989)	72
30	Exemplo de como a incerteza altera o risco (USEPA-OERD,1989)	74
31	Esquema da simulação de Monte Carlo	76
32	Distribuição da probabilidade do Índice de Periculosidade do 1,2 DCP- ingestão população externa	93
33	Distribuição da probabilidade do Índice de Periculosidade do 1,2 DCP- banho população externa	94
34	Distribuição da probabilidade do Índice de Periculosidade do 1,2,3 TCP- ingestão população externa	95
35	Distribuição da probabilidade do Índice de Periculosidade do 1,2,3 TCP- banho população externa	96
36	Distribuição da probabilidade do Índice de Periculosidade Total (THI) população externa	97
37	Contribuição percentual ao Índice de Periculosidade Total de cada via de exposição	98
38	Contribuição percentual de cada composto para o Índice de Periculosidade Total (percentil95%)	98
39	Distribuição da probabilidade de risco de cancer por ingestão de CLOROFÓRMIO- pop. externa	100
40	Distribuição da probabilidade de risco de cancer por ingestão de 1,2 DCE- população externa	101
41	Distribuição da probabilidade de risco de cancer por ingestão de CLORETO METILENO população externa	102

LISTA DE FIGURAS

Nº.	TÍTULO	Página.
42	Distribuição da probabilidade de risco de cancer por banho de CLOROFÓRMIO- pop. externa	103
43	Distribuição da probabilidade de risco de cancer por banho 1,2 DCE- população externa	104
44	Distribuição da probabilidade de risco de cancer por banho CLORETO DE METILENO população externa	105
45	Distribuição da probabilidade de risco inicial global de cancer - População externa (TRS ₀)	106
46	Contribuição percentual de cada via de exposição para o risco global	107
47	Contribuição de cada composto para risco global	107
48	Distribuição percentual da contribuição de cada fator no risco de ingestão de 1,2 DCE.	108
49	Distribuição percentual da contribuição de cada fator no risco de ingestão de 1,2 DCP.	109
50	Distribuição da probabilidade do Índice de Periculosidade Total (THI ₀) - Trabalhadores Pólo	111
51	Distribuição da probabilidade do Risco Inicial Global de Cancer (TRS ₀) - Trabalhadores Pólo	112
52	Percentual de contribuição da variância do Índice Global (THI ₀) por fator - Trabalhadores Pólo	113
53	Influencia no número de simulações na determinação do Índice	114
54	Distribuição da probabilidade de frequencia da concentração de DCP- pop. externa	116
55	Distribuição da probabilidade de frequencia da concentração de TCP- pop. externa	116
56	Distribuição da probabilidade de frequencia da concentração de CLOROFÓRMIO - pop. externa	117
57	Distribuição da probabilidade de frequencia da concentração de 1,2 DCE- pop. externa	117
58	Distribuição da probabilidade de frequencia da concentração de CLORETO METILENO - população externa	118
59	Distribuição da probabilidade de frequencia da concentração objetivo DCP- - população dos Estados Unidos da América	120

LISTA DE FIGURAS

Nº.	TÍTULO	Página.
60	Distribuição da probabilidade de frequência da concentração objetivo - DCP- Pop. Sudeste do Brasil	120
61	Evolução da concentração de 1,2 Dicloropropano (Contaminação do Pólo)	133
62	Evolução da concentração de 1,2 Dicloroetano (Contaminação do Pólo)	133
63	Evolução da concentração de 1,2,3 Tricloropropano (Contaminação do Pólo)	133
64	Evolução do Índice de Periculosidade (THI) (Contaminação do Pólo)	134
65	Evolução do Risco Global de Cancer (TRS) (Contaminação do Pólo)	135
ANEXOS		
Anexo A		
1	Elementos do modelo de avaliação	146
2	Processo de avaliação de exposição	150
3	Ilustração dos caminhos da contaminação (USEPA-OERD,1989)	152
4	Etapas para avaliação toxicológica (USEPA-OERD,1989)	156
Anexo B		
1	Mistura vertical em poços de filtros longos (Foster,1989)	164
2A	Validação de dados analíticos (USEPA-OERD,1989)	170
2B	Validação de dados analíticos -continuação (USEPA-OERD,1989)	171
Anexo D		
	Mapa topográfico da região estudada(Terrafoto, 1977)	183

LISTA DE TABELAS

Nº.	TÍTULO	Página.
1	Condutividade hidráulica na zona saturada	17
2	Análise dos efluentes da ALCLOR	31
3	Teores de voláteis nas nascentes	40
4	Remoção de poluentes	42
5	Compostos tóxicos detectados	43
6	Hierarquização dos compostos encontrados	45
7	Propriedades físico-químicas e de biodegradação	47
8	Poços de monitoramento- características construtivas	50
9	Contrôle de qualidade de amostragem no Pólo	52
10	Reprodutibilidade e precisão das análises CINAL	54
11	Frequência relativa dos erros analíticos	55
12	Concentrações consideradas	84
13	Fatores de exposição	84
14	Fatores toxicológicos - carcinogenicos	85
15	Fatores toxicológicos - não carcinogênicos	85
16	Variação da relação HI/THI ao longo do tempo	89
17	Índice de periculosidade inicial (THI ₀)	92
18	Percentis HI _{IDCP} de ingestão - população externa	93
19	Percentis HI _{ADCP} de banho - população externa	94
20	Percentis HI _{ITCP} de ingestão - população externa	95
21	Percentis HI _{ATCP} de banho - população externa	96
22	Percentis THI ₀ de banho - população externa	97
23	Risco adicional de cancer inicial - população externa	99
24	Percentis RS _{ICLO} - Clorofórmio por ingestão - população externa	100
25	Percentis RS _{IDCE} - 1,2 Dicloroetano por ingestão população externa	101
26	Percentis RS _{ICLM} - Cloreto de metileno por ingestão população externa	102
27	Percentis RS _{ACLO} - Clorofórmio por banho - população externa	103
28	Percentis RS _{ADCE} - 1,2 Dicloroetano por banho população externa	104
29	Percentis RS _{ACLM} - Cloreto de Metileno por banho população externa	105
30	Percentis TRS ₀ - população externa	106
31	Análise de sensibilidade - % da variância população externa	108

LISTA DE TABELAS

Nº.	TÍTULO	Página.
32	Índice de Periculosidade Inicial (THI ₀) de não carcinogenicos - trabalhadores do pólo	110
33	Percentis THI ₀ - trabalhadores do pólo	111
34	Risco inicial global de cancer (TRS ₀) - trabalhadores do pólo	112
35	Percentis TRS ₀ - trabalhadores do pólo	113
36	Concentrações objetivo - não carcinogênicos população externa	115
37	Concentração objetivo - carcinogênicos população externa	115
38	Concentração objetivo - não carcinogênicos trabalhadores do pólo	118
39	Concentração objetivo - carcinogênicos trabalhadores do pólo	118
40	Comparação das concentrações seguras de DCP para várias populações (µg/l)	119
41	Aplicação da metodologia em outro caso	128
42	Concentrações objetivo para o caso do Pólo (µg/l)	129
43	Reduções máximas necessárias nas concentrações	131
ANEXOS		
Anexo B		
1	Problemas de coleta de amostras	168
2	Contaminação em amostragem	169
3	Limites de detecção e padrões para compostos orgânicos	174
Anexo C		
1	Resultados de monitoramento dos poços do Pólo Cloroquímico de Alagoas (agosto,93) Paranaguá, 1991a	178

SIGLAS UTILIZADAS

CAPÍTULO	SIGLA	DEFINIÇÃO
1	USEPA	United States Environmental Protection Agency
2	AT	Tempo de avaliação da exposição (dias)
2	BW	Peso corpóreo (kg)
2	C	Concentração poluente água (mg/l)
2	CA	Concentração no ar (mg/m ³)
2	CR	Volume de água ingerido (l/hab/dia)
2	DCE	1,2 Dicloroetano
2	DCP	1,2 Dicloropropano
2	E	Erro laboratorial (conc. padrão/conc. laboratório)
2	ED	Duração exposição (anos)
2	EF	Frequência da exposição (vezes/ano)
2	ET	Tempo de banho (horas)
2	H	Altura do indivíduo (cm)
2	IR	Volume de ar inalado (m ³ /dia)
2	IRIS	Integrated Risk Information System -base de dados toxicológicos da USEPA
2	Kow	Coeficiente de partição octanol-água
2	LC50	Concentração que produz uma mortalidade em 50 % da população testada (mg/l)
2	LD50	Dose que causa mortalidade em 50% da população testada (mg/kg.dia)
2	NA	Nível de água
2	NOAEL	Ingestão máxima sem produzir efeitos em testes toxicológicos
2	PC	Permeabilidade da pele (cm/hr)
2	RfD	Máxima ingestão diária segura para uma população (mg/kg.dia)
2	SA	Área corpórea (cm ²)
2	SF	Fator de carcinogenicidade (relação entre risco de cancer e concentração)
2	TCP	1,2,3 Tricloropropano
3	@	Avaliada para
3	CCl ₃ H	Clorofórmio
3	C _i	Concentração do composto i no meio em avaliação
3	C _{ij}	Concentração composto i meio j

SIGLAS UTILIZADAS

CAPÍTULO	SIGLA	DEFINIÇÃO
3	δ	Erro da simulação (%)
3	HI_j	Índice de Periculosidade para a via de exposição j (I ingestão e A absorção dérmica)
3	HI_{ji}	Índice de Periculosidade da substância i para a via de exposição j
3	R_{ij}	Fator de risco composto i meio j (dia-1)
3	RS_j	Risco de Cancer para a via de exposição j (I para ingestão e A para absorção dérmica)
3	RS_{ji}	Risco de Cancer para a substância i para a via de exposição j
3	σ	Desvio padrão da simulação
3	THI	Índice de Periculosidade Total-para todos os compostos não carcinogênicos (ΣHI_j)
3	THI_0	Índice de Periculosidade Total inicial
3	THI_f	Índice de Periculosidade Total após remediação - não carcinogênicos
3	T_{ij}	Valor de SF para composto carcinogênicos e 1/RfD para não carcinogênicos
3	TRS	Risco de cancer total para todos compostos carcinogênicos (ΣRS_j)
3	TRS_0	Risco de cancer total inicial
3	TRS_f	Risco de cancer Total após remediação
4	C_{obj}	Concentração a ser atingida com a remediação
5	$\mu_{lognormal}$	Média população log-normal

1 - INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Uma das questões mais problemáticas, em uma situação de contaminação ambiental, é a definição do nível de limpeza que deve ser obtido com a remediação. No caso de poluição do ar e das águas por poluentes para os quais a legislação estabelece padrões, os objetivos são os estabelecidos pela legislação, mas para um grande número de compostos orgânicos tóxicos, não existem padrões, e quando se fala em solo ou águas subterrâneas, nem para os chamados poluentes convencionais há padrões. Desde 1983, (Burmaster&Lehr,1991), a agencia ambiental americana, a USEPA (United States Environmental Protection Agency), usa para responder à esta questão, a avaliação de risco ambiental. Essa avaliação leva em conta, basicamente, a saúde humana e as condições de exposição específicas para o local (USEPA-OERD,1989). O que significa uma metodologia geral, mas com um resultado específico para cada local. (Splitstone,1991). No Brasil, embora existam casos de remediação ocorrendo, os órgãos ambientais brasileiros ainda não tem nenhuma metodologia estabelecida para responder a essa questão.

Esta falta de instrumentos tem levado, na opinião deste autor, a duas situações danosas. Na primeira são feitas exigências absolutamente desnecessárias, pois os impactos são pequenos, e na segunda ocorre o oposto, pois a avaliação dos riscos é feita de maneira subjetiva e sem critérios. O que mostra a necessidade de se propor uma metodologia para tal.

Por outro lado, Burmaster& Lehr (1991) mostram que tal metodologia, como vem sendo utilizada pela USEPA, tende a superavaliar o risco, pois sómente considera as piores condições que, na verdade, são raras de ocorrer. Com isso são estabelecidos objetivos de limpeza extremamente exigentes, que por serem irreais, significarão custos excessivos de remediação, além do que muitas vezes impossíveis de serem atingidos. Por estas razões, esse autor propõe o uso de técnicas estatísticas, de forma a tornar a avaliação de risco mais próxima da real, além de introduzir uma melhor base científica ao processo. Para isso sugere o uso da técnica

de Monte Carlo, associada aos programas de avaliação de risco existentes. Técnica esta que ficou muito mais acessível com o advento de programas para microcomputadores, pois exige que as situações sejam simuladas várias vezes para que se obtenha a distribuição das possibilidades de risco. A grande vantagem é as incertezas inerentes a este tipo de avaliação são inseridas no processo de avaliação. Ou seja, considera-se que, na realidade, não existem valores definidos, mas sim faixas de variação com probabilidades de ocorrência. Situação esta mais próxima da realidade.

Este trabalho tem como contribuição ao uso desta técnica, o desenvolvimento de metodologia para definição das concentrações seguras da água subterrânea e no solo, a serem atingidas em um processo de remediação. Considerando-se que este processo envolve vários compostos com diferentes riscos, e que padrões para a população dos países desenvolvidos não devem ser aplicados linearmente para a população brasileira. Secundariamente, é mostrado que a metodologia proposta pela USEPA, pode ser utilizada como instrumento de acompanhamento da remediação.

Como forma de concretizar e demonstrar o uso, foi utilizado o caso de contaminação das águas subterrâneas ocorrido no Pólo Cloroquímico de Alagoas com solventes organoclorados. Os dados utilizados resultaram de trabalhos feitos pelas indústrias envolvidas, embora o autor tenha participado no diagnóstico inicial do problema em 1990. O fato de se estar utilizando dados não coletados pelo autor tornou necessária uma revisão crítica da qualidade dos mesmos, o que levou à um aprofundamento em questões como qualidade de análises, técnicas de execução de poços e coleta de amostras. Uma questão também muito pouco abordada nas avaliações ambientais no Brasil, ou seja discute-se muito pouco qual a qualidade dos dados que deram origem aos trabalhos, ou seja qual o suporte para as conclusões obtidas. Como resultado, mostra-se que a qualidade inferior dos dados obtidos no Brasil é um fator importante quando se discute concentrações seguras do ponto de vista de proteção da saúde humana.

OBJETIVOS

Considerando o acima exposto este trabalho tem como objetivos:

- verificar as vantagens de se considerar incertezas na avaliação de risco ambiental, uma vez que no mundo real as variáveis envolvidas são de natureza estocástica.

- propor metodologia para definição de concentrações objetivo em remediações envolvendo vários compostos tóxicos e considerando dados da população brasileira.

Secundariamente:

- desenvolver a aplicação em um caso real.

- fazer um avaliação de técnicas utilizadas no monitoramento de águas subterrâneas.

2 - CASO DO PÓLO CLOROQUÍMICO DE ALAGOAS

2 - CASO DO PÓLO CLOROQUÍMICO DE ALAGOAS

2.1 AMBIENTE DE EXPOSIÇÃO

2.1.1 GEOLOGIA NA ÁREA DO PÓLO.

A área do Pólo Cloroquímico de Alagoas situa-se entre os paralelos 9°40' e 9°50' e meridianos 35°40' e 35°50', no Município de Marechal Deodoro, a oeste de Maceió, sobre os sedimentos da Bacia Sedimentar Alagoas-Sergipe Grupo Barreiras. Como mostra a figura 1 com a geologia regional.

Essa bacia é uma fossa tectônica, do tipo meio graben, que mergulha suavemente no sentido do Atlântico e é delimitada a oeste por um sistema de falhas, tendo sido preenchida por sedimentos de origem continental do Grupo Baixo de São Francisco, com idades que vão desde o Permo-Carborífero até o Cretáceo Inferior; sedimentos de transição da Formação Muribeca, do Cretáceo Inferior; sedimentos de origem marinha do Grupo Sergipe, desde o final do Cretáceo Inferior até o início do Terciário; e sedimentos do Grupo Barreiras, extensivos sobre toda a bacia que podem ser considerados como um episódio independente, ligado à geomorfologia regional. A figura 2 mostra a coluna estratigráfica simplificada,

A área do Pólo assenta-se sobre um tabuleiro parcialmente dissecado por vales de paredes relativamente abruptas, formado pelos sedimentos do Grupo Barreiras que é constituído por areias quartzosas, com intercalações de argilas arenosas, siltitos e lentes de argila, normalmente pouco consolidados. Uma seção geológica pode ser observada na estrada que liga o Pólo Cloroquímico a estrada entre Marechal Deodoro e Maceió, através da exposição das camadas do Grupo Barreiras nos taludes laterais ao vale que contém a estrada (figura 3).

As figuras 4 e 5 mostram com base nas perfurações executadas (Alclor, 1993) e nas informações obtidas na perfilagem dos poços ALCLOR, CPC e MVC, o perfil geológico na área.

LEGENDA

ALUVIÃO
(QUATERNÁRIO)

-GRUPO BARREIRAS

KMUR-FORMAÇÃO MURIBECA

KCS-FORMAÇÃO COQUEIRO SECO

-SUITE GRANITÓIDE TIPO
PEDRA-MATA GRANDE

-GNAISSES E MIGMATITOS
(COMPLEXO PRES. JUCELINO)

FIGURA 1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E GEOLOGIA REGIONAL (Paranaguá, 1991a)

COLUNA ESTRATIGRAFICA SIMPLIFICADA

ERA	PERIODO	EPOCA/IDADE	UNIDADES	FORMAÇÃO	LITOLOGIA
CENozoico	QUATERNARIO	HOLOCENO	SEDIMENTOS RECENTES		ALUVIÕES CONTINENTAIS E MARINHOS, DEPOSITOS DE PRAIA, DUNAS, LAGOAS E COBERTURAS DETRITICAS.
		PLEISTOCENO			
	TERCIARIO	PLIOCENO	GRUPO BARREIRAS		AREIAS QUARTZOSAS, INTERCALADAS COM
		MIOCENO			AREIAS ARGILOSAS, SILTITOS E ARGILAS
		OLIGOCENO			VARIEGADAS.
		EOCENO			
		PALEOCENO	GRUPO SERGIPE	PIACABUCU	ARENITOS, FOLHELHOS E CALCARIOS, FOLHELHOS E LAMITOS CALCIFEROS, ARENITOS
Cretacico	CRETACICO			COTINGUIBA	INTERCALADOS COM FOLHELHOS E SILTITOS.
				RIACHUELO	
			DISCORD.	FORMAÇÃO MURIBECA	EUAPORITOS, FOLHELHOS, CALCAREOS E ARENITOS
				COQUEI. SECO PONTA VERDE	ARENITOS, CALCAREOS, FOLHE. CINZA/VERDE.
				MORRO DAS CHAVES	ARENITOS, COQUINAS, CONGLOMER./FOLHELHOS
			GRUPO S20	PENEIRO	ARENITOS, FOLHELHOS, SILTITOS.
				BARRA D. ITIUBA	ARENITOS, FOLHELHOS E SILTITOS.
				SERRARIA	ARENITOS, FOLHELHOS VERMELHOS E SILTITOS
		JURASSICO		BANANEIRAS	FOLHELHOS, ARGILITOS E SILTITOS VARIEGA.
		TRIASSICO	FRANCISCO	CANDEIRAS	ARENITOS ROSEOS E VERMELHOS.
Paleozoico	PERMIANO			ARACARE	CARBONATOS E SILTITOS BETUMINOSOS.
	NEO CARB.		DISCORD.	BATINGA	ARENITO CINZAS, FOLHELHOS E SILTITOS.
PRECAMBRIANO			+ +	EMBASAMENTO + +	GNAISSES, GRANITOIDES E MIGMATITOS

FIGURA 2 COLUNA ESTRATIGRAFICA (Paraná, 1991a)

PERFIL EXIBINDO CAMADAS DE ARGILA COM NOTADA PERSISTÊNCIA LATERAL

LEGENDA

- — AREIA, ARENITOS DE GRANULOMETRIA DIVERSA
COM PRESENÇA DE TERMOS FINOS OU NÃO
- — AREIA E ARENITOS ARGILOSOS
- — ARGILA
- — ESTRADA

FIGURA 3 FOTO COM SECCÃO GEOLÓGICA (Ambiterre, 1990)

LEGENDA

- SEDIMENTOS PREDOMINANTEMENTE ARENOSOS DO GRUPO BARREIRAS
- SEDIMENTOS PREDOMINANTEMENTE ARGILOSOS DO GRUPO BARREIRAS
- FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA VERDE

ESC. HORIZONTAL N 20.000
ESC. VERTICAL N 1/1.000

FIGURA 4 - PERFIL GEOLÓGICO NO SENTIDO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO - SENTIDO SUDESTE (ver também figura 17)

LEGENDA

- SEDIMENTOS PREDOMINANTEMENTE ARENOSOS DO GRUPO BARREIRAS
- SEDIMENTOS PREDOMINANTEMENTE ARGILOS DO GRUPO BARREIRAS
- FOLHELHOS DA FORMAÇÃO PONTA VERDE

ESC. H = N 20.000
 ESC. V = N 1/1.000

FIGURA 5 PERFIL GEOLÓGICO - SENTIDO NORTE-SUL(ver também figura 17)

Das figuras 3, 4 e 5 fica clara a presença de lentes argilosas interdigitadas em um corpo arenoso, característico do Grupo Barreiras. Dos perfis, deve ser notada a presença de uma lente mais extensa entre a cota 10 e 20 no perfil do sentido SE, que poderia confinar localmente o aquífero, na região das indústrias. Isto confirma o comportamento observado no teste de bombeamento descrito em Ambiterria(1990b), onde o bombeamento do poço PVC levou a uma rápida alteração no nível do poço MVC, o que não ocorreria se o aquífero fosse livre.

Outro ponto importante é a camada que aparece no perfil da FIGURA 5 sob a lagoa de inorgânicos, camada que poderia dar origem a um aquífero suspenso que originaria a nascente denominada Olho D'Água.

De acordo com Ambiterria(1990)a, na área estudada, os sedimentos do Grupo Barreiras estão depositados sobre os da Formação Coqueiro Seco, do Grupo Baixo São Francisco, constituído por folhetos cinza-esverdeados betuminosos e arenitos argilosos, do Cretáceo Inferior. Essa posição estratigráfica pode justificar a presença do odor de gás sulfídrico constatada quando da ativação do poço Alclor-01. O gás sulfídrico é produzido na interface entre a água e a matéria orgânica pela atividade bacteriana, provavelmente introduzida pela perfuração do poço, sendo difundido pela coluna d'água sobrejacente, pois sendo o H_2S extremamente móvel, não fica retido no folhelho. O raciocínio se aplica também para a presença de metano nas análises realizadas nas águas deste poço, no início de seu funcionamento, uma vez que se trata de um gás típico de fermentação anaeróbia de matéria orgânica. A presença deste aquífero foi confirmada em todas as perfurações feitas que atingiram essa profundidade, como mostram as figuras 4 e 5

2.1.2. HIDROGEOLOGIA.

2.2.1 Modelo hidrogeológico conceitual

Na área das instalações industriais, afloram rochas sedimentares do Grupo Barreiras que suportam um complexo sistema, designado por Saldanha(1980) como Aquífero Barreiras. Tal sistema é classificado como do tipo livre, limitado na base por sedimentos pouco permeáveis da Formação Coqueiro Seco.

Estudos de vários autores, entre eles Cavalcante et alii(1975), Saldanha et alii(1980) e Cavalcante et alii(1982), descrevem esta unidade aquífera como apresentando boas características hidráulicas e de produtividade.

As águas subterrâneas apresentam baixa salinidade, indicando pequeno tempo de trânsito e por conseguinte rápida circulação. Nas figuras 4 e 5 esta circulação fica clara.

Cavalcante(1982) sugere taxas de infiltração de 30% da precipitação da área. Dados de um posto meteorológico operado pela CINAL no Tabuleiro com dados de 1989 a 1991 (Paranaguá, 1991b) indicam que a precipitação média anual é de 2149 mm/ano, ou seja a recarga seria de 645 mm/ano.

A análise dos níveis estáticos históricos dos poços tubulares, poços de monitoramento e nascentes, permitiu o traçado do mapa isopotenciométrico da região e o esboço, de forma tentativa, dos fluxos subterrâneos. Para a execução deste mapa, não foram considerados os dados de poços próximos aos poços de produção, pois poderia haver interferência. Além disso, os níveis potenciométricos foram os de Janeiro/93. (Alclor,1993). Nessa mesma fonte, estão os dados de topografia dos poços e nascentes utilizados. O nível das nascentes que dão origem a riachos e que não são monitoradas, foi obtido de cotas no mapa topográfico em Codeal- Companhia Desenvolvimento de Alagoas(1977), as quais correspondem às usadas atualmente no Pólo.

A figura 6 mostra o mapa isopotenciométrico e as cotas do nível de água (NA) consideradas.

FIGURA 6 LINHAS EQUIPOTENCIAIS E DE FLUXO

Inicialmente deve-se comentar que, embora os filtros dos poços sejam longos, como na maior parte do Tabuleiro o fluxo é quase horizontal, os níveis medidos representam os níveis piezométricos nos pontos. Por outro lado, os níveis dos poços próximos à Lagoa de Inorgânicos (MW7 e MW9) devem ser considerados com reservas, pois estão em áreas de recarga e possuem filtros longos (12 e 18m respectivamente) ou seja, o valor medido representa o valor médio na secção, sendo inferior ao da superfície freática. Por outro lado, como não há como corrigir este valor, para a elaboração do mapa foram utilizados os valores medidos. Quanto aos níveis das nascentes e cacimbas no sopé, por se tratar de poços muito rasos, os valores refletem a superfície freática.

Na área do Polo Cloroquímico, as águas subterrâneas mostraram movimentos no sentido sudoeste, o que indica que a contaminação originária da área das indústrias seria descarregada entre os pontos MP5 e MP7, embora exista uma pequena componente no sentido Noroeste em direção ao poço CODEAL. É interessante observar que mesmo ocorrendo uma depressão junto à face leste do Pólo, o curso de água intermitente existente é que recarrega o aquífero. Ou seja, a contaminação da área da ALCLOR não se deslocará no sentido desse vale. Esta situação se inverte na parte mais baixa onde o riacho é recarregado pelo aquífero. Por outro lado, os dados de nível dos poços MW7 e MW9 indicam que a lagoa de inorgânicos se tornou uma área de recarga e que as águas originárias dela irão contaminar as nascentes do Sítio do Buraco, bem como a nascente denominada Olho D'água.

Estando contaminado o lençol sob a lagoa, a contaminação que irá ser observada nos pontos M9C, Sítio do Buraco e M8 terá origem na lagoa e não na contaminação das indústrias. Eventuais vazamentos na ETEO irão contaminar as nascentes conhecidas como Lado Oposto.

Os perfis geológicos montados a partir da descrição litológica dos poços tubulares, das sondagens tipo SPT e pela descrição geológica dos afloramentos ao longo da estrada de ligação a Maceió mostraram a existência de camadas menos permeáveis, argilo-arenosas, que intercalam o pacote sedimentar na zona não saturada (figuras 4 e 5). Estas camadas não são contínuas, mas ocupam áreas consideráveis, tanto que confinam localmente os poços PVC, MVC e ALCLOR. Característica confirmada pelos testes de bombeamento realizados.

A existência dessas camadas argilosas poderia levar a formação de aquíferos suspensos, temporários ou não. A presença de camadas menos permeáveis poderia causar movimentos horizontais da água, antes de sua chegada à zona saturada, incluindo os poluentes presentes. De forma semelhante estas camadas poderiam se tornar pontos de concentração dos poluentes infiltrados. Esse mecanismo explicaria os picos de condutividade mostrados nas figuras 6, 7 e 8, indicando uma contaminação que se deslocou horizontalmente e se concentrou nessas camadas, antes de atingir o lençol.

Gradientes hidráulicos

Pelas próprias características do Aquífero Barreiras, de lentes argilosas em uma matriz arenosa, há variações nos gradientes hidráulicos, demonstrando a heterogeneidade da geologia local. Com base nas curvas equipotenciais traçadas, o gradiente médio no sentido do escoamento na área das indústrias é de 0,0079 m/m. Mas entre PZ3 e MW14, o gradiente é de 0,0162 m/m indicando assim uma área mais argilosa, e entre o MW2 e PZ3 o gradiente é de 0,0045 m/m e do poço MW14 até o MP5, um gradiente de 0,0074 m/m. Na área da Lagoa de Inorgânicos, o gradiente desta até o Sítio do Buraco é de 0,0276 m/m. Da lagoa até o MP2 seria de 0,020 m/m. Neste caso, a razão deste maior gradiente é a topografia.

Condutividade hidráulica.

Os dados de condutividade hidráulica tanto da região insaturada, como saturada são muito poucos. Com base nas informações fornecidas ao IMA, somente 2 testes de bombeamento, e 3 "slug-tests" (teste em poço único para determinação de condutividade hidráulica) foram executados. Foi questionado junto ao IMA se haveriam mais dados de testes de bombeamento ou "slug-tests", mas não houve resposta. Assim, está sendo considerado que estes são os únicos dados disponíveis.

O resultado destes testes é mostrado na tabela 1 abaixo.

TABELA 1 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA NA ZONA SATURADA						
PONTO	VALOR (cm/s)	TIPO	POÇO BOMB.	MÉTODO	ESPESSURA SATURADA	COEF. ARMAZ
PVC	1.20E-01	S.T	NA	HVORSLEV	25m	NA
ETEO	4.40E-03	S.T.	NA	HVORSLEV	25m	NA
CODEAL	1.80E-02	S.T.	NA	HVORSLEV	25m	NA
MVC	2.80E-03	T.B	PVC	WALTON	25m	5.5E-5
MW1	4.00E-02	T.B	TP1	JACOB	25m	1.7E-3
PZ1	7.30E-03	T.B	TP1	JACOB	25m	6.8E-4

OBS: NA-não aplicável S.T-Slug-test T.B.-Teste de Bombeamento

FONTE: PVC, ETEO, CODEAL e MVC: Ambiterria(1990b), MW1A e PZ1: Paranaguá(1991b).

Os dados acima mostram condutividades hidráulicas altas, ou seja a movimentação da pluma de contaminação é relativamente rápida. Outro ponto que chama a atenção é que existe aparente anisotropia, pois quando a condutividade hidráulica é medida à partir do poço MW1A, o resultado é uma ordem de grandeza maior que a obtida no poço PZ1. Neste caso, cabe observar que a condutividade medida com o poço MW1A, representaria a velocidade no sentido de escoamento do aquífero, o que tornaria maior o escoamento dos poluentes.

Os dados dos dois testes indicam que, na área, o aquífero tem características de semi-confinado, tanto pela rápida resposta nos poços de monitoramento como nos baixos valores de coeficientes de armazenamento obtidos.

Finalmente, deve ser comentado que todo um sistema de contenção hidráulico foi dimensionado com apenas os dados acima. Ou seja, em bases muito frágeis para um sistema heterogêneo e anisotrópico como os dados acima mostram. Ou ainda, com grandes possibilidades de não funcionar.

2.1.3. POPULAÇÕES EXPOSTAS, VIAS E PONTOS DE EXPOSIÇÃO.

Populações expostas.

Na região existem dois tipos de populações, uma delas constituída pelos trabalhadores no Pólo e outra pelos residentes no sopé do Tabuleiro, como mostrado na figura 12.

O Pólo tem atualmente 2 indústrias operando (CPC e CINAL) e uma parada (ALCLOR). As indústrias operam 24h/dia em 3 turnos, empregando no total 400 pessoas. Esses funcionários moram em Maceió na sua maior parte, indo e voltando diariamente. Além dos trabalhadores regulares existem os empregados das empreiteiras que executam serviços para as empresas.

De acordo com visitas feitas ao local, a população do entorno é constituída por pequenos sítiantes, que exploram minifúndios. Existem duas pequenas comunidades, sendo que em uma delas existe uma escola. Essas comunidades estão sendo abastecidas com água fornecida pelo Pólo. Afastando-se em direção ao mar, há uma série de cursos de água e lagoas, cuja maior é a Lagoa do Mundaú.

Nestas lagoas há pesca de mariscos e peixes, bem como atividades recreacionais, natação e barcos, mas não se observa pontos de concentração destas atividades, a não ser na própria lagoa de Mundaú, que dista cerca de 3 km do sopé do tabuleiro.

Vias e pontos de exposição.

No caso do Pólo, como visto na figura 12, a população mais próxima se encontra no sopé do tabuleiro. Isso, possivelmente minimiza o impacto dos poluentes gasosos emitidos, pois os receptores estão abaixo do nível das fontes e junto a uma encosta, e ainda em região sujeita à ventos marinhos. Assim os principais receptores da poluição atmosférica do Pólo são ainda os trabalhadores do próprio Pólo, pois o entorno é desabitado e as poucas habitações se localizam em posições protegidas e desta forma, esta não é uma via importante para as populações locais. Quanto à exposição por contato com água superficial, também é pouco significativo pois os efluentes líquidos do Pólo são lançados no mar através de emissário submarino (Ambiter, 1990a). Por outro lado o lençol subterrâneo descarrega suas águas nos rios e lagos existentes na parte baixa do Tabuleiro, e as pessoas poderiam ser afetadas indiretamente. Neste caso, haveria uma diluição, as concentrações seriam menores do que as existentes na água subterrânea, assim, esta é mais crítica.

No caso da água subterrânea, seriam duas as formas de contato, uma pela ingestão de água contaminada e outra, absorção dos contaminantes pela pele, durante o banho.

Outra forma de introdução de poluentes nos organismos seria pela ingestão de alimentos contaminados, por exemplo, peixes. No caso todos os poluentes envolvidos não são passíveis de bioconcentração, portanto esta não é uma via importante. Uma das razões para não se acumularem é o baixo Kow, porque são hidrofílicos e não lipofílicos como os compostos que se bioconcentram (USEPA-OERD,1989).

O contato direto não se aplica, uma vez que o acesso ao Pólo é restrito e controlado e os poluentes se infiltraram. O contato direto que existe é o que ocorre por razões profissionais. Resumindo, as vias de exposição possíveis são diferentes para os trabalhadores do Pólo e para os residentes próximos, além disso, os períodos de exposição também serão diferentes. Para os moradores, o tempo de exposição é a vida toda, enquanto que para os trabalhadores no pólo será no máximo 30 anos, e mesmo assim durante parte do tempo. Abaixo são mostradas estas vias para cada uma das populações expostas.

RESIDENTES PRÓXIMOS	TRABALHADORES
● INGESTÃO ÁGUA	● INGESTÃO ÁGUA
● ABSORÇÃO BANHO	● INALAÇÃO POLUENTES.

A avaliação de risco será feita tendo em vista as formas de exposição acima, para as duas populações mais expostas: os trabalhadores e os residentes no sopé. Segundo USEPA-OERD(1989), a quantificação da exposição considerando a ingestão de água contaminada, a absorção pela pele e a inalação de compostos pelo ar é feita, como mostrado abaixo.

INGESTÃO ÁGUA CONTAMINADA (I_i -mg/kg.dia)

$$I_i = (C \times E) \times CR \times EF \times ED$$

$$BW \times AT$$

onde:

AT= tempo de avaliação (dias)

BW= peso corpóreo (kg)

C= concentração medida na água (mg/l)

CR= volume de água ingerido (l/hab.dia).

E= erro laboratorial (fração).

ED=duração da exposição(anos).

EF= frequência de exposição (dias/ano).

ABSORÇÃO NO BANHO (I_B -mg/kg.dia)

$$I_B = (C \times E) \times SA \times PC \times ET \times EF \times ED \times CF$$

$$BW \times AT$$

onde:

AT= tempo de avaliação (dias)

BW= peso corpóreo (kg)

C= concentração medida na água (mg/l)

CF= fator de conversão (1l /1000cm³)

E = erro laboratorial (fração).

ED=duração da exposição (anos).

EF= frequencia de exposição (dias banho/ano).

ET= tempo de banho (horas)

PC= permeabilidade da pele para a substância
(cm/hr)

SA= área corpórea (cm²)

INALAÇÃO POLUENTES NO AR (I_A - mg/kg.dia)

$$I_A = \frac{(C_A \times E_A) \times IR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

onde:

AT= tempo de avaliação (dias)

BW= peso corpóreo (kg)

C_A = concentração medida no ar (mg/m³)

E_A = erro laboratorial ar (fração)

ED= duração da exposição (anos).

EF= frequência de exposição (dias/ano).

ET= tempo de exposição (horas)

IR= volume de ar inalado (m³/dia)

A inalação de poluentes pelos trabalhadores do Pólo, embora importante, não será considerada neste estudo tendo em vista a falta absoluta de dados sobre os teores de poluentes atmosféricos na atmosfera da região. Ou seja, a avaliação de risco será feita considerando o adicional de risco representado pelo episódio de contaminação das águas subterrâneas.

2.1.4. FATORES DE EXPOSIÇÃO

Os fatores de exposição, que não dependem da situação de contaminação, nem do composto ou do tempo, a serem considerados, com base nas vias de exposição acima são os seguintes:

INGESTÃO DE ÁGUA:

- peso corpóreo.
- volume ingerido /dia.

ABSORÇÃO NO BANHO:

- área de pele.
- tempo de banho.
- número de banhos/dia.
- peso corpóreo.

Peso Corpóreo

Nos EUA , USEPA-OERD(1989) sugere o uso do valor de 70 kg para média de pessoas adultas. No Nordeste brasileiro de acordo com dados de Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-FIBGE(1977a), o peso médio é de 54 kg para adultos maiores de 20 anos (homens e mulheres). Considerando que este parâmetro tem distribuição normal. (Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-FIBGE,1977a), foi elaborada a distribuição abaixo.

**FIGURA 7 PESO CORPORAL NO NORDESTE
DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE**

Com base em FIBGE(1977b) foi possível calcular que para o Estado de São Paulo, o peso corpóreo médio é de 60,4 kg com desvio de 6,57, ou seja cerca de 10% maior que o do Nordeste, embora 16% inferior ao peso corpóreo dos EUA.

Volume de água ingerido

Embora este seja um dado fundamental e água seja um alimento, as pesquisas do FIBGE(1992) não consideram como tal, assim não foi possível estabelecer um valor genuinamente nacional, por outro lado USEPA(1990) comenta que o valor de 2 l/dia é o valor histórico adotado pela forças armadas americanas para o pessoal em combate. A mesma fonte comenta que o consumo de água pode variar em função da atividade física, da temperatura e da umidade relativa do ar. Além disso, a ingestão de água pode vir de outras fontes como refrigerantes, sucos, e não água. USEPA(1990) mostra que nos EUA, o valor mais adequado para consumo médio de água seria de 1,4 l/hab.dia que é valor médio obtido em uma série de estudos, embora a ingestão de líquidos seja maior. De acordo com a fonte citada este consumo variaria de 0,8 a 1,96 l/hab.dia. Por outro lado, em um outro estudo citado, o consumo total de fluidos por adultos em locais muito quentes ($t=32^{\circ}\text{C}$) variaria de 2,84 a 3,4 l/hab.dia, com média de 3,2 e desvio de 0,9. Embora a temperatura média em Alagoas seja alta, 25°C , é provável que o consumo de água seja inferior à 3,2 l/hab.dia mas superior a 1,4. Mas ao se considerar o consumo para temperaturas elevadas estaria sendo adotada a pior condição. Além disso, a população alvo, tanto os trabalhadores do Pólo como os moradores, tem uma atividade física elevada. Nestes casos o consumo segundo USEPA(1990) poderia chegar a 3,7 l/hab.dia.

Desta forma será considerado, neste estudo que a população alvo tem um consumo de 3,2 l/hab.dia em média. Para estudos com a população geral de estados como São Paulo o valor mais adequado seria 2 l/hab.dia.

Com base nas considerações acima a distribuição de ingestão de água seria:

**FIGURA 8 INGESTÃO DE ÁGUA NA REGIÃO NORDESTE
DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE**

Área de pele

Este fator irá definir a superfície exposta para absorção de contaminantes através da água de banho. USEPA(1990) mostra que a área corpórea pode ser expressa em função do peso e da altura dos indivíduos. A expressão mais recente foi a desenvolvida por Gehan & George in USEPA(1990) que é a seguinte:

ÁREA	CORPÓREA
$SA = 0.0235 \times H^{0.42246} \times BW^{0.51456}$	
<p>onde:</p>	
<p>SA: superfície em m².</p>	
<p>H: altura em cm</p>	
<p>BW: peso em Kg</p>	

De acordo com FIBGE(1977a,b), a altura média em São Paulo é de 1,61m para adultos maiores de 20 anos e no Nordeste a altura média seria de 1,58 cm. O valor de São Paulo significa uma área corpórea de 1,66m². A área corpórea para a população alvo foi obtida pela aplicação da simulação de Monte Carlo, com o programa Cristall Ball, considerando a a distribuição de pesos e alturas de FIBGE(1977a), e a expressão acima.

A distribuição de área corpórea é mostrada abaixo. Os resultados da simulação se ajustaram bem à curva normal.

**FIGURA 29 ÁREA CORPÓREA POP. NORDESTE
DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE**

Tempo de banho

Não foram encontrados dados nacionais sobre o tempo médio que as pessoas ficam no banho. Em USEPA(1990) são apresentados dados de distribuição de tempo no banho que foram sistematizados na figura abaixo.

**FIGURA 10 TEMPO DE BANHO
DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE**

É importante observar que pela distribuição melhor ajustada (o programa Cristall Ball faz isso) havia possibilidade de tempos negativos, o que é um absurdo físico, assim foi considerado que o menor tempo seria o de 0,01 h.

Número de banhos

Considerando os costumes brasileiros é muito razoável considerar que cada pessoa tome pelo menos um banho por dia, ou seja 365 banhos por ano.

2.1.5. PERÍODO DE EXPOSIÇÃO

No caso da população do sopé do tabuleiro, a análise deve ser feita assumindo-se que as pessoas morarão a vida toda no local, neste caso a frequência de exposição (EF) será de 365 dias por ano. USEPA-OERD(1989) recomenda que para compostos cancerígenos, deve-se considerar a duração da exposição (ED) como sendo a vida toda, ou seja o valor será a expectativa de vida. Para compostos não carcinogênicos adota-se o tempo de residência médio. A expectativa média da população de Alagoas em 1980 era de 46,9 anos, para uma média nacional de 60,08, sendo no Estado de São Paulo 63,55 (FIBGE,1992). USEPA-OERD(1989) recomenda que, para compostos cancerígenos se deva considerar o tempo de residência médio em uma mesma casa, mas em ambos os casos como se faz a avaliação para um mesmo período, a relação $EF*ED/AT$ será igual à unidade.

Para os trabalhadores, a frequência de exposição será de 8 h/dia e somente de 282 dias/ano (6 dias por semana e um mes de férias), e o período de exposição (ED) será de no máximo 25 anos que é o tempo de aposentadoria para trabalhadores na indústria química. Desta forma, $EF=94$ dias/ano. ($282\text{dias}*8\text{h}/24\text{h}/\text{dia}$). Por outro lado considerando que existem trabalhadores diaristas que trabalham somente 5 dias por semana, o EF mínimo seria de 58 dias/ano.

Como existem faltas será, considerado que esta variável se distribui uniformemente dentro desta faixa. Como mostra a figura abaixo.

FIGURA 11 PERÍODO EXPOSIÇÃO TRABALHADORES POLO

Como na indústria química a aposentadoria se dá após 25 anos, o período total de exposição seria este.

2.2. - FONTES DE CONTAMINAÇÃO

2.2.1. CONCEITOS BÁSICOS

Uma das primeiras questões na problemática da contaminação das águas subterrâneas é sua detecção, de acordo com Foster & Gomes (1989), a avaliação da qualidade dos aquíferos é mais complexa que nas águas superficiais, a começar pelo acesso que, nos aquíferos é muito mais difícil. Além disso, o meio de escoamento é muito mais complexo, e por serem as velocidades mais lentas, não há mistura ao longo da secção de escoamento, o que introduz uma maior dificuldade na detecção da contaminação. Esta complexidade torna muito mais comuns erros de avaliação. Foster & Gomes (1989) estabelecem como um dos principais fatores o dimensionamento inadequado da escala e da localização da rede de monitoramento devido a um conhecimento deficiente do meio onde o escoamento se dá, ou seja da geologia. Todas estas questões tornam a caracterização de um problema de contaminação de águas subterrâneas bastante complexo (Foster & Gomes, 1989). Oudijk & Mujica(1989) sugerem que essa caracterização é semelhante a uma investigação de um crime, sendo o investigador o detetive, a fonte poluidora o criminoso e a contaminação, o crime. Cada fonte de contaminação deixa sua pista, que deve ser seguida.

Cada fonte tem sua arma (tanques, aterros, lagoas), bem como seu motivo (negligência, construção inadequada, etc) sendo que todo processo ocorre em um meio heterogêneo como o solo. Além disso a própria descoberta do crime é problemática, Freeze & Cherry (1979) comentam que a maior parte dos casos de contaminação só foram descobertos quando já tinham sido atingidos poços de abastecimento público, ou seja quando o problema já atingira proporções problemáticas.

Os fatores importantes na definição do problema são:

- a) Geologia
- b) Fluxo das águas
- c) Poços
- d) Amostragem e análise
- e) Fontes

2.2.2. PÓLO CLOROQUÍMICO - FONTES IDENTIFICADAS

O Pólo Cloroquímico de Alagoas começou a operar em 1988, com a partida da Alclor. Depois desta, em 1989 começou a operar a CPC e a CINAL. A justificativa principal para a implantação deste Pólo era o aproveitamento do cloro e 1,2 Dicloroetano fabricados pela SALGEMA em Maceió. A figura 12 a seguir mostra o Pólo, as indústrias e a localização de algumas fontes de contaminação identificadas. Em ANEXO a planta do Polo em uma escala maior e com maior precisão quanto á topografia.

De acordo com Ambiterria (1990a) , as características principais destas indústrias eram as seguintes:

ALCLOR Química de Alagoas S.A.

principais produtos:	EPICLORIDRINA- 1,85 t/h.
principais matérias primas:	PROPENOL- 1,2 t/h
	CLORO- 4 t/h
	CAL.
horário de trabalho:	24 h/dia
operação:	agosto/88 até abril/90.

CPC Companhia Petroquímica Alagoas

principais produtos:	MONOMERO DE CLORETO DE VINILA- 22.9 t/h
	PVC
principais matérias primas:	1,2 DICLOROETANO - 18,1 t/h
	ETENO - 5.6 t/h
horário de trabalho:	24 h/dia
operação:	janeiro/89 até hoje.

CINAL Companhia Industrial Alagoas

principais produtos:	ÁGUA TRATADA VAPOR INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS TRATAMENTO DE EFLUENTES ATERRO DE RESÍDUOS.
principais matérias primas:	ÁGUA RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE CANA.
horário de trabalho:	24h/dia
início operação:	utilidades-1988 até hoje incinerador-agosto/89 até hoje

Nessas unidades, de forma geral, são fontes potenciais de contaminação "pits" (tanques de concreto enterrados) onde se armazenam águas de drenagem contaminadas, áreas de tanques, canalizações enterradas e vazamentos em bombas. Durante inspeção ao local em 1990, verificou-se que as condições gerais da planta da ALCLOR eram muito ruins, com vários pontos de corrosão muito sérios, principalmente tendo em vista que a planta operava há somente 2 anos (Ambiterra, 1990a). Isso, aliado a pouca preocupação com o controle de vazamentos em geral, fez com que todas as investigações fossem focadas nessa planta. Tanto o trabalho de Ambiterra (1990a) como Paranaguá (1991b), relatam como fontes de contaminação principal, a ALCLOR, embora Ambiterra (1990a) não tenha descartado outras fontes, sendo uma delas os próprios poços como caminho para chegada da contaminação no lençol.

Na ALCLOR, Ambiterra (1990a) com base em inspeções visuais, tinha indicado como principais potenciais de contaminação os tanques de armazenagem de cal TQ 7402, a bacia de armazenamento de águas de drenagem (TQ 7403) e os pits de processo TQ 7401 e TQ 7405. Sendo que estes últimos seriam os responsáveis pela contaminação por orgânicos. Mas foi observado que existiam outros pontos com indícios de vazamentos (tanques com marcas de extravasamento, canaletas e bombas corroídas e solo com cheiro de clorados em volta de tanque de produto). Paranaguá (1991a) realizou pesquisas com amostras de solo e de gás de solo e confirmou como fontes os TQ 7402 e TQ 7401 e TQ 7405, e adicionou o TQ7408.

FIGURA 12- PÓLO CLOROQUÍMICO- INDÚSTRIAS E FONTES DE CONTAMINAÇÃO IDENTIFICADAS.

De acordo com essas fontes, existiriam três tipos básicos de fluxos contaminantes, um deles composto por resíduos de processo, outro por água contaminada com compostos existentes e um terceiro de cal com compostos orgânicos como contaminantes. O primeiro tipo com geração de 720,8kg/h, teria a seguinte composição aproximada (Marker et al,1993):

Dicloropropano=	27,9 %
Tricloropropano=	27,8%
Dicloropropeno=	21,2%
Monocloropropeno=	9,5%
Cloreto de Alila=	2,9%
Dicloridrin=	2,6%
Epicloridrina=	0,8%
Pesados=	2,8%
Outros=	4,5%

Os efluentes aquosos infiltrados estariam contaminados com estes contaminantes. Em Ambiterro (1990a) tem-se alguma informação sobre a característica dos contaminantes aquosos e da lama de cal. As análises foram feitas pelas próprias indústrias.

TABELA 2 ANÁLISE DO EFLUENTES DA ALCLOR								
EFLUENTES	1,2 DCE		1,2 DCP		ORGÂNICOS		CLORETOS	pH
	CPC	ALC.	CPC	ALC.	CPC	ALC.	ALC.	ALC.
TQ7403	0.015	nd	13.59	nd	20	0	671	9,4-12,0
TQ7402	nd	nd	nd	nd	16	0-231	13.71	9,6-12,5
TQ7401	-	6.6	-	303.9	-	826	-	-
LAMA DE CAL	0.06-23	nd	nd-6.6	0.2	4.2-26	3.25	-	-

obs: unidades em mg/l CPC -análises feitas CPC ALC.-análises feitas ALCLOR

Da tabela 2 observa-se uma grande discrepância de resultados, e que o componente mais característico dos efluentes da ALCLOR é o DCP (1,2 Dicloropropano), embora em algumas análises tenha sido detectado DCE (1,2 Dicloroetano).

Outro ponto importante é o alto teor de cloretos, pois embora seja uma poluição causada por organoclorados, pôde, neste caso, ser detectada por alterações de condutividade/resistividade nas águas subterrâneas ou solo. Por outro lado, o efluente final da CPC (orgânico) contém 1,2 Dicloroetano em teores que variaram de 31,8 µg/l (Amaral,1993) até 4800 µg/l (Ambiterra,1990a), mas 1,2 Dicloropropano sempre esteve abaixo do limite de detecção dos métodos. Não há informações sobre o teor de cloretos desses efluentes.

O resíduo encaminhado pela CPC para incineração (545,5 kg/h) na UNIC/CINAL possuía a seguinte composição média (Marker et al,1993):

1,2 Dicloroetano=	47,7 %
1,1,2 Tricloroetano=	10,6%
Percloroetileno=	6,8 %
Clorofórmio=	3,4%
1,1,2,2 Tetracloroetano=	2,98 %
Cloropropeno=	2,93%
Tetracloreto de Carbono=	2,73%
Pesados=	19,62%
Outros=	3,24%

Como se pode ver, caracterizam-se por possuírem compostos com dois carbonos, com predominância para o 1,2 Dicloroetano. Interessante observar a presença de clorofórmio.

O relatório Paranaguá (1991b) exclui de forma categórica outras fontes, ou indústrias, que não a ALCLOR para poluentes orgânicos. Observa-se a inconsistência do relatório, pois na área da CPC são apresentados pontos onde a análise de gás do solo mostrou resultados positivos, bem como as análises de orgânicos totais (no anexo IV.7 em Paranaguá,1991a). Apesar das análises de compostos organoclorados feitas em dois pontos da CPC (SP-01 e 02) terem indicado valores muito baixos de contaminação (no anexo III, Paranaguá,1991a) é interessante notar que, no SP-01 só foi detectada contaminação a 1m de profundidade, e não foi encontrado 1,2 Dicloroetano, que é o composto mais comum na CPC.

Estas dúvidas são reforçadas pelos resultados de Amaral (1993), que fez amostras de solo na CPC (2 pontos) e ALCLOR (5 furos) onde foram encontrados 1,2 DCE na CPC e 1,2 DCP e 1,2,3 TCP na ALCLOR, como seria de se esperar (na ALCLOR os produtos possuíam 3 carbonos e na CPC só são manuseados produtos com 2 carbonos) , sendo que na CPC foi encontrado 1,2 DCE em todas amostras (de 1 a 5,5 m de profundidade) e em concentrações que variaram de 0,5 a 12,6 mg/kg. Estes resultados indicam claramente que as análises de solo mostradas em Paranaguá (1991a,b e c), devem ser tomadas com cuidado, bem como as conclusões decorrentes, embora todos os indícios indiquem que a ALCLOR foi a principal fonte da contaminação. Nos relatórios de Paranaguá citados não se descreve como foi feita a análise de gases do solo, nem o equipamento utilizado, o que contribui para aumentar as dúvidas, pois como se sabe conforme a configuração utilizada o equipamento pode detectar ou não organoclorados. Por outro lado, Amaral (1993) não indica claramente a localização dos pontos de retirada de amostras. Assim, seria prudente realizar investigações mais detalhadas na área da CPC , pois podem existir fontes não detectadas nessa área, o que é grave, pois essa fábrica continua operando. Outro dado que indica que o processo de identificação das fontes ainda é precário, são os dados de perfilagem gama e de resistividade feitos nos poços PVC e MVC, situados dentro da CPC. (Ambiterro,1990b) e mostrados nas figuras 13, 14, 15 e 16, a seguir.

FIGURA 13- PERFILAGEM GEOFISICA DO POÇO ETO(27/09/90)
(não contaminado)

FIGURA 15 - PERFILAGEM GEOFÍSICA POÇO PVC (27/09/90)
(contaminado)

FIGURA 13 - PERFILAGEM POÇO ALCLOR (27-9-90) AMBITERRA

FIGURA 16 - PERFILAGEM GEOFÍSICA POÇO ALCLOR(27/09/90)

Esses dados mostram picos de baixa resistividade desde os 5 m de profundidade. As regiões são claramente diferentes das observadas na perfilagem do poço ETEO, ou seja, muito provavelmente são pontos de concentração de poluentes orgânicos, pois estes estão, nesse caso, associados a altos teores de sais. Como confirmação desse ponto, os resultados de análise de gás de solo, realizadas no ponto SP-4V na área da CPC e o mais próximo ao poço MVC, mostram uma anomalia entre 5 e 10 m. Sendo que ambos estão próximos a área de tancagem da CPC. Deve ser observado que o nível de água está a 61 m da superfície. Uma explicação para estas anomalias seria a formação de aquíferos suspensos temporários devidos às várias lentes de argila existentes, levando a contaminação horizontalmente. Isto seria consistente com a observação de que os picos de baixa resistividade observados na perfilagem estarem de forma geral associados às lentes argilosas associadas às regiões com atividade gama (Johnson Divisão UOP, 1978). Estas hipótese deveriam ser avaliadas em campo pela retirada de amostras de solo nas camadas com baixa resistividade. Esta hipótese não elimina a CPC como fonte de contaminação.

Paranaguá (1991b) considera que a Bacia de Inorgânicos da CINAL é sómente uma fonte de contaminação de inorgânicos, principalmente cloretos, pois os teores de organoclorados nesta bacia seriam de "sómente 50 µg/l", que considera como valor baixo, só que os padrões para estes compostos são da ordem de 10 µg/l, (Tabela 3- ANEXO B) ou seja, 5 vezes menores.

Neste ponto, o relatório também é intrinsicamente inconsistente, pois os resultados de análise de gás de solo no ponto MW7 mostram a existência de contaminação, e é interessante notar que, neste caso, a análise de solo da amostra retirada à 20 m apresentou 0.17 mg/kg de 1,2 DCE, que é um valor até maior que os encontrados no SP07 e SP 08 perfurados na área da ALCLOR. No monitoramento deste poço foram encontrados até 44 µg/l de 1,2 DCE (Alclor, 1993), ou seja esta lagoa é ou foi uma fonte de contaminação de compostos orgânicos. Análises feitas em 1990 (Ambiterria, 1990a) indicaram que o efluente que chegava na lagoa de inorgânicos tinha de <400 a 2580 µg/l de 1,2 Dicloroetano, de <400 a 630 µg/l de 1,2 Dicloropropano e <400 a 5600 µg/l de 1,2,3 Tricloropropano. Após desvio de parte das águas consideradas como não contaminadas para o emissário, os teores baixaram significativamente, como mostram as análises feitas por Amaral, 1993, com teores da ordem de no máximo 1,1 µg/l dos compostos organoclorados chegando na lagoa de polimento. Isto é importante pois é a fonte mais próxima de alguns receptores, situados na parte baixa do platô.

Resumindo, o que se pode concluir é que as principais fontes de contaminação estão na área da ALCLOR (pits de processo, bacias de armazenagem de águas pluviais e tanques de produtos), embora muito provavelmente existam fontes na área da CPC, e que a lagoa de inorgânicos da CINAL é uma fonte de contaminação de orgânicos.

Por outro lado a zona insaturada continua mal caracterizada, como se vê pela inconsistência dos dados de Paranaguá, opinião esta corroborada em Marker et al(1993).

Sobre as fontes, é importante ressaltar que, do ponto de vista construtivo, os tanques e bacias foram construídas dentro do que se considerava como adequado, propiciando proteção correta contra a contaminação. Os pits de processo foram feitos em concreto, as bacias de impermeabilização em placas de concreto com juntas de dilatação em resina. Na lagoa de inorgânicos foi feita uma impermeabilização com argila com condutividade hidráulica inferior a 10^{-7} cm/s, considerada como impermeável. A situação mostrou que todos vazaram, ou por trincas ou por operação inadequada ou porque a impermeabilização era inadequada.

2.2.3 HISTÓRICO

No início de 1990, houve reclamação por parte dos funcionários da CPC a respeito de sabor na água. A empresa, em 14.02.90, coletou uma amostra da água servida às pessoas e fez uma análise para orgânicos. Nessa análise, já foram detectados valores significativos de compostos orgânicos (0.06 ppm DCE, 1.72ppm orgânicos totais). Isso fez com que a indústria mudasse a fonte de abastecimento de água potável, deixando de usar o poço UMVC, passando a ser abastecida pela CINAL, cujo manancial é o Rio dos Remédios. Paralelamente, foi iniciado um trabalho de identificação das possíveis fontes de contaminação. Nesse trabalho foram envolvidas as outras duas empresas do Pólo, a ALCLOR e CINAL, consistindo, na inspeção das instalações das empresas, bem como na determinação de compostos orgânicos em todos os pontos conhecidos de acesso à água subterrânea, dos efluentes industriais e dos principais resíduos sólidos.

Foi dada ênfase especial à análise da água dos poços UMVC (CPC) e ALCLOR-01, sendo que, em Maio foram feitas análises diariamente no poço UMVC e, a partir de Maio/90 no poço ALCLOR. Até Maio/90, dos três poços (2 da CPC e um da ALCLOR) contaminados, somente 1 da CPC, o UMVC, era usado regularmente. Após esta data, foi decidido pelas indústrias que se deveria bombear os três poços como forma de remover a poluição das águas subterrâneas, descartando a água contaminada no sistema de tratamento orgânico da CINAL.

No esforço de se obterem resultados compatíveis, uma série de procedimentos de análises foram padronizados.

Em Abril, foram coletadas amostras em um poço raso que abastecia uma escola, em um olho d'água e um minadouro de água próximos à Lagoa de Inorgânicos da CINAL. Nestas amostras foram detectadas Dicloroetano na ordem de 0.3 ppm e no poço da escola, Tricloropropano em teores de 0.3 ppm.

Estes dados indicavam, naquela data, que o problema era de uma extensão maior do que se supunha, o que causou uma profunda preocupação nas indústrias do Pólo. Isto posto, foi decidido que as indústrias do Pólo providenciariam água potável para a população local, bem como seriam buscados externamente serviços de consultoria para uma melhor definição do problema. Estes resultados não se repetiram em amostragens posteriores.

Em Setembro/92, dois anos após, foram feitas coletas nestas nascentes e foram detectados 1,2 DCE, 1,2 DCP, 1,2,3 TCP e Diclorometano em teores que variaram de 0,6 a 6,6 µg/l (o Limite de Detecção anotado é de 0,5 µg/l) por Amaral(1992). Em Fevereiro de 1993 foi feita nova coleta na qual foi confirmada a presença de voláteis organoclorados, estes resultados estão consistentes com os mostrados em WCAS(1993)

A tabela 3 a seguir mostra esses resultados.

TABELA 3 TEORES DE VOLÁTEIS NAS NASCENTES									
PONTO	1,2 DCE			1,2DCP			1,2,3 TCP		
	AM92	AM93	WCAS	AM92	AM93	WCAS	AM92	AM93	WCAS
MP2	0.3	nd	nd	nd	nd	nd	0.7	nd	nd
MP5	0.5	nd	nd	1	nd	nd	0.9	nd	nd
MP7	2.1	3.9	8.9	0.7	3.2	11	0.5	4.1	4.6
M8	nd	nd	na	nd	nd	na	nd	nd	na
MP9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MP9C	0.9	3.4	nd	0.7	0.9	nd	0.6	0.4	nd
30E	2.9	1.3	3	0.6	0.4	1	0.6	nd	0.3
Sítio.									
Buraco	nd	nd	na	nd	nd	na	nd	nd	na
Olho									
D'água	na	1.7	na	2.9	0.3	na	nd	nd	na
Lado									
Oposto	nd	nd	na	nd	nd	na	nd	nd	na
Captação	na	nd	nd	na	nd	nd	na	nd	na

OBS: resultados em µg/l

-**AM92:** Coleta IMA em Set/92, análise Amaral, 1992 (CSIC)

-**AM93:** Coleta IMA Jan/93, análise Amaral, 1993 (CSIC)

-**WCAS:** Coleta Geomatrix em Jan/93, análise WCAS, 1993

Como se pode ver, os resultados de Amaral (1992 e 1993) são consistentes com WCAS (1993), sendo que estes tendem a ser inclusive maiores, ou seja há indicação de que a contenção hidráulica da pluma não está sendo eficiente, e a contaminação começa a chegar no sopé do platô, e por conseguinte às populações.

Na avaliação do problema participaram duas empresas nacionais, a Ambiterre Ltda. e a Paranaguá Ltda. sendo que esta contou com a assessoria da empresa americana Geomatrix.

Como remediação o sistema implantado, até o momento consiste de 9 poços de bombeamento e desvio do efluente da estação de tratamento de efluentes orgânicos da lagoa para o emissário. Existiam planos de se instalar sistemas de ventilação de solo para remoção do material da zona insaturada (Paranaguá, 1992), mas não foram implantados até o momento.

Considerando os dados de massa removida do aquífero em Alclor (1993), infere-se que de meados de 1990 até Maio/92, o sistema consistiu do poço PVC bombeando 30 m³/h. Em Setembro de 1991 foi instalado o poço TP1, mas operou muito pouco tempo como poço de recuperação, o mesmo ocorrendo com os poços TP2 e TP3, atualmente utilizados como poços de monitoramento. Em Maio/92 foram colocados em operação os poços TP 4, TP 5, TP 6 e TP 7. Em Junho-Julho/92 entram em operação os poços TP 8 e TP 9, e finalmente em Abril/93 entram em produção os poços TP10 e TP11. Atualmente mais dois poços entraram em operação.

De acordo com Alclor (1993) as vazões em abril/93 foram: PVC - 32 m³/h, TP4 - 47 m³/h, TP5 - 32 m³/h, TP6 - 50 m³/h, TP7 - 91 m³/h, TP8 - 53 m³/h, TP9 parado mas em março/93 sua vazão foi de 33 m³/h.

O poço TP 9 foi desativado em Março de 1993 e em Maio/93 começa a fazer parte do sistema o poço MVC. As águas removidas dos poços TP4, TP5, TP10 e TP11 estão sendo lançadas diretamente no emissário submarino, pois foram consideradas com baixos teores de organoclorados (ALCLOR,1993), as dos poços TP6, TP7 e TP8 estão sendo enviadas para a estação de tratamento de efluentes orgânicos do Pólo e a do poço PVC e TP12 em operação desde o segundo semestre de 1993, serão enviadas para uma torre de resfriamento existente para remoção dos voláteis. Tem-se informações de que este sistema já está operando.

De acordo com Alclor (1993), até julho/93 teriam sido removidos do lençol as quantidades mostradas abaixo:

TABELA 4 REMOÇÃO DE POLUENTES
Acumulado-até julho/93

POÇO	VOLUME	MASSA
	ÁGUA (m ³)	ORGANOCLORADOS (t)
TP04	468.829	0,207
TP05	316.477	0,040
TP06	464.365	4,630
TP07	463.757	4,320
TP08	532.671	5,120
TP09	291.730	0,020
TP10	143.682	0,220
TP11	144.122	0,230
PVC	593.721	32,49
TOTAL	3.419.354	47,277

2.3. - AVALIAÇÃO DOS DADOS EXISTENTES

2.3.1. POLUENTES PRESENTES

Os laboratórios das indústrias do Pólo tem uma capacidade limitada de análise de compostos organoclorados. Devido a isso foram feitas algumas análises em laboratórios nos EUA. Em 14/01/92, foram coletadas 9 amostras e analisadas pelo laboratório IEA (IEA,1992) e em 25-27/93 o trabalho foi repetido sendo que, desta vez o laboratório foi WCAS (WCAS,1993). O IEA utilizou o método 8240 e o WCAS o 524.2 ambos aceitos pela USEPA. Ambos cobrem uma longa lista de compostos voláteis e utilizam espectrometria de massa associada à cromatografia gasosa. (Wagner,1992), ou seja a identidade dos compostos está determinada com precisão. A diferença é que os limites de quantificação ou de reporte são muito menores no 524.2, do que no 8240.

No 8240 o Limite de Quantificação para o 1,2 Dicloroetano é 5µg/l (IEA,1992) enquanto que no 524.2, o Limite de Detecção do Método (LDM) é de 0,3 µg/l (WCAS,1993). Segundo Wagner,1992 o Limite de Quantificação, ou Reporte, é superior ao LDM, mas não o suficiente para explicar a diferença acima. Isto indica que os resultados da WCAS são mais adequados para verificação de quais

compostos tóxicos estão presentes e em quais concentrações. Isto significa que se estará cobrindo de forma adequada as possibilidades de aparecimento de compostos tóxicos voláteis.

O poço PVC apresentou o maior número de compostos em altas concentrações, embora outros compostos tenham surgido em concentrações significativas em outros poços. Com base nas informações dos laudos acima e dos resultados do monitoramento efetuado pela CINAL, foi elaborada a tabela 5 abaixo que considera as maiores concentrações medidas (Paranagua,1992; IEA,1992, WCAS,1993, Alclor,1993, Cinal,1992a; Cinal,1992b; Cinal,1992c, Cinal,1992d e Cinal,1992e). Foram incluídos compostos que mesmo não tendo aparecido no programa de monitoramento da CINAL, foram detectados em teores significativos nas análises feitas pela IEA ou WCAS.

TABELA 5 COMPOSTOS TÓXICOS DETECTADOS teores máximos				
COMPOSTO	PONTO	DATA	LAB.	TEOR(mg/l)
CLOROFÓRMIO	MW2	24/03/92	CINAL	1,57
1,2 DICLOROETANO	MW1	25/05/92	CINAL	5,36
1,2 DICLOROPROPANO	MW2	23/10/91	CINAL	99,98
CLOR.DE METILENO	PVC	26/01/93	WCAS	7,70
CLOR. DE VINILA	MW2A	23/10/91	CINAL	0,05
1,1,1 TRICLOROETANO	PVC	25/01/93	WCAS	1,00
1,2,3 TRICLOROPROPANO	MW1	25/09/92	CINAL	8,89
EPICLORIDRINA	MW1	05/08/91	CINAL	0,47
TETRACL. CARBONO	MW1	23/10/91	CINAL	0,08
PERCLOROETILENO	MW1	05/08/91	CINAL	1,03
TOLUENO	MP9	26/01/93	WCAS	0,22

OBS: resultados em mg/l

O percloroetileno e a tetracloreto de carbono só foram detectados nas amostragens de Agosto e Outubro de 1991, não sendo encontrados nas demais. A epicloridrina foi detectada nestas mesmas amostragens mas não foi mais analisada, assim não existe qualquer possibilidade de avaliação sobre sua presença. O tolueno foi encontrado em uma única amostra fora do Pólo.

O cloreto de metileno não é analisado pela CINAL mas foi encontrado em teores apreciáveis na análise da WCAS no poço PVC.

Por outro lado o 1,1,1 Tricloroetano é analisado pelo CINAL e os resultados foram sempre negativos. O cloreto de vinila foi encontrado de forma persistente, embora sempre em teores baixos. Quanto aos demais, clorofórmio, 1,2 Dicloroetano, 1,2 Dicloropropano e 1,2,3 Tricloropropano estão presentes em vários pontos.

USEPA-OERD (1989) sugere um critério para selecionar para quais compostos deverão ser feitas as avaliações de risco. Este critério é o Fator de Risco como definido abaixo

CRITÉRIO PARA SELECIONAR COMPOSTOS

$$R_{ij} = (C_{ij}) \times (T_{ij}) \text{ onde:}$$

R_{ij} = fator de risco para o composto i no meio j.

C_{ij} = concentração do composto i no meio j.

T_{ij} = valor da toxicidade para o composto i no meio j.

OBS: a toxicidade(T) é o valor de SF para os compostos cancerígenos e 1/RfD para os não cancerígenos.

É importante destacar que compostos cancerígenos devem ser comparados com compostos cancerígenos. Com base nesse critério foi elaborada a tabela 6, a seguir, sendo que no caso o único meio a ser analisado é a água.

TABELA 6 HIERQUIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ENCONTRADOS				
COMPOSTO	TEOR (mg/l)	CARCINOGE- NICIDADE	TOXICIDADE (1)	FATOR RISCO. (dia⁻¹)
1,2 DICLOROPROPANO	99,98	NÃO	$6 \cdot 10^{-4}$	166.630
TOLUENO	0,22	NÃO	$3 \cdot 10^{-1}$	0,7
1,1,1 TRICLOROETANO	1,00	NÃO	$5,7 \cdot 10^{-3}$	175,4
1,2,3 TRICLOROPROPANO	8,89	NÃO	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1482
FATOR DE RISCO TOTAL N.CANCERÍGENOS			<u>168289,1</u>	
CLORETO DE METILENO	7,70	SIM	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,058
CLORETO DE VINILA	0,05	SIM	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,0009
CLOROFÓRMIO	1,57	SIM	$6,1 \cdot 10^{-3}$	0,0096
1,2 DICLOROETANO	5,36	SIM	$9,0 \cdot 10^{-2}$	0,4824
EPICLORIDRINA	0,47	SIM	$9,8 \cdot 10^{-3}$	0,0046
PERCLOROETILENO	1,03	SIM	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,0546
TETRACLORETO CARBONO	0,08	SIM	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,0104
FATOR DE RISCO TOTAL CANCERÍGENOS			<u>0,6205</u>	

(1) FONTE TOXICIDADE: USEPA, 1987 e IRIS in Micrometex, 1993.

Considerando os compostos da tabela 6 que contribuem com mais de 1% para o risco (cancerígenos ou não cancerígenos), serão utilizados neste estudo são os seguintes: 1,2 dicloropropano, 1,2,3 tricloropropano, 1,2 dicloroetano, clorofórmio, cloreto de metileno, percloroetileno e tetracloreto de carbono.

Dos cancerígenos, o tetracloreto de carbono e o percloroetileno foram detectados em poucas amostras e além disso nas amostras analisadas em duplicata com laboratórios americanos, em todas as amostras positivas pelo laboratório CINAL não foram confirmadas, isto sugere que os resultados de tetracloreto de carbono e percloroetileno se deveram à problemas de laboratório, desta forma não serão considerados para a avaliação de risco.

Os compostos a serem avaliados são:

NÃO CANCERÍGENOS.

1,2 DICLOROPROPANO

1,2,3 TRICLOROPROPANO

CANCERÍGENOS

1,2 DICLOROETANO

CLOROFÓRMIO

CLORETO DE METILENO

2.3.2. CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE.

Para avaliar as formas de exposição, bem como os meios de transporte dos poluentes de interesse até os receptores, é fundamental que se avalie uma série de propriedades que, inclusive definirão o tipo de ação corretiva eficaz. No quadro abaixo são sumariadas as razões para a utilização destes fatores.

SOLUBILIDADE:- define a concentração máxima que um composto pode ter na água, neste caso, a uma dada temperatura. Quanto mais alta maior a facilidade do composto ser transportado pela água e se o composto for encontrado em concentrações maiores que a da solubilidade isto pode indicar presença de fase livre. Alta solubilidade significa também pouca tendência à bioacumulação.

DENSIDADE ou PESO ESPECÍFICO:- é a relação massa/volume a uma dada temperatura. Como a densidade da água é igual à unidade para efeitos práticos, compostos com densidade maior que a água tendem, em fase livre, a permanecer no fundo do aquífero e na superfície no caso inverso.

COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL/ÁGUA (K_{ow}):-é definido como a razão entre a concentração do composto na fase octanol e a concentração na fase aquosa. Varia de 10^{-3} a 10^7 (Nyer,1992). Compostos com $K_{ow} < 10$ (Nyer,1992) tendem a permanecer na fase aquosa sendo portanto, pouco retidos por adsorção e não se bioacumulam. Por outro lado compostos com K_{ow} maiores que 10^4 são considerados pouco móveis nas águas subterrâneas e se bioacumulam (Nyer,1992).

CONSTANTE DE HENRY:- a constante de Henry vem da Lei de Henry , que define o equilíbrio entre fase aquosa e fase gasosa de um composto. Quanto maior mais volátil é o composto. Nyer(1992) sugere 160 atm como valor para considerar um composto como volátil.

BIODEGRADABILIDADE:-Nyer(1992) sugere 3 classes para avaliar biodegradabilidade de compostos em ambientes aeróbicos, degradável (D), recalcitrante (R) e persistente (P). Sendo que o primeiro se degrada, pelo menos em ensaios de laboratório, o segundo menos e o terceiro tende a permanecer no meio ambiente.

Para os compostos especificados a tabela 7, a seguir, mostra suas propriedades físico, químico e de biodegradação.

TABELA 7 PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS E DE BIODEGRADAÇÃO					
COMPOSTO	P.ESPECÍFICO (g/cm³)	SOLUBIL. K_{ow} (mg/l)	CONST.HENRY (atm)	BIODEGRAD.	
CLORETO DE METILENO	1,37	2,0*10 ⁴	190	89	D
CLOROFÓRMIO	1,49	8,2*10 ³	93	171	P,D
1,2 DCE	1,25	8,5*10 ³	30	51	P,D
1,2 DCP	1,16	2,7*10 ³	190	136	P,D
1,2,3 TCP	1,39	1,0*10 ³	102	103	N.Disponível

NOTAS:

- 1,2 DCE =1,2 dicloroetano, 1,2 DCP= 1,2 dicloropropano, 1,2,3 TCP=1,2,3 tricloropropano.
- solubilidade, peso específico e constante de Henry a 20°C.
- fontes: Nyer,1992, Alclor,1993, Verschueren,1983, WHO,1993 e US Department of Health and Human Services,1990.

Da tabela 7 tem-se que os poluentes de interesse são compostos mais densos que a água, portanto se houver escoamento de fase livre esta será encontrada na parte mais profunda do aquífero. São relativamente solúveis, sendo mais solúvel o cloreto de metileno. Do ponto de vista de retardamento no solo, o 1,2 DCE será o menos retardado, em seguida vem o clorofórmio e o 1,2,3 TCP e no final apareceria 1,2 DCP e cloreto de metileno. Por outro lado com estes valores não se espera que haja bioacumulação desses compostos, ou seja a biomagnificação na cadeia alimentar não necessitará ser abordada. Finalmente, são relativamente voláteis, com o clorofórmio o mais e o 1,2 DCE o menos. Do ponto de vista de biodegradação, são compostos sujeitos a pouca ou nenhuma biodegradação dependendo das condições locais.

2.3.3. QUALIDADE DOS DADOS OBTIDOS.

Uma vez que o único meio de contaminação é o lençol freático, a avaliação dos dados obtidos passa pela análise dos poços, sobre a metodologia de amostragem e pela avaliação da qualidade das análises laboratoriais.

Poços de Monitoramento

Atualmente existem 28 poços de monitoramento na área do Pólo. Destes, 20 foram executados com este fim e 8 eram inicialmente poços de produção, que foram desativados. Além desses, existem 10 poços tipo cacimba, ou nascentes, que são utilizados como pontos de monitoramento. Na figura 17 está a localização dos poços de monitoramento.

FIGURA 17 LOCALIZAÇÃO POÇOS DE MONITORAMENTO

Na tabela 8 abaixo são mostradas as principais características dos poços.

TABELA 8 POÇOS DE MONITORAMENTO- características construtivas									
POÇO	TUBO	COTA NA	DATA	DIAMETRO.		COMPRIM.		MATE RIAL	ISOLAMENTO
	(m)	(m)		PERF. (cm)	POÇO (cm)	TOTAL (m)	FILTRO (m)		
PZ1	86,703	25,69	08/91	20,3	5	78,3	16	PVC	Cimento+Bentonita
PZ2	86,730	NE		12,5	5	92,15	22	PVC	Cimento+Bentonita.
PZ3	84,980	NE		12,5	5	90,32	20	PVC	Cimento+Bentonita.
MW1A	86,077	25,40	08/91	25,4	10	71,40	14,5	PVC	Cimento+Bentonita.
MW2	85,791	25,98	08/91	25,4	10	71,70	11,7	PVC	Cimento +Bentonita.
MW3	84,596	23,98	08/91	25,4	10	70	10,0	PVC	Cimento+Bentonita.
MW4	84,561	22,03	08/91	25,4	10	69,9	10,0	PVC	Cimento+Bentonita.
MW5	86,976	22,86	08/91	25,4	10	74	14	PVC	Cimetnto+Bentonita
MW7	81,843	17,64	08/91	25,4	10	70,9	12	PVC	Cimento+Bentonita
MW8	83,946	22,89	08/91	25,4	10	74	16	PVC	Cimento+Bentonita
MW9	82,547	NE	03/92	25,4	10	86	12 ²	PVC	Cimento+Bentonita
MW10	83,824	NE	03/92	25,4	10	81	18	PVC	Cimento+Bentonita
MW11	85,624	NE	03/92	25,4	10	82	20	PVC	"
MW12	85,876	NE	03/92	25,4	10	83	20	"	"
MW13	84,546	NE	03/92	25,4	10	86	22	"	"
MW14	84,602	NE	03/92	25,4	10	82	20	"	"
MW15	85,701	NE	05/92	25,4	10	82	20	"	"
MW16	85,006	NE	05/92	25,4	10	83	20	"	"
MW17	84,752	NE	05/92	25,4	10	95	10	"	"
MW18	84,865	NE	05/92	25,4	10	82	8	"	"
TP1	86,833	23,96	08/91	50	25,4	85	10/7 ³	Aço	"
TP2	86,036	14,19	01/93 ⁴	38	20,3	80	20	PVC	"
TP3	86,816	15,60	01/93 ⁴	38	20,3	89	25	PVC	"
MVC	85,335	24,03	08/91 ⁴	38	20,3	102	20	PVC	Cimento 30m
ALCLOR	86,592	24,62	08/91 ⁴	38	20,3	100	16	PVC	Cimento 30m
CODEAL	88,352	18,64	08/91 ⁴	25,1	15,24	82	8	Aço	Cimento até 19m
ETEO	83,096	18,39	08/90 ⁴	31,1	15,24	91	8/8 ³	PVC	Cimento 6m.
TEN.	84,93	25,91	NE	NE	15,24	100	12	PVC	Cimento 30 m.

FONTE:Paranagua,1991b;Alclor,1993;Alclor,1992;Paranagua,1991a;Hidrodinamica,1988

- OBS:
- 1) Os níveis de água se referem aos da época da construção do poço exceto MVC, CODEAL e ALCLOR que foram construídos em 1990 para obtenção de água potável.
 - 2) Neste caso o filtro começa a 64 m de profundidade e não termina no final do revestimento.
 - 3) O filtro se compõe de duas partes uma de 10 ou 8 m, e outra de 7 ou 8 m separadas por 3 ou 8 m de tubo cego.
 - 4) A data se refere à data de medida do NA e não da construção.
- NE-não especificado
NA-nível de água

Os poços TP1, TP2, TP3, MVC, CODEAL, TENENGE, ALCLOR e ETEO utilizados inicialmente como poços para bombeamento de água.

Da tabela 8 acima, se observa que o comprimento dos filtros é sempre muito grande, o que significa que haverá uma grande diluição das amostras coletadas, o que leva a se obter concentrações menores. Por outro lado, é interessante observar que a perfuração foi de 25,4 cm (10") ou seja poderiam ter sido colocados, pelo menos três multiníveis em cada ponto, cada um com no máximo 5 m de filtro, o que significaria resultados mais precisos, ou seja, um melhor acompanhamento do problema por um custo adicional de construção muito pequeno.

Dos perfis de construção, de forma geral, observa-se que, apesar de ser utilizada cimentação total do espaço anular, o que é correto, em todos os poços foram colocadas bolas de bentonita antes do pré-filtro, só que como foram colocadas na zona insaturada (sem água) não haverá expansão das bolas, portanto não funcionarão como vedantes. Esse procedimento não deverá causar problemas, pois toda a secção acima está vedada com cimento.

Amostragem de águas subterrâneas.

Em Alclor (1993) existe uma descrição do Plano de Amostragem para águas superficiais e subterrâneas utilizado pela CINAL. São descritos os frascos de coleta, os métodos de preservação utilizados, os parâmetros analisados e a frequência de coleta. Não está descrito se foram feitas amostras de controle de qualidade (duplicatas e brancos de campo) e a metodologia utilizada para a coleta das amostras, ou seja, não há indicações se os poços são purgados antes da coleta, qual o equipamento de coleta e os cuidados tomados para se evitar contaminação no campo. Novamente, os dados podem indicar falsos positivos ou falsos negativos. Dos dados obtidos houve coleta de amostras de controle, nos trabalhos feitos por Amaral (1992 e 1993) e WCAS(1993). Neste último, em 18 amostras foram feitas 7 amostras de controle (2 brancos de viagem, 2 brancos de campo e duas duplicatas). Os resultados estão na tabela 9 a seguir.

TABELA 9 CONTROLE DE QUALIDADE DA AMOSTRAGEM NO PÓLO

AMOSTRA	1,1 DCE (µg/l)	C.METILENO (µg/l)	1,1,1 TCE (µg/l)
MP02	2,5	1	ND
MP05	ND	0,8	ND
MP07 (*)	1,0	6,9	ND
MP09	2,3	0,8	ND
MP9C	2,3	0,7	ND
EDRN02	2,0	5,8	1,0
ETEO	2,0	6,5	ND
CODEAL	1,0	6,1	ND
CAPTAÇÃO	2,0	7,1	0,3
30E (*)	1,0	8,3	0,5
BRANCO			
VIAGEM	2,0	0,9	ND
BRANCO			
CAMPO	ND	1	ND
BRANCO			
COLETOR	2,0	5,6	ND
BRANCO			
CAMPO	1,0	5,6	ND
BRANCO			
LABORATÓRIO	ND	2,0	ND
BRANCO			
VIAGEM	1,0	5,7	0,4

NOTA: FONTE WCAS, 1993-coleta 25/26-01-93.

(*)-nestes pontos, outros compostos foram identificados.

Desta tabela 9 fica claro que os padrões de descontaminação seguidos pelo CINAL estão falhos, pois houve contaminação em todos os brancos, e os valores são da ordem de grandeza das determinações efetuadas nos demais pontos, ou seja pelos resultados acima obtidos, haveria a impressão de que a contaminação é grande e se espalhou, mas ao se checar os resultados com os dos brancos, verifica-se que o que está havendo é contaminação das amostras. Por outro lado, as análises de Cloreto de Metileno com resultados abaixo de 2,0 µg/l devem ser desconsideradas pois o branco de laboratório obteve esse resultado.

Nas amostras de controle de qualidade em Amaral(1993) não houve contaminação nos brancos coletados em 25/01, 27/01 e 28/01. Mas houve contaminação no branco do dia 1/02 (0,6 µg/l-1,2 DCE) e no dia 08/02 (4,8µg/l-1,2 DCE). O branco consistiu em uma amostra de água destilada que foi colocada junto com as amostras do dia. Não foi feito branco dos equipamentos de coleta, assim não é possível saber se houve contaminação dos equipamentos. O valor alto de branco foi obtido quando da amostragem dos efluentes altamente contaminados da SALGEMA, que foi amostrado posteriormente às amostras menos contaminadas da área do Pólo, o que é um ponto favorável à qualidade dos dados obtidos. Mesmo diminuindo-se o valor de 0,6 µg/l de 1,2 DCE das amostras feitas nas nascentes do Pólo, os resultados ainda seriam significativos. Embora a questão da possibilidade de contaminação do material de coleta persista.

A coleta feita por Amaral (1992) não teve amostras de controle de qualidade.

Qualidade das análises utilizadas

O laboratório da CINAL, que tem feito a maioria das análises, utiliza metodologia analítica baseada em AWWA-APHA-Water Environment Federation(1989). A análise de orgânicos voláteis utiliza cromatografia gasosa, com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar. O cromatógrafo é um Hewlet & Packard HP5890. A extração é feita utilizando metodologia Head Space. (Ambiterra,1990a)

As análises de compostos voláteis feitas pela CINAL, até Agosto/90 tinham um LD de 400 µg/l (Ambiterra,1990a). Após trabalho de aperfeiçoamento das práticas do laboratório, o Limite de Detecção passou para 10 µg/l, como se deduz da comparação dos resultados de análises feitas na CINAL e em laboratórios americanos (Paranaguá, 1991) onde valores abaixo de 10 µg/l foram reportados pelo laboratório BCA e não pelo CINAL.

É importante observar que mesmo este valor ainda é alto para que se possa verificar, com certeza, se as águas atendem ao especificado na legislação, embora sejam suficientes para verificar se a concentração nas áreas contaminadas está diminuindo ou não. No início dos trabalhos, pela Paranaguá (Agosto/91) foi feita uma verificação da reprodutibilidade e da precisão do laboratório da CINAL. Para avaliar a reprodutibilidade foram feitas amostras em duplicata e enviadas sem distinção para o laboratório (Paranagua,1991a) e para avaliar precisão foram feitas análises em paralelo com dois laboratórios americanos, IEA e BCA. Os resultados dos cálculos são mostrados na tabela 10 a seguir, e os resultados das análises estão no ANEXO C.

TABELA 10 REPRODUTIBILIDADE E PRECISÃO DAS ANÁLISES CINAL				
COMPOSTO	REPRODUTIVIDADE		PRECISÃO	
	(%)	DADOS	(%)	DADOS
1,2 DICLOROETANO	10-22	4	5-22	4
1,2 DICLOROPROPANO	3-56	4	2-114	4
1,2,3 TRICLOROPROPANO	3-55	4	9-53	4
CLOROFÓRMIO	7-72	4	15-43	4
CLORETO	126	1	7-20	4

REPRODUTIVIDADE=[(AMOSTRA 1-AMOSTRA2)/MÉDIA DUAS]*100

PRECISÃO=[(LAB.CINAL-LAB.EUA)/MÉDIA DOIS]*100

FONTE: Paranagua,1991a

Paranaguá (1991a) considera como sendo aceitáveis desvios de 20 a 30%, tanto na reprodutibilidade como na precisão, embora no laudo da WCAS(1993), o critério seja de no máximo 10% para reprodutibilidade em duplicatas de laboratório. Como se pode ver, com exceção do 1,2 DCE e cloretos, todos os outros compostos tiveram pelo menos em 30% das análises, estes critérios ultrapassados. Isto significa que há 30% de chance de se ter desvios superiores a 30%. Outro ponto observado é que como o limite de detecção do método CINAL é da ordem de 10µg/l, ocorreram vários falsos negativos, ou seja o CINAL indica Não Detectado mas o composto está presente, embora o inverso tenha ocorrido também. Além disso de 17 resultados abaixo de 50 µg/l, 15 apresentaram falsos positivos ou negativos, ou seja há por volta de 88% de chances de uma amostra com concentrações da ordem de 50µg/l seja um falso positivo.

Em Wagner&Yogis(1992) o Limite de Quantificação (ou de Reporte) para amostras de águas subterrâneas é cerca de 5 vezes o Limite Mínimo de Detecção do Método, assim é seguro considerar que nas amostras analisadas pela CINAL, o menor valor confiável estaria por volta de 50 µg/l.

Como visto acima, o laboratório CINAL apresenta deficiências de qualidade, mas que não são diferentes dos outros laboratórios nacionais. Por outro lado, são os únicos resultados disponíveis, portanto para este trabalho é fundamental que se saiba a representatividade estatística destas análises, para usá-las adequadamente. Com este objetivo, para avaliar de forma estocástica o erro associado às análises feitas pela CINAL, foi construída a tabela 11 abaixo. As frequências relativas foram calculadas considerando que os resultados dos laboratórios nos EUA eram os verdadeiros. O erro porcentual foi definido como a relação entre o valor do CINAL e o do laboratório americano, calculados para cada amostra duplicada, quando o CINAL realizou determinações em triplicata, os cálculos foram feitos comparando-se cada resultado com o laboratório americano.

TABELA 11 FREQUÊNCIA RELATIVA DOS ERROS ANALÍTICOS					
FAIXA ERRO	CLOROFÓRMIO (%)	1,2 DCE (%)	1,2 DCP (%)	1,2,3 TCP (%)	CLORETOS (%)
<0,30	8	0	8	0	13
0,30-0,80	31	15	54	23	13
0,80-1,30	23	54	23	54	75
1,3-1,8	15	15	0	8	0
>1,8	23	15	15	15	0

NOTA: ERRO=RESULTADO EUA/RESULTADO CINAL.

Da tabela 11 as análises de cloreto são as que menos desvios apresentam, seguidas pela determinação de 1,2 DCE. A de clorofórmio e 1,2 DCP são as piores. É interessante observar que em todas as análises há possibilidade de pelo menos 15% da determinação CINAL chegar ao dobro da real.

2.3.4. DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE DOS ERROS ANALÍTICOS.

Tendo em vista que, do ponto de vista do organismo vivo, não interessa o resultado da análise mas sim o seu verdadeiro valor, a concentração a ser utilizada no estudo de caracterização de risco será definida por:

CONCENTRAÇÃO REAL = CONCENTRAÇÃO MEDIDA*ERRO.

ONDE:

CONCENTRAÇÃO REAL: Concentração que o organismo percebe.

CONCENTRAÇÃO MEDIDA: Resultado da análise do laboratório.

ERRO: erro analítico definido como razão resultado do padrão com o laboratório.

Neste trabalho o erro será entendido como tendo uma distribuição de probabilidade. Pela observação dos dados obtidos (tabela 11), foi considerado que esta variável seria melhor descrita pela distribuição lognormal. Pois apresentava uma tendência a se concentrar em um dos lados da curva e não existe sentido físico dessa variável ser menor que zero. (Decisioneering,1993). Essa distribuição é descrita completamente por sua média e desvio padrão, como a distribuição normal. Sendo que o logaritmo da variável se distribue de forma normal.

Com base nos dados obtidos pela comparação dos dados do laboratório da CINAL com os laboratórios americanos (BCA e IEA) foram calculados os erros e, a partir destes, definidas suas distribuições de probabilidade com base nas médias e desvios calculados, feitos com o auxílio do programa Cristall Ball versão 3.0 (Decisioneering,1993). As figuras abaixo mostram estas distribuições e seus parâmetros para os compostos de interesse deste trabalho. Estas distribuições serão utilizadas na avaliação de risco ambiental.

FIGURA 18 ERRO ANALÍTICO 1,2 DCP

FIGURA 19 ERRO ANALÍTICO 1,2,3 TCP

FIGURA 20 ERRO ANALÍTICO 1,2 DCE

FIGURA 21 ERRO ANALÍTICO CLOROFÓRMIO

FIGURA 22 ERRO ANALÍTICO CLORETO METILENO

Para efeito deste trabalho como não existiam dados comparativos para o cloreto de metileno, a média adotada é a média dos erros médios do 1,2 DCE, 1,2 DCP e 1,2,3 TCP, o mesmo foi feito com o desvio.

2.4. CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS DOS POLUENTES

2.4.1. 1,2 DICLOROPROPANO.

Efeitos em organismos no meio ambiente.

O 1,2 Dicloropropano é fitotóxico, tanto que seu uso contra nematoides deve ser feito por injeção no solo, 14 dias antes de se efetuar a semeadura (WHO,1993). O 1,2 DCP pode ser absorvido por plantas comestíveis, mas segundo WHO(1993), os resíduos detectados são baixos o suficiente para não causar problemas ($<0,01$ mg/kg). Nessa mesma fonte a toxicidade para minhocas LC_{50} (concentração que mata 50% do animais testados) variou de 3880 a 5300 mg/kg solo. A toxicidade para organismos aquáticos invertebrados e peixes é de baixa a moderada. Valores de LC_{50} -48h (tempo de exposição) para invertebrados variaram de 52 a 100mg/l, e a LC_{50} -96h para peixes variou de 61 a 320 mg/l. Tendo em vista a proteção ao crescimento de larvas de peixes, estudos (WHO,1993) mostraram que os teores máximos na água deveriam variar de 6 a 11mg/l.

Efeitos em animais experimentais e no homem.

O 1,2 DCP é eliminado em 24h pela urina em testes com ratos.

O principal efeito subcrônico observado foi a depleção de glutathiona, efeito este relacionado com toxicidade ao fígado, rins e células vermelhas do sangue (WHO,1993).

Segundo a mesma fonte a toxicidade aguda oral é baixa. O LD_{50} (dose letal para 50 % dos animais testados) oral para ratos é de 1900 mg/kg peso e a dérmica para coelhos é de 8,75 ml/kg peso. Em doses subletais de 250 mg/kg.dia foram observados sinais de depressão do sistema nervoso central.

Estudos (WHO,1993) indicaram que doses de 100mg/kg.dia não produzem efeito algum (NOEL). Para concentrações de até 68,1 mg 1,2 DCP/m³ ar não se observou efeitos em ratos. A mesma fonte comenta que altas doses de 1,2 DCP podem causar diminuição de peso nos recém nascidos em doses de 336 mg/kg.dia. Para proteção maternal e da reprodução foram estabelecidos como seguros os valores de 33,6 mg/kg.dia e 140 mg/kg.dia respectivamente.

Os estudos (WHO,1993) sobre a ação teratogênica do 1,2 DCP foram negativos, e os sobre mutagenicidade só deram resultados positivos em testes com altas concentrações. Quanto à carcinogenicidade, a fonte cita que estudos com camundongos mostraram um pequeno, mas não significativo aumento de adenomas de fígado em testes com administração de doses de 250 mg/kg peso.dia.

Em seres humanos, estudos de casos de intoxicação aguda, mostraram que os efeitos se dão sobre o sistema nervoso central, fígado e rins. Anemia hemolítica e coagulação intravascular tem sido reportadas. Em trabalhadores em contato com esse composto, podem surgir dermatites e sensibilização da pele. (WHO,1993).

Determinação da dose de referencia (RfD) e sua distribuição.

Como não há indicações de que 1,2 DCP seja carcinogênico, será utilizado na avaliação de risco a Dose de Referencia (RfD).

WHO(1993) recomenda como padrão preliminar para água 20 µg/l. Este valor considerando os padrões americanos de ingestão de água (2l/hab.dia) e peso corpóreo (70kg), significam uma dose de 6E-04 mg/kg.dia. O uso desses valores é razoável pois provavelmente foram aqueles utilizados para se chegar ao valor acima. Como o valor foi obtido para ensaios com ratos, USEPA-OERD(1989) recomenda que se use um fator de segurança de 10. Para proteção de populações sensíveis deve-se multiplicar por 10 o fator de segurança e além disso se pode multiplicar por mais 10 por segurança, ou seja a dose segura seria 1000 vezes menor que o NOAEL obtido para ratos.

No caso, considera-se como NOAEL o valor de 30 mg/kg.dia, pois foi esse o valor encontrado em WHO(1993) como NOAEL para efeitos teratogênicos e para proteção à maternidade, ou seja o RfD seria de 3E-02 mg/kg.dia. Este valor é 200 vezes maior que o padrão proposto. Assim será considerado como o valor superior da distribuição. Como o padrão proposto tem por trás a Organização Mundial da Saúde, este deve ser o valor mais aceito. Como valor mínimo, se estará considerando que o padrão da OMS pode estar errado por um fator de 5.

Desta forma a distribuição seria do tipo triangular, como mostra a figura abaixo. Os valores da distribuição são até bastante conservativos, pois o IRIS in Micrometex (1993), recomenda como NOAEL 100 mg/kg.dia, ou seja um valor maior do que está sendo considerado.

FIGURA 23 DOSE REFERENCIA 1,2 DCP-DISTR. PROBABILIDADE

2.4.2. 1,2,3 TRICLOROPROPANO.

Como este composto não é considerado carcinogênico, a avaliação de risco será feita tendo por base a Dose de Referencia (RfD). O IRIS in Micrometex(1993) considera que o NOAEL é de 8 mg/kg.dia e que o fator de incerteza é 1000, isto implica em RfD de 8E-03 mg/kg.dia, mas é adotado o valor de 6E-03 mg/kg.dia Por outro lado em USEPA-OSW(1987) tem-se um RfD de 1E-03 mg/kg.dia, ou seja um valor 6 vezes menor. O valor foi revisado e elevado, mas pode se considerar que existe essa incerteza. Assim será adotado o valor de 6E-03 mg/kg.dia como o mais provável, sendo o mínimo o 1E-03 mg/kg.dia e máximo 8E-03 mg/kg.dia. Como mostra a distribuição triangular abaixo.

FIGURA 24 DOSE DE REFERENCIA 1,2,3 TCP-DIST. PROBABIL.

2.4.3. 1,2 DICLOROETANO.

Efeitos em organismos no meio ambiente.

De acordo com WHO(1987) os valores de LC_{50} 24 a 96h para peixes variaram entre 85 e 550 mg/l, de forma geral os crustáceos são mais sensíveis por exemplo LC_{50} 96h para uma espécie de camarão (*Crangon crangon*) foi de 85 mg/l. Não existem evidências de bioacumulação, apesar de que em um estudo foi encontrado um fator de bioconcentração de 2. Para *Daphnia magna* o valor NOAEL é de 11mg/l. Em concentrações de até 258 mg/l não houve toxicidade para um sistema de lodos ativados de laboratório, mas em concentrações de 2,5 mg/l foi tóxico para sistema anaeróbios. Em doses de 250 mg/kg.dia foi observada uma diminuição de peso nos ovos, mas não houve outras alterações no sistema reprodutor das galinhas. É tóxico para plantas.

Efeitos em animais experimentais e no homem.

O 1,2 DCE é absorvido por ingestão, inalação e por difusão cutânea. Deposita-se nas gorduras e apresenta mobilidade intrauterina em ratos. Em 48h, 90% do 1,2 DCE ingerido oralmente, é excretado pela urina e pulmões (WHO,1987).

De acordo com WHO(1987), a LD_{50} oral em camundongos varia de 413 a 489 mg/kg peso, para cachorro é de 2500 mg/kg. Para administração via pulmões, a LC_{50} 6h para camundongos é de 1060 mg/m³.

Os efeitos ocorrem sobre o sistema nervoso central, bem como fígado e rins. Lesões no fígado, bem como edema de miocárdio, foram observados após a administração de doses únicas de 615 a 770 mg/kg

Em geral, ratos e camundongos se mostraram mais sensíveis que gatos, macacos e cachorros.

Não foram observados efeitos na ingestão de 10 mg/kg.dia por ratos durante 90 dias (WHO,1987). Por inalação, o nível NOAEL para ratos foi de 400mg/m³ administrados durante 9 meses.

Ainda de acordo com WHO(1987) 1,2 DCE apresenta atividade mutagênica tanto em células de fungos, de moscas e humanas.

O 1,2 DCE é carcinogênico em testes feitos com ratos e camundongos. Foram observados tumores de vários tipos incluindo de mama, bexiga, pulmões e fígado.

Não foram observados efeitos teratogênicos ou efeitos na prole e camundongos tratados com 5 a 50 mg/kg.dia(WHO,1987) durante 2 gerações (25 semanas).

Estudos de acidentes e de exposição ocupacional indicaram efeitos sobre o sistema nervoso central, fígado e sistema gastrointestinal. Isto em trabalhadores expostos a concentrações de 40 a 150 mg/m³. Ingestão de 10 a 250g leva à morte em todos os casos. A morte ocorreu devido à hemorragias generalizadas, depressão do sistema nervoso central,danos do fígado e rins e edema pulmonar.

Determinação da dose de referência (RfD) e sua distribuição.

De acordo com USEPA-OSW(1987) o 1,2 Dicloroetano é um carcinogênico classe B, ou seja é um provável causador de canceres em seres humanos, o que está de acordo com WHO(1987). USEPA(1987) sugere como SF (Fator de Carcinogenicidade) o valor de $9.1E-02 \text{ (mg/kg.dia)}^{-1}$. De acordo com WHO(1987) o 1,2 Dicloroetano induziu tumores em doses de 50 a 300 mg/kg, ou seja há uma incerteza de 6 vezes relativo à resposta. Com base nestes dados considerou-se que o valor mais provável é o SF de USEPA-OSW(1987), mas que os valores poderiam variar em um total de 10, e adotando-se a distribuição triangular com o valor mais provável no centro, como mostra a figura 25 abaixo.

FIGURA 25 SF PARA 1,2 DICLORETANO-DIST. PROBABILIDADE.

2.4.4. CLOROFÓRMIO

Efeitos em organismos no meio ambiente.

O clorofórmio foi letal a 100% dos organismos, em teste estático com o peixe guarú (fathead minow" *Pimephales promelas*) após 72 h de exposição, a 100 mg/l, embora a 30 mg/l com o mesmo tempo de exposição não se observou efeito tóxico (HSDB, 1993) embora a mesma fonte mostre que outra espécie de peixe, esgana gata(stickleback-*Gasterosteus aculeatus*) sobreviveu em concentrações de até 500 mg/l até 20 min de exposição.

Verschueren(1983) relata que em concentrações de 125 mg/l observou-se a inibição de crescimento na bactéria *Pseudomonas putida*, 185 mg/l na alga *Mycrocystis aeruginosa*, embora para a alga verde (*Scenedesmus quadricauda*) este valor tenha sido de 1100 mg/l e para protozoários os valores tenham sido superiores a 6560 mg/l. O mesmo autor relata que a LD₅₀ 48h para ostras (*Crassostrea virginica*) é de 1 mg/l.

Efeitos em animais experimentais e no homem.

Em pequenas doses é conhecido por suas propriedades narcóticas. Em exposições prolongadas pode produzir danos ao fígado e rins (HSDB,1993). Pode ser absorvido pela pele.

A LD_{50} oral em ratos variou de 300 a 1875 mg/kg.peso dia (HSDB,1993). Estudos mostraram que o clorofórmio induz câncer de fígado e rins em ratos e camundongos à partir de doses de 100 mg/kg.dia. (HSDB,1983).

O homem percebe o odor de clorofórmio a partir de 300 ppm, embora a concentração máxima recomendada pelo NIOSH(1990) para ambientes de trabalho seja de 2 ppm ou 9,78 mg/m³ar. De acordo com Versheuren(1983) à partir de 500 ppm, os sintomas são claros (dilatação de pupilas, sentido de calor) sendo que com 2000 ppm em 60 min há risco de vida.

Determinação da dose de referencia (RfD) e sua distribuição.

De acordo com IRIS in Micrometex(1993), o clorofórmio é um carcinogênico classe B1, ou seja as incertezas são poucas (provável carcinogênico, pois existem dados suficientes indicando o composto como gerador de tumores em animais, mas os dados para seres humanos são limitados), com Fator de Carcinogenicidade(SF) de $6,1E-03(mg/kg.dia)^{-1}$ Por ser de classe de incerteza semelhante ao 1,2 Dicloroetano, foi adotado o mesmo critério, ou seja uma incerteza de 10, com SF registrado na fonte citada como sendo o mais provável e no centro da distribuição.

Como mostra a figura 26 a seguir.

FIGURA 26 SF CLOROFÓRMIO- DIST. PROBABILIDADE

2.4.5. CLORETO DE METILENO

Efeitos em organismos no meio ambiente.

De acordo com Vershueren(1983) a concentração na qual é observada inibição no crescimento para algumas espécies são as seguintes: bactéria(*Pseudomona*)-1000 mg/l, alga-(*Scenedesmus*)- 125mg/l, artrópode(*Daphnia*)-1250 mg/l, protozoário(*Colpoda*) 1000 mg/l. O mesmo autor mostra que para o peixe *Pimephales promelas*, a concentração que ocasiona a perda de equilíbrio em testes de 96 h em 90 % dos animais testados foi de 147,6 mg/l variando de 120,5 a 249,7. A dose letal em testes de 96 h para 50% dos animais (LC₅₀ 96h) foi de 193 mg/l (intervalo de confiança 95% de 140,8 a 227.8 mg/l) em testes dinâmicos. Em teste estático, o valor foi de 310 mg/l. Em outra espécie o valor foi semelhante.

Efeitos em animais experimentais e no homem.

Com baixa toxicidade aguda, o LD₅₀ oral rato é de 1600 mg/kg. Para coelhos, ratos e cachorros não se observou toxicidade a uma exposição de 5000 ppm no ar durante 7 hr/dia, 5 dias/semana e 6 semanas. Nos seres humanos sua atuação é sistema nervoso central, fígado, rins e pele. Os sintomas de intoxicação são: confusão mental, náuseas, vômito e dor de cabeça. Contatos prolongados causam dermatites e contato com pele é doloroso.(HSDB,1993).

Pode ser percebido pelo odor à partir de 1 mg/m³(Vershueren,1983). NIOSH,1990 propõe um padrão de 50 ppm para exposições em ambiente de trabalho. Este mesmo órgão considera o cloreto de metileno como carcinogênico.

Determinação da dose de referencia (RfD) e sua distribuição.

O IRIS considera o Cloreto de Metileno ou Diclorometano, como um carcinogênico classe B2, ou seja existem dados em animais suficientes, mas os dados sobre sua carcinogenicidade ao homem são inexistentes ou inadequados. Embora isto signifique uma incerteza maior que aquela para o clorofórmio, será adotado o mesmo critério, ou seja um fator de 10 com o SF como mais provável e portanto no centro da distribuição. A figura 27 abaixo mostra esta distribuição.

FIGURA 27 SF CLORETO DE METILENO- DIST. PROBABILIDADE

2.4.6. ABSORÇÃO DÉRMICA

De acordo com WHO(1987) estudos de absorção dérmica de 1,2 DCE em camundongos indicaram uma taxa de $47 \mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{min}$ nos primeiros 15 min, considerando uma densidade de $1,23 \text{ g}/\text{cm}^3$, a taxa de absorção ou permeabilidade seria de $2,3\text{E}-03 \text{ cm}/\text{h}$. Para o 1,1,1 tricloroetano se chega a um valor da permeabilidade de $2,7\text{E}-04 \text{ cm}/\text{h}$, com base em WHO(1992) e utilizando a mesma metodologia acima. USEPA-OERD(1989) sugere um valor de $8,4\text{E}-04 \text{ cm}/\text{h}$ como valor a ser usado quando existem informações.

De acordo com WHO(1992) a permeabilidade da pele aos compostos, cresce com a solubilidade em água dessa forma a do clorofórmio seria semelhante à do 1,2 DCE, que por sua vez seria maior que o 1,2 DCP, 1,2,3 TCP e por último o cloreto de metileno.

Assim serão consideradas 3 diferentes permeabilidades cutâneas , uma para 1,2 DCE e clorofórmio ($2,3\text{E-}03$ cm/h); outra para 1,2 DCP e 1,2,3 TCP ($8,4\text{E-}04$) e uma terceira para o cloreto de metileno de $2,7\text{E-}04$ cm/h. Como as incertezas são grandes, este valor poderá ter uma variação de 1 ordem de grandeza para cima e uma ordem de grandeza para baixo, com o valor mais provável aquele acima. Na figura 28 abaixo são mostradas estas distribuições.

FIGURA 28 PERMEABILIDADE DA PELE POR COMPOSTO -DIST. PROBAB.

3 - USO DE INCERTEZA NA AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

3 - USO DE INCERTEZA NA AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL.

3.1. - AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

O uso da avaliação de risco ambiental para definir a necessidade e a extensão das ações remediativas em locais contaminados tem sido recomendado pela USEPA desde 1983, (Burmaster & Lehr, 1991). Esta metodologia, embora complexa, tem a vantagem de levar em conta situações de risco específicas do local, tendo como objetivo básico a proteção do meio ambiente e da saúde humana. Segundo Burmaster & Lehr (1991), é uma das únicas formas de se definir o "Quanto limpo é limpo". (How clean is clean?), fundamental para estabelecer até onde as ações de limpeza devem ir.

A metodologia a ser adotada neste trabalho seguirá o proposto em USEPA-OERD (1989). Esta metodologia é resumida na figura 29 a seguir.

IGURA 29 METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL (USEPA-OERD, 1989)

Uma explicação mais detalhada de cada uma destas etapas está no Anexo A.

3.2. - USO DE INCERTEZAS ESTATÍSTICAS NA METODOLOGIA

3.2.1. - INCERTEZA NA AVALIAÇÃO DE RISCO.

Como as consequências da análise de risco ambiental envolvem saúde humana e podem significar elevados custos de remediação, aumentar a precisão desta avaliação tem importantes efeitos no que se refere à proteção da saúde aliado ao menor custo de remediação. As variáveis envolvidas neste tipo de estudo são por sua própria natureza associadas a grandes incertezas, desta forma levar em conta tais aspectos aumenta muito a precisão e representatividade do processo de avaliação de risco ambiental. USEPA-OERD (1989) coloca de forma clara que essa avaliação deve ser feita de forma qualitativa, pois, na maioria das vezes, se dispõe de poucos dados quantitativos. Além do que, só se poderia utilizar modelos simples, senão a análise da propagação das incertezas se tornaria muito complexa.

Por outro lado, como já comentado, Burmaster& Lehr (1991) mostram que, com o uso de microcomputadores e programas de avaliação de risco, esta tarefa se simplifica muito, com grandes vantagens na análise do problema. Esses autores comentam que, quando não se faz este tipo de análise, existe a tendência de considerar sempre a pior situação, o que levaria a uma superestimação do risco e portanto a se exigir ações onde muitas vezes não seria o caso.

No Brasil, como são poucos dados, a tendência é utilizar dados médios que podem subestimar o risco. A figura 30 mostra isso de forma clara.

FIGURA 30 EXEMPLO DE COMO A INCERTEZA ALTERA RISCO. (USEPA-OERD,1989)- (teor de produto químico no peixe 10mg/kg)

Na figura 30, caso se considere a **média** da ingestão de peixe por parte da população (13 gr/pessoa.dia), o índice será menor que um, (a ingestão será menor que a ingestão máxima segura), portanto nenhuma ação seria necessária. Por outro lado, utilizando a taxa de ingestão de peixe que cobre 95% da população (41 gr/pessoa.dia) e que o peixe é ingerido com pele, haveria necessidade de uma ação, pois o índice é superior ao permitido. Isso mostra como a avaliação deve ser criteriosa, e como o uso de valores fixos pode levar a conclusões enganosas, que é exatamente a questão proposta de Burmaster (1991).

O autor propõe o uso da Simulação de Monte Carlo como forma de avaliação da propagação de incertezas, em vez de sempre considerar o pior caso. Por outro lado, USEPA-OERD (1989) tem razão, pois em geral são poucos os dados sobre a distribuição de probabilidade da maioria das variáveis. O uso de ferramentas estocásticas, aliadas a avaliações qualitativas darão, por outro lado, resultados mais adequados do que o uso de uma ou outra técnica separadamente.

3.2.2. - SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

De acordo com Kelton & Averill(1991) "Simulação de Monte Carlo consiste em um sistema que emprega números aleatórios, $U(0,1)$, ou seja variáveis aleatórias para a solução de certos problemas estocásticos ou determinísticos onde a variável tempo não tenha papel fundamental". Segundo esses autores, a metodologia foi inicialmente utilizada para resolver problemas da construção da bomba atômica durante a Segunda Grande Guerra.

Neste trabalho se estará utilizando essa metodologia como proposta por Thompson et al(1992) e utilizada pelo programa Cristall Ball (Decisioneering, 1993). O processo passa pelas seguintes etapas:

- Determinação para cada variável dependente de sua função densidade de probabilidade $f(x)$., pode ser contínua ou discreta.
- Definição do modelo que descreve a exposição, como mostrados no item a seguir.
- Geração pelo programa de números ao acaso, entre 0 e 1, que correspondem a uma probabilidade.
- Uma vez definida a probabilidade, com base na função de densidade de probabilidade e por sua vez na distribuição de probabilidade estabelecida para a variável se determina seu valor que corresponde àquela probabilidade.
- Isto é feito para todas as variáveis independentes.
- Com isto se pode calcular o valor da variável dependente.
- O procedimento é repetido quantas vezes se desejar.
- Ao final se obtém uma distribuição discreta(não contínua) de probabilidade da variável dependente.

A figura 31 abaixo mostra este esquema.

FIGURA 31 ESQUEMA DA SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO.

A precisão da metodologia, como mostram Buslenko et al(1966), depende do número de simulações e do desvio padrão. O mesmo autor mostra que o erro na estimativa usando o método de Monte Carlo quando a variável simulada tem uma distribuição normal, pode ser descrito pela expressão:

$$\delta \leq 3 \times \sigma / \sqrt{N} \text{ onde}$$

δ - erro da simulação.
 σ - desvio padrão da simulação
 N - número de simulações.

Por outro lado, ao se aumentar o número de simulações aumenta-se o tempo de processamento, dessa forma será otimizado o erro que se deseja com o tempo de processamento.

No caso deste trabalho serão simulados os níveis de risco e as concentrações seguras para o nível de risco aceitável. De forma geral, o procedimento será como o desenvolvido abaixo para o Índice de Periculosidade Total (substâncias não carcinogênicas).

A expressão do Índice de Periculosidade Total (THI_a) onde exista um único meio de contaminação e uma única substância a de interesse fica como mostrado abaixo.

$$THI_a = \frac{C_a \cdot (CR \cdot EFD)}{BW \cdot AT} * \frac{1}{RfD_a}$$

Como se está trabalhando com probabilidade, deve-se definir para cada uma das variáveis independentes (C_a , CR , EFD , BW , AT e RfD_a) acima, uma distribuição de probabilidade. Com as distribuições de probabilidade definidas, o programa fará sorteios dentro de cada uma destas e recalculará o índice. Após o final haverá uma distribuição de frequência do índice, como mostra a figura 31. Sendo que a área sob esta distribuição é uma aproximação da probabilidade de ocorrência do índice. Isto significa que ao final da simulação haverá uma avaliação da probabilidade de ocorrência do evento, ou seja do risco ser maior ou menor que um dado valor. Esta informação é importante para o gerenciamento do risco, que é a fase seguinte.

3.2.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.

Um instrumento importante para o aperfeiçoamento do modelo adotado é avaliação de quais variáveis mais influenciam no resultado final. O programa adotado faz esta análise com base do Coeficiente de Correlação Linear (Decisioneering, 1993). O modelo calcula este coeficiente entre todas as variáveis independentes e as dependentes. Neste caso é utilizado o Coeficiente de Spearman, pois apresenta algumas facilidades computacionais em relação ao de Pearson (Decisioneering, 1993), mas o resultado é o mesmo (Costa Neto, 1977). O coeficiente varia de 0 a 1, sendo que quando é zero a correlação não existe ou quando é 1, toda a variação da variável dependente pode ser explicada pela variável independente correlacionada. Um alto coeficiente positivo significa que um crescimento na variável dependente produz um crescimento na dependente. (Costa Neto, 1977). Se o coeficiente for negativo indica o inverso, ou seja uma cresce enquanto a outra decresce.

Como forma de facilitar a interpretação, o programa apresenta o coeficiente como porcentagem de contribuição à variância. Isto é feito pela elevação ao quadrado do coeficiente e transformação em porcentagem. A grosso modo significa que porcentagem da variância é devida às alterações da variável correlacionada.

3.3. - DETERMINAÇÃO DE PADRÕES DE CONCENTRAÇÕES SEGURAS PARA REMEDIAÇÃO.

3.3.1 - CONCEITOS GERAIS

Na avaliação do risco o problema é identificado, como resolvê-lo é o que se entende por **Gerenciamento de Risco**.

A Academia Nacional de Ciências dos E.U.A. entende como gerenciamento de risco "o conjunto de avaliações e análises feitas à partir dos resultados da avaliação de risco que irá levar à tomada de decisão relativa à uma ação sobre o meio ambiente" (USEPA,1984). A mesma fonte comenta que o gerenciamento de forma diversa que a avaliação, irá considerar aspectos econômicos, legais, políticos e sociais para chegar a uma conclusão. Também coloca que a ação daquela agência deve ser voltada, principalmente, para a redução de riscos, sendo que para isto prioridades devem ser estabelecidas. Isto significa identificar e priorizar os maiores riscos e o mais controláveis. A fonte citada comenta que esta era na época uma nova forma de entender o órgão ambiental. O gerenciamento do risco assume diferentes formas; por exemplo, no caso brasileiro onde o programa ambiental brasileiro de combate à poluição das águas (CONAMA,1986) se baseia em padrões, o gerenciamento de risco significa encontrar a forma mais eficaz de atender ao padrão, ao mesmo tempo em que se deveria evitar que estas medidas não transferissem riscos para outros meios, por exemplo pela destinação inadequada de lodos.

Já na área de águas subterrâneas, como os padrões praticamente inexistem, o gerenciamento de riscos se basearia em um balanço entre os riscos à saúde humana e os benefícios ou custos da remediação. Este será a forma que será abordada no trabalho.

O gerenciamento de risco tem as seguintes etapas :

- **DEFINIÇÃO DOS OBJETIVOS DE REMEDIAÇÃO**
- **ESTABELECIMENTO DAS METODOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO**
- **IMPLEMENTAÇÃO DO PROCESSO**
- **ACOMPANHAMENTO OPERAÇÃO**

Como há necessidade de se estabelecer critérios para se justificar ou não a remediação, a USEPA, na legislação relativa a locais abandonados (Burmaster & Lehr, 1991) estabeleceu que uma ação corretiva deve ser considerada, se na curva de probabilidade do risco, o nível estabelecido de ação, estiver abaixo do percentil 95%. Ou seja, se utilizando a técnica acima, para substâncias cancerígenas, houver no mínimo 95% de chances do risco de caso adicional de câncer ser maior que 10^{-4} (se estiver entre este valor e 10^{-6} deve ser feita uma avaliação onde entram custos, benefícios e incertezas) ou do de Periculosidade Total ser maior que 1.

3.3.2. - DEFINIÇÃO DO PADRÃO DE CONCENTRAÇÃO A SER ATINGIDO.

O ponto de partida para o gerenciamento de risco é estabelecer qual a concentração que deva ser atingida pelo processo de remediação. Essa concentração de acordo com Nyer & Mehan (1991) pode ser obtida de três formas diferentes: a) baseada na capacidade tecnológica do sistema de tratamento, b) em padrões legais e c) com base em critérios toxicológicos. De forma geral, os padrões legais são os determinantes, embora numa situação real, o gerenciamento de risco deva levar em conta as limitações das tecnologias disponíveis, bem como os dados toxicológicos disponíveis. No caso deste trabalho, a concentração padrão ou final será determinada em função da toxicologia do composto aliada ao risco global da situação.

Tendo em vista o apresentado, este trabalho propõe que:

Concentração padrão ou final é aquela que, considerando a situação de risco existente, represente, após a remediação, no conjunto dos compostos de interesse, um risco global inferior a 1 para compostos não cancerígenos e 10^{-5} para compostos carcinogênicos.

Está se adotando que para compostos carcinogênicos o risco de um caso adicional de câncer para 100.000 pessoas é razoável. Sendo um valor intermediário entre o que a EPA considera como obrigatório para ação de remediação (1/10000) como o valor para o qual não há necessidade de nenhuma ação.

Esse conceito significa que se considerará o conjunto dos compostos tóxicos presentes, bem como a totalidade das formas de exposição. Ou seja :

$C_{fij} @ THIf = 1$ para compostos não carcinogênicos e;

$C_{fkj} @ TRSf = 10^{-5}$ para compostos carcinogênicos.

Onde

C_{fij} concentração final do composto i no meio j (não carcinogênico)

C_{fkj} concentração final do composto k no meio j (carcinogênico)

$THIf$ índice de periculosidade total após remediação (não carcinogênicos)

$TRSf$ índice de periculosidade total após remediação (carcinogênicos)

Desenvolvendo a expressão apresentada tem-se:

$$THIf = \sum_j \sum_i I_{fij} / RfD_i \text{ e } TRSf = \sum_j \sum_k I_{fkj} * SF_k$$

I_{fij} ingestão após remediação do composto i pela via de exposição j.

RfD_i dose de referência para composto i

SF_k fator de carcinogenicidade para o composto k.

A expressão da ingestão dependerá da via de exposição, e seu valor dependerá de diversos fatores (peso corpóreo, ingestão de água, concentração, etc). Destes, somente a concentração variará entre a situação inicial e a final, ou seja podem ser considerados constantes (K_j) ao longo do tempo, assim :

$$THIf = SSC_{fij} * (K_j / RfD_i) \text{ e } TRSf = SSC_{fkj} * (K_j * SF_k)$$

Onde:

$C_{fi(k)j}$ concentração final do composto i ou k na via de exposição j.

K_j constante relativa à via de exposição j.

Nas condições de risco a serem atingidas a expressão acima fica:

$$1 = \text{SSC}_{fij} \times (K_j / \text{RfD}_i) \text{ e } 10^{-5} = \text{SSC}_{fkj} \times (K_j \times \text{SF}_k)$$

Uma vez que K_j , RfD_i e SF_k são conhecidos, a questão matemática seria definir outras expressões para as concentrações, consistentes com o problema. A primeira forma é quando o risco se restringe a uma única substância cancerígena (B) ou não cancerígena (A), com diferentes vias de exposição, mas com mesmo meio l (ar, água ou solo), como por exemplo via de exposição ingestão de água e banho, onde o meio é comum, a água. Neste caso a expressão passa para:

$$1 = C_{fAi} / \text{RfD} \times S(K_j) \text{ ou } 10^{-5} = C_{fBi} \times \text{SF} \times S(K_j)$$

Como é um único meio, a concentração é uma só. Assim:

$$C_{fAi} = \text{RfD} / \sum(K_j) \text{ ou } C_{fBi} = 10^{-5} / (\text{SF} \times \sum(K_j))$$

Outra possibilidade é considerar que existe uma relação entre as concentrações medidas inicialmente e as que existirão após a remediação. O problema é estabelecer tal relação, pois o processo de remediação não atua de forma linear, por exemplo, se existem dois compostos com diferentes taxas de biodegradação, ao final de um período, o composto menos degradável apresentaria uma maior fração do que inicialmente. Para compostos de comportamento ambiental semelhante se pode considerar que o tratamento atue de forma semelhante em todos, ou seja ao longo do processo, a relação entre a concentração mássica do composto A e a soma das concentrações de todos compostos se manterá constante. Como na expressão de risco o único fator a se alterar será a concentração, pode-se considerar que a relação entre o risco da substância A e o risco total permanecerá ao longo do processo, ou seja:

$$\text{HI}_{i0} / \text{THI}_0 = \text{HI}_{if} / \text{THI}_f \text{ onde:}$$

HI_{i0} : índice de periculosidade inicial para substância i.

THI_0 : índice de periculosidade total inicial.

HI_{if} : índice de periculosidade final para substância i

THI_f : índice de periculosidade total final.

Desta expressão considerando que $THI_i = K_j \times C_i$, tem-se que.

$$C_{if} = C_{i0} \times K_j \times (THI_f / THI_0)$$

Como no caso dos compostos não carcinogênicos (A) se impõe que $THI_f = 1$ e para compostos carcinogênicos (B) $THI_f = 10^{-5}$, a expressão acima para uma exposição a multicomponentes fica:

$$C_{Af} = C_{A0} \times K_A / THI_0 \text{ e } C_{Bf} = C_{B0} \times K_B \times 10^{-5} / TRS_0 \text{ onde:}$$

C_{Af} : concentração objetivo do composto não carcinogênico.

C_{Bf} : concentração objetivo do composto carcinogênico.

C_{A0} : concentração antes do início do tratamento do composto não carcinogênico.

C_{B0} : concentração antes do início do tratamento do composto carcinogênico.

K_A, K_B : constantes que dependem dos fatores de exposição (peso, taxa de injeção, área corpórea, tempo de exposição e doses de referência e fatores de carcinogenicidade, entre outros)

THI_0 : índice total de periculosidade para compostos não carcinogênicos.

TRS_0 : índice total de periculosidade para compostos não carcinogênicos.

No caso onde existe predominância de um único composto, a expressão acima se reduz à anteriormente mostrada para um único componente.

Para o caso onde não é possível considerar as hipóteses acima (componente predominante ou resposta semelhante ao tratamento) fica muito difícil se chegar a uma expressão na qual se possa obter a concentração objetivo em função do risco global.

4 - CÁLCULO DO RISCO AMBIENTAL E CONCENTRAÇÕES OBJETIVO

4 - CÁLCULO DO RISCO AMBIENTAL E CONCENTRAÇÕES OBJETIVO

4.1. - RESUMO DAS CONDIÇÕES CONSIDERADAS

As tabelas a seguir resumem as concentrações, os fatores de exposição e toxicológicos considerados tendo em vista as considerações dos capítulos anteriores.

TABELA 12 CONCENTRAÇÕES CONSIDERADAS						
COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg/l)	ERRO ANALÍTICO MÉDIA	ERRO ANALÍTICO DESVIO	DATA COLETA	PONTO	LABORAT.
CLOROFÓRMIO	1.57	1.95	3.37	24/03/92	MW2	CINAL
1,2 DICLOROETANO	5.36	1.42	0.92	25/05/92	MW1	CINAL
1,2 DICLOROPRANO	99.98	0.97	1.15	23/10/91	MW2	CINAL
CLORETO DE METILENO (*)	7.70	1.26	1.07	26/01/93	UPVC	WCAS
1,2,3 TRICLOROPROPANO	8.89	1.38	1.13	25/09/92	MW1	CINAL

(*) erro analítico média 1,2 dce, 1,2 dep e 1,2,3 tep.

TABELA 13 FATORES DE EXPOSIÇÃO						
REGIÃO	PARÂMETRO	PESO (Kg)	INGESTÃO ÁGUA (l/dia)	ÁREA CORPÓREA (m2)	BANHO (h/dia)	EXP. VIDA (anos)
NORDESTE	distribuição	NORMAL	NORMAL	NORMAL	NORMAL	NE
	média	54.84	3.20	1.56	0.12	47.00
	desvio pad.	6.03	0.90	0.10	0.05	NE
	mínimo	NA	NA	NA	NA	NA
	máximo	NA	NA	NA	NA	NA
	fonte	FIBGE, 1977	USEPA-OHSA, 1990	USEPA, 90 - FIBGE, 77	USEPA-OHSA, 90	FIBGE, 92
SÃO PAULO	distribuição	NORMAL	NORMAL	NORMAL	NORMAL	NE
	média	60.42	2.00	1.66	0.12	63.60
	desvio pad.	6.57	0.20	0.10	0.05	NE
	mínimo	NA	NA	NA	NA	NA
	máximo	NA	NA	NA	NA	NA
	fonte	FIBGE, 1977	USEPA-OHSA, 1990	USEPA, 90 - FIBGE, 77	USEPA-OHSA, 90	FIBGE, 92
EUA	distribuição	NORMAL	TRIANGULAR	NORMAL	NORMAL	NE
	média	70.00	1.41	1.94	0.12	70.00
	desvio pad.	10.00	NA	0.19	0.05	NA
	mínimo	NA	1.24	NA	NA	NA
	máximo	NA	1.73	NA	NA	NA
	fonte	DECISION- EERING, 1993	USEPA-OHSA, 1990	USEPA-OHSA, 1990	USEPA-OHSA, 1990	USEPA-OERD, 1989

NE- não especificado,

NA- não necessário

TABELA 18 FATORES TOXICOLÓGICOS - CARCINOGENÉTICOS						
COMPOSTO	SF (mg/kg-dia)-1	CONFIANÇA	FONTE	DISTRIB. PROBABILIDADE	ARÂMETRO	BASE VARIAÇÃO
CLOROFÓRMIO	6.10E-03	B1	IRIS	triangular	0.0012-0.012	VAR. DCA
1,2DICLOROETANO	9.00E-02	B	IRIS,WHO	triangular	0.02-0.18	DADOS
CLORETO DE METILENO	7.50E-03	B2	IRIS	triangular	0.0015-0.015	VAR.DCA

TABELA 19 FATORES TOXICOLÓGICOS- NÃO CARCINOGENÉTICOS						
COMPOSTO	RfD (mg/kg-dia)	EFEITO	FONTE	DISTRIB. PROBABIL.	VARIAÇÃO	BASE VARIAÇÃO
1,2 DICLOROPROPANO	6.00E-04	SNC,figado,rins	WHO,1993	triangular	0.0001-0.03	DADOS
1,2,3 TRICLOROPROPANO	6.00E-03	redução hemácea	IRIS	triangular	0.001-0.008	IRIS/USEPA,87

SNC: sistema nervoso central

4.2. - EXPRESSÕES UTILIZADAS

Como visto anteriormente, no caso de contaminação das águas subterrâneas do Pólo Cloroquímico de Alagoas, as vias de exposição são duas: **ingestão de água contaminada e absorção de compostos pela pele durante o banho**. Além disso, existem compostos carcinogênicos e não carcinogênicos, bem como duas populações de interesse, trabalhadores no pólo e comunidades próximas.

As expressões abaixo são derivadas das apresentadas em USEPA-OERD, 1989.

4.2.1. ÍNDICE DE PERICULOSIDADE E RISCO DE CÂNCER.

Índice de Periculosidade Total-THI (não carcinogênicos)

Para os compostos não carcinogênicos, o Índice de Periculosidade (HI) para a via de exposição ingestão de água contaminada, será calculado como mostrado abaixo:

$$HI_I = \sum HI_{Ii}$$

Sendo:

HI_{Ii} : índice de periculosidade do composto i para ingestão.

HI_I : índice de periculosidade total da ingestão.

Para absorção pelo banho, o Índice seria

$$HI_A = \sum HI_{Ai}$$

Sendo:

HI_{Ai} : índice de periculosidade do composto i devido ao banho

HI_A : índice de periculosidade total devido ao banho.

Substituindo e considerando a avaliação de risco inicial, tem-se;

$$HI_{I0} = \frac{\sum [C_{i0} \times E_i \times CR \times EF \times ED]}{RfD_i \times BW \times AT}$$

C_{i0}: concentração inicial do composto i na água subterrânea.

E_i: erro analítico composto i.

RfD_i: dose de referência composto i.

CR, EF, ED, BW, AT: já definidos.

Como os fatores de exposição não dependem do composto,

$$HI_{I0} = \frac{CR \times EF \times ED \times \sum (C_{i0} \times E_i / RfD_i)}{BW \times AT}$$

Para absorção pela pele o índice de periculosidade é definido por:

$$HI_{A0} = \frac{SA \times ET \times EF \times ED \times CF \times \sum ((C_{i0} \times PC_i \times E_i / RfD_i))}{BW \times AT}$$

O Índice de Periculosidade Total (THI₀) será calculado por

$$THI_0 = HI_{I0} + HI_{A0}$$

Substituindo:

$$THI_0 = \frac{(EF \times ED)}{(BW \times AT)} \times [(CR \times \sum (C_{i0} \times E_i / RfD_i)) + (SA \times CF \times \sum (PC_i \times C_{i0} \times E_i / RfD_i))]$$

No caso da população vizinha, como já visto anteriormente a expressão EF×ED/AT é igual a 1.

No caso dos trabalhadores do pólo este valor será em média 0,21, mas poderá variar de 0,16 a 0,26.

Risco de Câncer-TRS.

Para compostos carcinogênicos as expressões são as seguintes:

$$RS_I = \sum RS_{Ii}$$

Onde:

RS_{Ii} : risco adicional de câncer para o composto i da ingestão.

RS_I : risco adicional de câncer total da ingestão.

Substituindo e para a condição inicial;

$$RS_{I0} = \frac{(CR \times EF \times ED) \sum (C_{i0} \times E_i \times SF_i)}{BW \times AT}$$

C_{i0} : concentração inicial do composto i na água subterrânea.

E_i : erro analítico composto i.

SF_i : fator de carcinogenicidade composto i.

No caso onde os riscos de carcinogenicidade são maiores que 0.01 a expressão acima fica:

$$RS_{I0} = \frac{\sum (1 - \exp(-C_{i0} \times E_i \times SF_i \times CR \times EF \times ED))}{BW \times AT}$$

Para absorção dérmica o risco é definido por:

$$RS_{A0} = \frac{SA \times ET \times EF \times ED \times CF \times \sum (C_{i0} \times PC_i \times E_i \times SF_i)}{BW \times AT}$$

RS_{A0} : risco de casos adicionais de câncer devido a absorção dérmica,

Quando o risco é maior que 0.01:

$$RS_{A0} = \frac{\sum ((1 - \exp(-C_{i0} \times PC_i \times E_i \times SF_i \times SA \times ET \times EF \times ED \times CF))}{BW \times AT}$$

O Risco Total de câncer será calculado por

$$TRS_0 = RS_{I0} + RS_{A0}$$

As exposições são calculadas da mesma forma que o índice de periculosidade.

4.2.2. CONCENTRAÇÃO OBJETIVO DA REMEDIAÇÃO

Os compostos de interesse no caso estudado possuem características não muito diversas no que diz respeito à mobilidade na água subterrânea e a biodegradação, sendo de forma geral móveis e relativamente pouco biodegradáveis, desta forma, neste caso específico se pode considerar que os trabalhos de remediação atuarão de forma uniforme nos 5 compostos selecionados como principais. Isto significa que, para definição das **concentrações objetivo** será adotado o critério de que a relação entre o índice de periculosidade do composto e o total se mantém constante durante o proceso de abatimento, bem como a relação entre o risco adicional de câncer individual para o total. No caso específico esta hipótese, pelas razões acima corresponde aproximadamente à realidade como mostra tabela 16 abaixo.

TABELA 16 VARIAÇÃO DA RELAÇÃO HI/THI AO LONGO DO TEMPO						
1992				1994		
	C (mg/l)	HI	HI/THI	C (mg/l)	HI	HI/THI
POÇO MW2						
DCP	0.99	93.39	<u>0.96</u>	0.79	74.71	<u>0.90</u>
TCP	0.30	4.03	<u>0.04</u>	0.64	8.63	<u>0.10</u>
THI		97.42			83.34	
POÇO MVC						
DCP	0.74	69.81	<u>0.94</u>	0.05	5.00	<u>0.95</u>
TCP	0.32	4.29	<u>0.06</u>	0.02	0.25	<u>0.05</u>
THI		74.10			5.25	
POÇO MW4						
DCP	0.99	93.39	<u>0.90</u>	0.05	4.91	<u>0.93</u>
TCP	0.74	9.93	<u>0.10</u>	0.03	0.35	<u>0.07</u>
THI		103.32			5.25	

Fonte: Salgema(1995)

Da tabela verifica-se que após 2 anos de bombeamento, embora em alguns poços tenha havido uma diminuição sensível no índice de periculosidade total (THI), a relação HI/THI permaneceu mais ou menos constante. Para os compostos carcinogênicos não foi possível fazer esta avaliação pois no monitoramento feito, 2 dos componentes não são analisados.

Desta forma pode-se admitir que:

Para os não carcinogênicos -

$$(HI_{I0i} + HI_{A0i}) / (THI_0) = (HI_{Ifi} + HI_{Afi}) / THI_f$$

Para carcinogênicos;

$$(RS_{I0i} + RS_{A0i}) / TRS_0 = (RS_{Ifi} + RS_{Afi}) / TRS_f$$

Como o meio de exposição é o mesmo (água) a concentração é a mesma em cada via de exposição. Assim a expressão acima ficaria;

$$(k \times C_{i0}) / THI_0 = (k \times C_{if}) / THI_f$$

k: constante e invariável pois depende somente de fatores que não se alterarão ao longo do tratamento SA, EF, ED, AT, CF, IR, BW, RfD_i e PC_i e E_i. Assim

$$C_{if} = C_{i0} \times THI_f / THI_0$$

Como $THI_f = 1$, a concentração segura para não carcinogênicos fica:

NÃO CANCERÍGENOS
$C_{if} = C_{i0} / THI_0$

Para compostos carcinogênicos a expressão é semelhante, desde que o risco inicial seja menor que 0,01, onde o risco adicional seja linear. De acordo com Pease(1992) a legislação americana de resíduos (Resource Conservation and Recovery Act) estabelece objetivos de risco aceitáveis de 10^{-4} a 10^{-6} , enquanto que a que regulamenta a recuperação de locais contaminados (CERCLA) recomenda como objetivos da remediação níveis de risco de 10^{-4} a 10^{-7} , o nível a ser adotado em um caso dependerá de circunstâncias técnicas e econômicas. Para este trabalho, inicialmente será considerado o nível de risco de 10^{-5} ; ou seja.

CANCERÍGENOS (RISCO < 0,01)
$C_{if} = C_{i0} \times 10^{-5} / TRS_0$

Para compostos onde o risco inicial seja maior que 0,01 a expressão da concentração objetivo fica:

$$\text{TRS}_f \times (\text{TRS}_{I0} + \text{TRS}_{A0}) / \text{TRS}_0 = C_f \times (\text{ED} \times \text{EF} \times E_i) \times (\text{SA} \times \text{CF} \times \text{PC}_i + \text{IR})$$

$$\text{BW} \times \text{AT}$$

Isolando C_f :

CANCERÍGENOS (RISCO >0,01)
$C_f = \frac{(\text{BW} \times \text{AT}) \times (\text{TRS}_{I0} + \text{TRS}_{A0}) \times (10^{-5} / \text{TRS}_0)}{(\text{ED} \times \text{EF} \times E_i) \times (\text{SA} \times \text{CF} \times \text{PC}_i + \text{CR})}$

4.3. RESULTADOS OBTIDOS

Com base nas expressões acima, nas distribuições de probabilidade para as variáveis e utilizando o programa Cristall Ball versão 3.0/1993 foram obtidos os resultados abaixo.

4.3.1. AVALIAÇÃO DO RISCO INICIAL- POPULAÇÃO EXTERNA.

Compostos não carcinogênicos.

TABELAS E GRÁFICOS

A tabela 17 abaixo mostra os resultados obtidos.

TABELA 17 ÍNDICE DE PERICULOSIDADE INICIAL (THI0)				
POPULAÇÃO EXTERNA- NÃO CARCINOGENICOS				
VIA DE CONTAMINAÇÃO:		INGESTÃO DE ÁGUA		
COMPOSTO	INGESTÃO (mg/kg-dia	ÍNDICE CALCULADO (HIij)	ÍNDICE @50% (HIij)	ÍNDICE @95% (HIij)
1,2 DICLOROPROPANO	5.66	9431.62	512.00	5011.00
1,2,3 TRICLOROPROPANO	0.72	119.31	117.00	602.00
TOTAL VIA (HIi)		9550.93	629.00	5613.00
VIA DE CONTAMINAÇÃO:		BANHO		
1,2 DICLOROPROPANO	2.78E-03	4.63E+00	0.66	9.64
1,2,3 TRICLOROPROPANO	3.52E-04	5.86E-02	0.18	0.98
TOTAL VIA (HIa)		4.69	0.84	10.62
TOTAL (THI0)		9555.62	629.84	5623.62

GRÁFICOS DAS SIMULAÇÕES

A seguir as distribuições obtidas

FIGURA 32 DISTRIBUIÇÃO PROBABILIDADE ÍNDICE DE PERICULOSIDADE DCP INGESTÃO- POPULAÇÃO EXTERNA

Na tabela 18 abaixo a distribuição dos percentis da distribuição acima.

TABELA 18 PERCENTIS HI_{IDCP} INGESTÃO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL LOG (HI_{IDCP0}) HI_{IDCP0}		
0%	1, 11	12, 9
5%	1, 69	49, 0
25%	2, 27	186, 2
50%	2, 71	512, 9
75%	3, 15	1.412, 5
95%	3, 70	5.011, 9
100%	4, 83	67.608

**FIGURA 33 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE DCP
BANHO - POP. EXTERNA**

Os percentis são mostrados abaixo.

TABELA 19 PERCENTIS HI_{ADCP} BANHO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	LOG(HI_{ADCP0})	HI_{ADCP0}
0%	-3,24E+00	5,8E-04
5%	-1,36E+00	4,4E-02
25%	-6,06E-01	0,25
50%	-1,81E-01	0,66
75%	3,11E-01	2,05
95%	9,84E-01	9,64
100%	1,69E+00	48,98

**FIGURA 34 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE TCP
INGESTÃO - POP. EXTERNA**

Os percentis são mostrados abaixo.

TABELA 20 PERCENTIS $HI_{ITCP-TCP}$ INGESTÃO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL LOG(HI_{ITCP0}) HI_{ITCP0}		
0%	0.86	7,24
5%	1.46	28,84
25%	1.82	66,07
50%	2.07	117,49
75%	2.29	194,98
95%	2.78	602,56
100%	3.09	1230,27

FIGURA 35 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE TCPBANHO - POP. EXTERNA

Os percentis são mostrados abaixo.

TABELA 21 PERCENTIS HI_{ATCP} - TCPBANHO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	LOG(HI_{ATCP0})	HI_{ATCP0}
0%	-2,61E+00	2,45E-03
5%	-1,99E+00	0,01
25%	-1,12E+00	0,08
50%	-7,51E-01	0,18
75%	-4,37E-01	0,37
95%	-7,81E-03	0,98
100%	5,31E-01	3,40

A seguir a figura 36 com o Índice de Periculosidade Total (THI) considerando a população externa.

FIGURA 35 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE ÍNDICE DE PERICULOSIDADE TOTAL (THI) -POP. EXTERNA

Os percentis são mostrados abaixo.

TABELA 22 PERCENTIS THI_0 BANHO-POP. EXTERNA	
PERCENTIL	THI_0
0%	38,28
5%	103,35
25%	356,49
50%	775,12
75%	1589,02
95%	5226,20
100%	67706,73

A figura 37 abaixo mostra a contribuição percentual de cada via de exposição para o Índice de Periculosidade Global, considerando o percentil 95%.

FIGURA 37 CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL AO ÍNDICE DE PERICULOSIDADE TOTAL DE CADA VIA DE EXPOSIÇÃO.

A seguir a contribuição para o Índice devida a cada composto.

FIGURA 38 CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE CADA COMPOSTO PARA O ÍNDICE DE PERICULOSIDADE TOTAL (percentil 95%)

Compostos carcinogênicos.

TABELA E GRÁFICOS

A tabela 23 abaixo mostra os resultados obtidos.

TABELA 23 RISCO ADICIONAL DE CANCER INICIAL				
POPULAÇÃO EXTERNA				
VIA DE CONTAMINAÇÃO:		INGESTÃO DE ÁGUA		
COMPOSTO	INGESTÃO (mg/kg-dia	ÍNDICE CALCULADO (RSj)	ÍNDICE @50% (RSj)	ÍNDICE @95% (RSj)
CLOROFÓRMIO	1.79E-01	1.09E-03	4.17E-04	3.16E-03
1,2DICLOROETANO	4.44E-01	3.92E-02	1.90E-02	6.30E-02
CLORETO DE				
METILENO	5.66E-01	4.25E-03	4.00E-03	1.60E-02
TOTAL VIA (RSi)		4.45E-02	2.34E-02	8.22E-02
VIA DE CONTAMINAÇÃO:		BANHO		
CLOROFÓRMIO	2.40E-04	1.47E-06	5.37E-07	7.24E-06
1,2DICLOROETANO	5.98E-04	5.38E-05	3.72E-04	1.91E-03
CLORETO DE				
METILENO	8.94E-05	6.71E-07	5.00E-06	3.60E-05
TOTAL VIA (RSa)		5.59E-05	3.78E-04	1.95E-03
TOTAL (TRS)		4.46E-02	2.38E-02	8.41E-02

obs: o risco total @50% e 95% desta tabela por ser o resultado da soma dos riscos parciais difere ligeiramente dos valores obtidos quando se calcula o índice como mostra a tabela a seguir.

GRÁFICOS DAS SIMULAÇÕES

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos.

FIGURA 39 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO Câncer - CLOROFÓRMIO - INGESTÃO POP. EXTERNA.

A seguir a tabela 24 com os percentis da distribuição.

TABELA 24 PERCENTIS RS_{ICLO} - CLOROFÓRMIO INGESTÃO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	$\log(RS_{ICLO0})$	RS_{ICLO0}
0%	-4,78E+00	1,66E-05
5%	-4,30E+00	5,01E-05
25%	-3,75E+00	1,78E-04
50%	-3,35E+00	4,47E-04
75%	-2,96E+00	1,10E-03
95%	-2,45E+00	3,55E-03
100%	-2,11E+00	0,01

FIGURA 40 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO Câncer 1,2 DICLOROETANO - INGESTÃO - POP. EXTERNA.

A seguir tabela 25 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 25 PERCENTIS $RS_{IDCEO-1,2}$ DICLOROETANO INGESTÃO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	$LOG(RS_{IDCEO})$	RS_{IDCEO}
0%	-2,53E+00	2,95E-03
5%	-2,07E+00	8,50E-03
25%	-1,73E+00	1,90E-02
50%	-1,47E+00	3,40E-02
75%	-1,24E+00	5,80E-02
95%	-9,42E-01	1,14E-01
100%	-6,12E-01	2,44E-01

FIGURA 41 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO CÂNCER CLORETO DE METILENO- INGESTÃO - POP. EXTERNA.

A seguir tabela 26 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 26 PERCENTIS RS_{ICLMO} - CLOR. METILENO INGESTÃO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	$LOG(RS_{ICLMO})$	RS_{ICLMO}
0%	-3,83E+00	1,48E-04
5%	-3,17E+00	6,76E-04
25%	-2,79E+00	1,62E-03
50%	-2,55E+00	2,82E-03
75%	-2,30E+00	5,00E-03
95%	-1,93E+00	1,20E-02
100%	-1,34E+00	4,60E-02

FIGURA 42 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO Câncer CLOROFÓRMIO- BANHO - POP. EXTERNA.

A seguir tabela 27 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 27 PERCENTIS RS_{ACLO} - CLOROFÓRMIO BANHO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	$LOG(RS_{ACLO0})$	RS_{ACLO0}
0%	-8,00E+00	1,00E-08
5%	-6,99E+00	1,02E-07
25%	-6,30E+00	5,01E-07
50%	-5,80E+00	1,58E-06
75%	-5,28E+00	5,25E-06
95%	-4,74E+00	1,82E-05
100%	-4,12E+00	7,59E-05

FIGURA 43 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO CÂNCER 1,2 DICLOROETANO - BANHO - POP. EXTERNA.

A seguir tabela 28 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 28 PERCENTIS RS_{ADCE} - 1,2DICLOROETANO BANHO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL	$LOG(RS_{ADCE0})$	RS_{ADCE0}
0%	-5,71E+00	1,95E-06
5%	-5,00E+00	1,00E-05
25%	-4,31E+00	4,90E-05
50%	-3,87E+00	1,35E-04
75%	-3,55E+00	2,82E-04
95%	-3,12E+00	7,59E-04
100%	-2,64E+00	2,29E-03

FIGURA 44 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO CÂNCER CLORETO DE METILENO - BANHO - POP. EXTERNA.

A seguir tabela 29 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 29 PERCENTIS RS_{ACLM} - CLOR. METILENO BANHO-POP. EXTERNA		
PERCENTIL LOG (RS_{ACLM0}) RS_{ACLM0}		
0%	-7,69E+00	2,04E-08
5%	-6,80E+00	1,58E-07
25%	-6,27E+00	5,37E-07
50%	-5,89E+00	1,29E-06
75%	-5,57E+00	2,69E-06
95%	-5,09E+00	8,13E-06
100%	-4,41E+00	3,89E-05

A seguir a distribuição do risco global inicial (TRS_0) de casos adicionais de câncer para a população externa.

FIGURA 45 DISTRIBUIÇÃO DE RISCO INICIAL GLOBAL CÂNCER POP. EXTERNA. (TRS_0)

A seguir tabela 30 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 30 PERCENTIS TRS_0 POP. EXTERNA	
PERCENTIL	TRS_0
0%	4,66E-03
5%	1,15E-02
25%	2,31E-02
50%	3,97E-02
75%	6,46E-02
95%	1,18E-01
100%	2.51E-01

A figura 46 abaixo mostra a contribuição percentual de cada via de exposição para o Risco Global.

FIGURA 46 CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE CADA VIA DE EXPOSIÇÃO PARA O RISCO GLOBAL

A figura 47 a seguir mostra a contribuição por composto por forma de exposição para o risco global.

FIGURA 47 CONTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE CADA COMPOSTO PARA O RISCO GLOBAL.

Análise de Sensibilidade

Usando as ferramentas do programa foi feita uma análise de sensibilidade de cada índice para se verificar qual teria mais influência. Esta análise é feita pela determinação da porcentagem da variância do índice que corresponde a cada variável. Como já explicado, este é um método aproximado, mas útil para uma verificação de quais variáveis são as que mais influenciam o THI.

O resultado desta análise está na tabela 31 abaixo.

TABELA 31 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE- % VARIÂNCIA - POP. EXTERNA							
	VARIÁVEIS						
	ERRO ANÁLISE	SF /RFD	PESO	INGESTÃO ÁGUA	ABSORÇÃO	TEMPO BANHO	ÁREA CORPÓREA
INGESTÃO-DCE	43.70	28.60	11.50	12.50	NS	NS	NS
BANHO-DCE	29.40	6.00	8.40	NS	27.90	23.30	NS
INGESTÃO TCP	59.00	15.10	0.90	19.40	NS	NS	NS
BANHO TCP	31.30	NS	NS	NS	36.40	12.40	5.50
INGESTÃO DCP	59.00	33.80	NS	4.80	NS	NS	NS
BANHO DCP	34.70	29.50	NS	NS	20.80	10.90	NS
INGESTÃO Clorofórmio	79.30	12.00	NS	4.60	NS	NS	NS
BANHO Clorofórmio	52.00	11.80	NS	NS	23.30	8.50	NS
INGESTÃO C. METILEN	65.80	16.40	2.10	9.40	NS	NS	NS

NS- Não Significativo.

A figura 48 a seguir mostra a distribuição dos fatores para a variância do risco devido ao 1,2 Dicloroetano, que é o principal responsável pelo risco de câncer neste caso.

FIGURA 48 DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA CONTRIBUIÇÃO DE CADA FATOR NO RISCO DA INGESTÃO DE 1,2 DCE.

A seguir a distribuição das contribuições para o Índice de Periculosidade de ingestão do Dicloropropano que é o principal entre os compostos não carcinogênicos.

FIGURA 49 DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA CONTRIBUIÇÃO DE CADA FATOR NO RISCO DA INGESTÃO DE 1,2 DCP.

4.3.2. AVALIAÇÃO DO RISCO INICIAL- TRABALHADORES PÓLO.

Compostos não carcinogênicos.

TABELAS E GRÁFICOS

A tabela 32 abaixo mostra os resultados obtidos.

TABELA 32 ÍNDICE DE PERICULOSIDADE INICIAL(THI0)				
NÃO CARCINOGENÍCOS- TRABALHADORES DO PÓLO				
VIA DE CONTAMINAÇÃO:		INGESTÃO DE ÁGUA		
COMPOSTO	INGESTÃO (mg/kg-dia	ÍNDICE CALCULADO (HIj)	ÍNDICE @50% (HIj)	ÍNDICE @95% (HIj)
1,2 DICLOROPROPANO	1.46	2428.64	97.72	977.24
1,2,3 TRICLOROPROPANO	0.18	30.72	24.55	117.49
TOTAL VIA (HII)			122.27	1094.73
TOTAL (THI)		2459.36	122.27	1094.73

obs: o risco total @50% e 95% desta tabela por ser o resultado da soma dos riscos parciais difere ligeiramente dos valores obtidos quando se calcula o índice como mostra a tabela a seguir.

GRÁFICOS

A figura 50 abaixo mostra os resultados da simulações feitas para a determinação da distribuição de frequência da Índice de Periculosidade.

FIGURA - 50 DISTRIBUIÇÃO DO ÍNDICE DE PERICULOSIDADE TOTAL (THI_0) TRABALHADORES POLO

A seguir tabela 33 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 33 PERCENTIS THI_0 TRAB. PÓLO	
PERCENTIL	THI_0
0%	8,49
5%	19,47
25%	66,89
50%	139,52
75%	281,81
95%	1008,43
100%	12007,78

Compostos carcinogênicos.

TABELA S E GRÁFICOS

A tabela 34 abaixo mostra os resultados obtidos.

TABELA 34 RISCO INICIAL GLOBAL DE CANCER (TRS0)				
TRABALHADORES DO PÓLO				
VIA DE CONTAMINAÇÃO:		INGESTÃO DE ÁGUA		
COMPOSTO	INGESTÃO (mg/kg-dia)	ÍNDICE CALCULADO (RSj)	ÍNDICE @50% (RSj)	ÍNDICE @95% (RSj)
CLOROFÓRMIO	4.60E-02	2.81E-04	1.02E-04	7.59E-04
1,2DICLOROETANO	1.14E-01	1.02E-02	6.50E-03	2.60E-02
CLORETO DE METILENO	1.46E-01	1.09E-03	6.76E-04	2.51E-03
TOTAL VIA (RSi)			7.28E-03	2.93E-02
TOTAL (TRS)		1.16E-02	7.28E-03	2.93E-02

obs: o risco total @50% e 95% desta tabela por ser o resultado da soma dos riscos parciais difere ligeiramente dos valores obtidos quando se calcula o índice como mostra a tabela a seguir.

GRÁFICOS

A figura 51 abaixo mostra os resultados da simulações feitas para a determinação da distribuição de frequência do Risco de Câncer Global.

FIGURA 51 DISTRIBUIÇÃO DO RISCO INICIAL GLOBAL DE CÂNCER (TRS₀) TRABALHADORES POLO

A seguir tabela 35 com percentis da distribuição de risco.

TABELA 35 PERCENTIS TRS ₀ TRAB. PÓLO	
PERCENTIL	TRS ₀
0%	1,10E-03
5%	2,34E-03
25%	4,76E-03
50%	7,51E-03
75%	1,29E-02
95%	2,71E-02
100%	6.98E-02

Análise de Sensibilidade.

A análise de sensibilidade calculada para o efeito global está consistente com a calculada para os índices parciais como mostra a figura 52 abaixo para os compostos não carcinogênicos.

FIGURA 52 PERCENTUAL DE CONTRIBUIÇÃO DA VARIÂNCIA DO ÍNDICE GLOBAL (THI₀) PARA CADA FATOR.-TRAB. PÓLO.

Influência do número de simulações.

Com o objetivo de verificar se o número de simulações era adequado foram feitas 3 corridas com 100, 200 e 1000 simulações. O resultado é mostrado abaixo.

FIGURA 53 INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE SIMULAÇÕES NA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE.

4.3.3. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES OBJETIVO FINAIS DA REMEDIAÇÃO

População externa.

Usando a metodologia descrita e o programa de avaliação de risco Cristal Ball, foi calculada a concentração objetivo para cada um dos compostos de interesse. Este cálculo foi feito considerando que todos as concentrações relativas dos compostos se manteriam.

Como as variáveis que entram no cálculo possuem distribuições de probabilidade, inclusive o risco inicial, a concentração objetivo também possuirá uma distribuição, mas neste caso o percentil de interesse será 1-95%, pois interessa a concentração que será menor em 95% dos casos avaliados. As tabelas 36 e 37 abaixo mostram os resultados obtidos.

TABELA 36 CONCENTRAÇÕES OBJETIVO- NÃO CARCINOGÊNICOS						
POPULAÇÃO EXTERNA						
ÍNDICE PERICULOSIDADE TOTAL OBJETIVO:			1.00			
COMPOSTO	FRAÇÃO	CONCENTRAÇÃO OBJETIVO (µg/l)				
	MÉDIA	CALCULADA	@5%	@50%	@95%	MÉDIA
1,2 DICLOROPROPANO	0.988	10.46	17.10	173.60	1964.50	468.00
1,2,3 TRICLOROPROPANO	0.012	0.93	1.52	15.43	174.70	41.70
OBS.FRAÇÃO MÉDIA DO COMPOSTO EM RELAÇÃO À SOMA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE DO MESMO TIPO						

OBS: FRAÇÃO MÉDIA DO COMPOSTO EM RELAÇÃO À SOMA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE DO MESMO TIPO

TABELA 37 CONCENTRAÇÕES OBJETIVO- CARCINOGÊNICOS						
POPULAÇÃO EXTERNA						
RISCO TOTAL MÁXIMO DE CANCER :			1.00E-05			
COMPOSTO	FRAÇÃO	CONCENTRAÇÃO OBJETIVO (µg/l)				
	RISCO MED	CALCULADA	@5%	@50%	@95%	MÉDIA
CLOROFÓRMIO	2.45E-07	0.35	0.13	0.36	0.99	0.44
1,2DICLOROETANO	8.80E-06	1.20	0.43	1.24	3.37	1.50
CLORETO DE METILENO	9.53E-07	1.73	0.62	1.79	4.84	2.15

OBS: FRAÇÃO DO RISCO É O RISCO INICIAL DA SUBSTÂNCIA DIVIDIDO PELO RISCO TOTAL MULTIPLICADO PELO RISCO MÁXIMO

OBS: FRAÇÃO DO RISCO É O RISCO INICIAL DA SUBSTÂNCIA DIVIDIDO PELO RISCO TOTAL MULTIPLICADO PELO RISCO MÁXIMO

As FIGURAS 60, 61, 62, 63 e 64 a seguir mostram as distribuições de frequência obtidas no cálculo.

FIGURA 54 DISTRIBUIÇÃO FREQUÊNCIA
CONCENTRAÇÃO DCP POP. EXTERNA.

FIGURA 55 DISTRIBUIÇÃO FREQUÊNCIA
CONCENTRAÇÃO TCP POP. EXTERNA.

FIGURA 56 DISTRIBUIÇÃO FREQUÊNCIA
CONCENTRAÇÃO CLOROFÓRMIO POPULAÇÃO
EXTERNA.

FIGURA 57 DISTRIBUIÇÃO FREQUÊNCIA
CONCENTRAÇÃO 1,2-DICLOROETANO POPULAÇÃO
EXTERNA.

FIGURA 58 DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE METILENO EM POPULAÇÃO EXTERNA.

Trabalhadores do Pólo.

As tabelas 38 e 39 mostram as concentrações objetivo para os trabalhadores do Pólo.

TABELA 38 CONCENTRAÇÕES OBJETIVO- NÃO CARCINOGÊNICO						
TRABALHADORES DO PÓLO						
INDICE PERICULOSIDADE TOTAL OBJETIVO: 1.00						
COMPOSTO	FRAÇÃO	CONCENTRAÇÃO OBJETIVO ($\mu\text{g/l}$)				
	MÉDIA	CALCULADA	@5%	@50%	@95%	MÉDIA
1,2 DICLOROPROPANO	0.998	40.65	86.72	823.10	10702.70	2527.60
1,2,3 TRICLOROPROPANO	0.013	3.61	7.71	73.19	951.66	224.75

OBS: FRAÇÃO MÉDIA DO COMPOSTO EM RELAÇÃO À SOMA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE DO MESMO TIPO

TABELA 39 CONCENTRAÇÕES OBJETIVO- CARCINOGÊNICOS						
TRABALHADORES DO PÓLO						
RISCO TOTAL MÁXIMO DE CANCER: 1.00E-05						
COMPOSTO	FRAÇÃO	CONCENTRAÇÃO OBJETIVO ($\mu\text{g/l}$)				
	RISCO MED	CALCULADA	@5%	@50%	@95%	MÉDIA
CLOROFÓRMIO	2.43E-07	1.35	0.63	1.90	7.06	2.65
1,2 DICLOROETANO	8.79E-06	4.62	2.16	6.50	24.11	9.05
CLORETO DE METILENO	9.48E-07	6.64	3.11	9.34	34.63	13.00

OBS: FRAÇÃO DO RISCO É O RISCO INICIAL DA SUBSTÂNCIA DIVIDIDO PELO RISCO TOTAL MULTIPLICADO PELO RISCO MÁXIMO

4.3.4. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES FINAIS CONSIDERANDO OUTRAS POPULAÇÕES.

Tendo em vista que a maioria dos padrões ambientais adotados no Brasil são originados nos E.U.A, com uma população em condições de saúde e hábitos alimentares muito diferentes da brasileira, foram feitas simulações para avaliação das concentrações objetivo considerando a mesma concentração inicial, mas no caso dos EUA, diferentes erros analíticos, peso corpóreo e ingestão de água. Adicionalmente, foi feita uma simulação considerando as condições dos estados do sudeste brasileiro. Neste caso se considerou um peso corpóreo diferente, bem como uma menor ingestão de água, mas o erro analítico igual ao do nordeste.

Para o erro analítico dos EUA se usou o estabelecido para o método 524.2 da USEPA para voláteis em água conforme descrito em Wagner & Yogis (1992).

A distribuição estatística dos fatores de exposição utilizados estão na tabela 13.

Como dos compostos não carcinogênicos, o mais importante é o dicloropropano, este estudo foi feito para este composto. A distribuição estatística do erro analítico para esta análise nos EUA é log normal com a média = 1,01 e desvio = 0,06.

Os resultados desta simulações estão na tabela 40 abaixo.

TABELA 40 COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÃO SEGURA DCP P/ VÁRIAS POPULAÇÕES (µg/l)			
	NORDESTE	SÃO PAULO	EUA
CALCULADA	10.47	18.45	29.23
@5%	17.10	29.00	50.90
@50%	173.60	256.00	363.70

As distribuições obtidas estão a seguir.

FIGURA 59 DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO OBJETIVO DCP- POP. EUA.

FIGURA 60 DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO OBJETIVO DCP - POP. SUDESTE.

5 - DISCUSSÃO

5 - DISCUSSÃO

5.1. - SOBRE A METODOLOGIA

Como se vê na figura 53, triplicando-se o número de simulações alterou-se pouco o resultado final, que passou de 1008 para 1225. Mas o tempo de processamento aumenta significativamente. Para duzentas simulações o tempo foi de 17 minutos, utilizando um microcomputador SAMSUNG 386 SX, clock 16MHz, coprocessador matemático e 2Mb de memória RAM, enquanto 1000 simulações duraram 1h e 17 minutos. Do ponto do erro estimado, utilizando a fórmula proposta por Buslenko et al(1966) e considerando que a distribuição de THI é log normal (o desvio padrão deve ser passado para a forma da log normal conforme expressão mostrada por Torres(1967)), o erro para 300 simulações seria de 5%. ($\delta/\mu_{\lognormal} = 0.25/4.65$) para a média e para 1000 simulações é de 3%, só que com muito mais tempo de processamento, ou seja o número de simulações utilizado está adequado. Por outro lado Thompson et al (1992), utilizando um outro critério, consideram que 1% seria um valor aceitável entre duas simulações. Comparando-se o resultado de 300 simulações com o de 1000, a variação foi de 22% maior que a proposta por Thompson et al (1992), mas como se viu um número maior de simulações seria inviável.

Por outro lado, no percentil @95%, os valores obtidos para as simulações 100, 200, 300 e 1000 corridas foram de 1240, 1210, 1008 e 1225, com desvios de 2 a 18% entre duas corridas sucessivas, na figura 52, há indicações de que há uma convergência em torno do valor 1200. Thompson et al(1992) comentam que foram feitas 10 000 simulações em 16 min, ou seja com este número de simulações o erro realmente torna muito pequeno como já mostrado, mas neste caso isto se mostraria inviável pois 10 000 simulações significariam horas de processamento.

Uma das razões é que Thompson et al (1992) simularam um caso hipotético bem mais simples que o avaliado neste trabalho, além do que neste caso foi processada simultaneamente a análise de sensibilidade. Ou seja, na medida em que se procurou incluir todos os principais compostos envolvidos e todas as vias de exposição se perdeu precisão, mas o modelo é estável e convergente, pois simulações seguidas não tendem a gerar valores dispersos.

Neste trabalho foi adotada a distribuição triangular para o Fator de Carcinogenicidade. A adoção dessa distribuição se deveu à pouca informação sobre a distribuição desse fator, considerando-se o valor tabelado como mais provável e a existência de valores máximos e mínimos definidos pela incerteza. Situação esta que Decisioneering(1993) recomenda para a adoção da distribuição triangular. Thompson et al(1992) adotaram a distribuição lognormal sendo que a média da distribuição foi obtida pelo logaritmo natural do valor da USEPA dividido pela incerteza e o log deste como desvio. Este critério apresenta alguns problemas pois o desvio e média da distribuição log normal não são o logaritmo natural da média e do desvio na escala linear, ver Torres(1967).

É interessante que neste caso o Fator estabelecido pela EPA não é o de maior probabilidade de ocorrência.

Para o Brasil, como não se dispunha de melhores informações adotou-se a distribuição normal para a ingestão de água. Roseberry & Burmaster(1992) por outro lado sugerem o uso da distribuição lognormal.

Em todas as simulações obteve-se (figuras 32, 33, 34, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 50 e 51) ou uma distribuição tipo normal quando se simulava o logaritmo ou uma distribuição deslocada quando se simulava na escala linear, ou seja a distribuição de THI (Índice de Periculosidade específico ou total) e de TRS é lognormal. Isto é consistente com a distribuição obtida por Thompson et al(1992), embora para compostos diferentes, bem como formas de exposição (ingestão de solo contaminado).

Uma das principais justificativas para o uso de ferramentas estocásticas como a Simulação de Monte Carlo na avaliação de risco ambiental é que, o cálculo utilizando pontos e não distribuições leva a erros significativos, que por sua vez tem influência nas medidas de gerenciamento de risco a serem tomadas. Thompson et al(1992) mostram que, a escolha das variáveis consideradas fixas, na situação simulada, produz alterações significativas nas distribuições obtidas. Estes autores mostraram que o uso de valores pontuais (sem considerar as incertezas) pode em alguns casos representar mais que o percentil 95%, num dos casos chegou a 97%, representando um nível exagerado de remediação ou risco.

No caso avaliado nesta tese, isso ocorreu também para o THI (Índice de Periculosidade Total- substancias não carcinogenicas), onde o valor calculado tanto para a população externa como para os trabalhadores do Pólo, representava mais que o percentil de 95%, (ver tabelas 19 e 32) correspondendo a um THI quase duas vezes maior que o de 95%. Isto significa que a utilização do THI calculado seria uma superestimativa do risco atual. Por outro lado o TRS (Risco de Câncer Inicial) calculado estaria entre o percentil 50 e 95% (ver tabelas 23 e 24). Neste caso considerando o percentil 95% como adequado se estaria subestimando o risco. A razão disto é que entram diferentes variáveis para o cálculo de cada Índice, e como mostra Thompson et al (1992), diferentes variáveis significam diferentes distribuições.

5.2. - VARIÁVEIS MAIS SIGNIFICATIVAS

Com base na tabela 31 verifica-se que em todas as situações simuladas para a população externa, o item que apresentou maior contribuição foi o erro analítico, contribuição que variou de 29,4% da simulação de risco de absorção no banho devido ao DCE para 79,3% para a ingestão de Clorofórmio. Uma razão é que estes compostos são os que apresentaram maior erro (1,95 para Clorofórmio e 1,42 para DCE).

Isto significa que o fato dos laboratórios apresentarem deficiências aumenta o risco pois amplia a incerteza quanto ao resultado. Uma melhoria no laboratório do CINAL implicaria numa elevação das concentrações seguras, diminuindo a incerteza.

O segundo fator, como seria de se esperar, é o fator toxicológico (SF ou RfD) cuja contribuição variou de 6 a 33,8 %. O que mostra a necessidade de melhores informações toxicológicas possíveis. No Brasil em particular, isto é bastante complexo, pois, com exceção dos estados mais desenvolvidos, há grandes dificuldades de se ter bases de dados toxicológicos suficientemente amplas. Ainda dentro dos dados toxicológicos chama a atenção a importância da taxa de absorção cutânea, que no caso de avaliação de risco por contato com a água é o elemento mais importante.

O peso corpóreo apesar de apresentar pouca influência no risco da maioria das substâncias, tem importância no Risco Global de Câncer (TRS) pois representa 12 % na variação do 1,2 DCE que, por sua vez, é o principal elemento de risco.

O mesmo ocorre com a ingestão de água, para compostos carcinogênicos e não carcinogênicos.

A relativa pequena influência desses fatores (peso corpóreo, ingestão de água e absorção pela pele) significa que o uso de uma distribuição diferente da utilizada, como a log normal para a ingestão de água teria pouca influência no resultado final. Finalmente a área corpórea foi pouco significativa para a maioria dos casos.

Quando foi feita a análise de sensibilidade considerando o Índice de Periculosidade para os trabalhadores do Pólo, os fatores com maior contribuição foram consistentes com os resultados obtidos para a população externa (figura 52), sendo o fator de contribuição para o risco, o erro de análise de DCP, seguido da dose de referencia e da ingestão de água.

É importante observar que, como são calculados os coeficientes de correlação entre todas as variáveis (Decisioneering,1993), surgem correlações sem muito sentido físico, como por exemplo a dose de referencia de DCP influenciando o índice do TCP. Mas como os valores são baixos podem ser descartados.

Uma vantagem desta metodologia de cálculo de um índice global ou de um risco global através da combinação dos riscos de cada composto ou via de exposição, é estabelecer ordens de importância. No caso estudado, a via de maior importância foi a ingestão de água, sendo responsável por mais de 99% do Índice para compostos não carcinogênicos (THI) (figura 37) e 98% para os carcinogênicos (TRS) (figura 46). Ou seja do ponto de vista de gerenciamento de risco, a via mais importante para controle é a ingestão de água.

Por outro lado Jo et al(1990a,b) realizaram um experimento para verificar a absorção de clorofórmio durante o banho, tanto devido à absorção pela pele como pela inalação do composto volatilizado. Medindo o ar expirado foi avaliada a absorção. Com base neste experimento Jo et al(1990b) mostraram que o risco devido à absorção cutânea é da ordem de grandeza do relativo à ingestão. Com base no experimento descrito, foi possível estimar que a permeabilidade da pele obtida nesse experimento foi de 5 cm/h, valor este muito maior que o recomendado pela USEPA-OERD(1989) para casos como esses. No caso simulado mesmo esta altíssima permeabilidade não alteraria significativamente o risco global (calculado), que passaria de $4.46E-02$ para $4.78E-02$. A razão desta pequena alteração é pequena participação do clorofórmio no risco global. Isto mostra a importância de se considerar as incertezas.

O risco ou periculosidade é bastante concentrado em dois compostos. Para os não carcinogênicos 89% do THI_0 é do 1,2 Dicloropropano e para os carcinogênicos o 1,2 Dicloroetano é o responsável por 75% do risco (TRS_0) relativo ao percentil 95%, como mostram as figuras 36, 39, 45 e 46. Isto está consistente com a hierarquização feita na tabela 6, onde o 1,2 DCP era responsável por 99% do fator de risco para as substâncias não carcinogênicas e o 1,2 DCE por 78% do mesmo fator para as substâncias carcinogênicas. Uma simplificação importante seria aplicar o fator de risco e fazer a análise de risco completa só para um ou dois compostos. Assim fazendo estará sendo assegurada uma análise englobando pelo menos 75 % do risco. Um caso onde esse procedimento não seria aconselhável é quando as contribuições de cada composto sejam semelhantes.

Uma consequência importante é que, neste caso, como há essa predominância, as hipóteses de que a fração de risco se mantém mesmo após a remediação é correta pois, mesmo que os outros compostos se degradem de forma diferente, como há uma grande predominância, a alteração na relação risco da substância/ risco global seria pequeno.

5.3. - AVALIAÇÃO DO RISCO ATUAL

Os riscos calculados se referem às máximas concentrações medidas, representando o risco máximo possível na área, não sendo consideradas diferentes concentrações, e nem que haja uma dispersão quando essa pluma chegue a um receptor fora da área. A razão para isso foi maximizar o risco.

Para os compostos não carcinogênicos, de acordo com a tabela 17, o Índice de Periculosidade Inicial (THI_0)_{calculado} foi de 9555,6, enquanto que $THI_{0@95\%}=5623,6$. Como já comentado, este valor é mais significativo do que o calculado. Um valor extremamente alto, pois para que nenhuma ação seja necessária. $THI < 1$, significando que a remediação é necessária. Haveria risco excessivo mesmo se essa água fosse utilizada sómente para banho, pois o THI para esta forma de exposição foi de 10,6 @95% e calculado 4,69. Mesmo considerando os trabalhadores do Pólo, onde o tempo de exposição é menor, o $THI_{0@95\%}$ cai para 1094 (tabela 32), mas ainda exige uma ação.

Neste caso, o $THI_{0\text{calculado}}$ seria de 2459, representando mais do que o dobro do percentil 95%. A fração do THI relativa ao 1,2 DCP é de 977. No caso dos trabalhadores do Pólo, não foi considerada a possibilidade de banho no local de trabalho.

Quanto ao câncer, o risco inicial (TRS_0), para a população externa, é de $8,41E-02$ (tabela 23) que é 1000 vezes maior do que o valor considerado como aceitável, ou seja 10^{-5} . Também neste caso o risco considerando somente o banho, seria inaceitável. Além disso, mesmo considerando os compostos individualmente, sob o ponto de vista de ingestão de água, o risco de casos adicionais de câncer seria superior ao nível seguro. O composto com o maior índice é o 1,2 DCE com $6,3E-02$. Deve ser notado que, nas concentrações utilizadas, a ingestão de Cloreto de Metileno seria maior que a de 1,2 DCE, e que a de clorofórmio seria um pouco menor que a de 1,2DCE mas o risco devido ao clorofórmio é quase 10 vezes menor que o do 1,2 DCE (ver tabela 23). Isto se deve à diferenças de Fator de Carcinogenicidade, mostrando que o uso desta metodologia torna possível a comparação entre diferentes compostos, sendo que a simples comparação de concentrações não seria adequada. No caso dos trabalhadores do Pólo, como a exposição é menor o risco de câncer inicial seria menor $2,9E-02$ (tabela 34), mas ainda excessivo. As ingestões de compostos carcinogênicos seriam cerca de 3,9 vezes menores quando comparadas com as da população externa.

Cushman & Ball(1993) usando esta técnica para verificar a necessidade de uma ação remediativa em um derramamento de gasolina, concluíram que no ponto receptor (um poço público) o risco representado pelas substâncias carcinogênicas (benzeno e TPH) era de 1×10^{-5} e o para as não carcinogênicas (tolueno, etilbenzeno, xilenos e metil tertbutileter) $THI=0,02$, e que, portanto não havia necessidade de ação exceto o monitoramento, o que foi aceito pelo órgão ambiental estadual, mostrando que esta técnica fornece elementos para o gerenciamento de risco em situações de contaminação de águas subterrâneas.

Para se ter idéia do que estes riscos representam, McClelland et al(1990) apresentam alguns riscos de morte. Na faixa de 10^{-2} estão as pessoas que fumam um maço de cigarros por dia ou o risco de vida de um dublê.

O risco considerado aceitável neste trabalho é o relativo a se morrer devido a um incêndio doméstico, ou devido a uma chapa de raio X.

5.4. - AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES FINAIS OU OBJETIVO

A expressão utilizada para o cálculo da concentração objetivo é para ser utilizada somente quando um único meio (ar ou água ou por exemplo solo) está envolvido, e na verdade significa que a concentração deverá ser reduzida de forma proporcional à relação entre o risco atual e o desejado. Outra suposição é da proporcionalidade de redução. Objetivando avaliar esta suposição foi aplicado o critério na situação simulada por Cushman & Ball(1993). O critério será aplicado somente na via predominante que é a ingestão, embora tenha sido avaliada o risco devido à absorção pela pele e inalação durante o banho. Os resultados estão a seguir:

TABELA 41 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM CUSHMAN & BALL(1993)				
Composto	Conc. máx. (mg/l)	THI₀	Cobj (mg/l)	Cobtida (*) (mg/l)
Tolueno	22	3,14	0,17	$2,5 \times 10^{-5}$
Xileno	20	0,89	0,16	$1,2 \times 10^{-6}$
MTBE	3,9	1,3	0,03	0,044
TPH	370	122,9	2,87	0,004
THI ₀ total	-	128,8	-	-

(*) - valores medidos.

A tabela 41 mostra a aplicação da metodologia em uma situação onde se sabe que haverá diferenças significativas no decaimento devido, por exemplo à decomposição microbiana, onde houve uma redução de 48×10^6 para o etil benzeno e 88 para o MTBE (metiltertbutil-eter), pois este foi considerado como não biodegradável. O que se obteve é que as concentrações objetivos determinadas pela metodologia sugerida são muito maiores do que as reais, principalmente para os compostos com biodegradação.

Isto mostra que o método leva a números confiáveis, pois as concentrações consideradas seguras, se houver biodegradação, serão superiores às obtidas após a implantação da remediação. A tabela 16 mostra que no caso analisado as hipóteses consideradas são corretas, pois a proporção entre risco da substância e risco total se manteve, mesmo quando houve uma diminuição significativa no THI.

Uma vez que os índices são variáveis aleatórias, as concentrações também o serão. Como a concentração objetivo é proporcional ao inverso do índice, a concentração que importa é a que representa 5% das possibilidades testadas.

As distribuições obtidas (figuras 54 a 58) são também lognormais. No caso das concentrações, aquelas calculadas deterministicamente representam para os compostos carcinogênicos, valores relativos à percentis superiores à 5%, ou seja são menos restritivos. Para os não carcinogênicos ocorre o inverso. Os resultados estão na tabela 42 abaixo.

TABELA 42 CONCENTRAÇÕES OBJETIVO @5%-µg/l		
COMPOSTO	ÁREA EXTERNA	PÓLO
1,2 DICLOROPROPANO	17,10	86.72
1,2,3 TRICLOROPROPANO	1,52	7,71
CLOROFÓRMIO	0,13	0,63
1,2 DICLOROETANO	0,43	2,16
CLORETO DE METILENO	0,62	3,11

Devido à menor exposição, é admissível que no Pólo as concentrações sejam maiores, aceitando-se como seguro 86 µg/l de DCP e 2.1µg/l de 1,2 DCE, enquanto que nas áreas externas o valor máximo de DCP seria de 17.1 µg/l e 0.43µg/l de 1,2 DCE. Isto é importante pois significa que os padrões para a pluma na área do Pólo podem ser maiores que os para as áreas situadas fora.

Comparando os valores da tabela 42 acima, com a tabela 3 (anexo B) os valores encontrados são valores detectáveis pelos métodos adotados pela USEPA, mas todos, cujas concentrações estão abaixo de 50µg/l não serão detectados de forma consistente pelo laboratório CINAL. Ou seja com exceção do 1,2-DCP na área do Pólo, os laboratórios CINAL não serão capazes de avaliar se a água é segura, pelos critérios acima.

As análises feitas por Amaral(1993) são adequadas, exceto para o clorofórmio pois o L.D. é da ordem de 0.5µg/l. Isto significa que nas áreas não contaminadas as análises da CINAL são de pouca validade, neste sentido um aumento da frequência das análises feitas no exterior seria importante, bem como uma melhor metodologia de coleta.

Uma das questões colocadas pela metodologia proposta é existindo uma mistura de componentes, o risco final global deve estar dentro do estabelecido. Alternativamente o que se tem usado para calcular a concentração objetivo é estabelecer uma via predominante, e calcular a concentração de cada composto independentemente à partir da expressão de THI ou TRS específica. Por exemplo, no caso estudado considerando que a via predominante é a ingestão de água, o que é correto, e calculando a concentração que 1,2 DCP deveria ter para $THI_{dcp}=1$, seria de 10.6µg/l próximo ao valor obtido. Por outro lado para o 1,2,3 TCP o resultado seria 74.5 µg/l, muito maior que o obtido, mas deve ser notado que o THI total neste caso é 2, e a água não atende ao critério de $THI < 1$. Como o DCP é predominante, o valor calculado só para ele é próximo ao obtido, quando se considera a mistura. Este raciocínio mostra que a forma proposta é mais adequada e as concentrações obtidas significam que a mistura atenderá ao risco ou padrão pretendido.

Quanto aos padrões legais, o único composto para o qual a legislação brasileira (Resolução CONAMA 20/86, ver tabela 3 anexo A) estabelece um valor é o 1,2 DCE, 10 µg/l. USEPA-OSW,1987 recomenda para água potável um valor máximo de 5µg/l. Estes valores são muito superiores ao valor encontrado neste trabalho.

Existem algumas razões a primeira é que o padrão não considera misturas como está sendo considerado na metodologia. Além disso como foi mostrado no item 4.3.4, os valores seguros para a população local são inferiores aos para a população dos EUA e mesmo para aqueles que poderiam ser utilizados nos Estados do Sudeste.

Para a população do Estado de São Paulo foram considerados diferentes pesos corpóreos uma menor ingestão de água (ver tabela 13), enquanto para os EUA, além desses fatores foram adotados menores erros analíticos. O resultado é que a concentração segura para a população do Nordeste é cerca de 3 vezes menor que, a para a população dos EUA. Isto tem implicações muito importantes, pois todos os padrões brasileiros são cópia de padrões no exterior e, pelo mostrado deveriam ser adotados valores menores. Uma razão é o menor peso corpóreo e outra é a maior ingestão de água. Um peso fundamental é a precariedade de nossos laboratórios. Um resultado analítico pior significa que se deve, por segurança adotar padrões inferiores de forma a compensar isso.

O cálculo foi feito para o DCP que apresenta um erro analítico menor que o 1,2 DCE. Fazendo-se o cálculo para o 1,2 DCE, se obtém um padrão para a população dos EUA de 4,8 µg/l, muito próximo com o padrão legal adotado naquele país, reforçando os números obtidos neste trabalho como sendo os que efetivamente protegem a população do local em estudo.

5.5. - POSSIBILIDADE DOS VALORES PROPOSTOS SEREM ATINGIDOS.

Atualmente, o sistema de tratamento consiste em conter por meio de bombeamento parte da pluma e com isso remover parcialmente os contaminantes. Da água bombeada parte passa por uma torre de "air-stripping" para remoção de voláteis e parte passa pelo tratamento biológico existente. O efluente final é enviado para o emissário submarino onde é lançado em mar aberto. Para atingir as concentrações seguras na área do Pólo, o sistema deverá diminuir os teores nas proporções da tabela abaixo.

TABELA 43 REDUÇÕES NECESSÁRIAS NAS CONCENTRAÇÕES DOS POLUENTES.			
Composto	Conc. Inicial (mg/l)	Conc. Final (mg/l)	Redução
1,2 Dicloropropano	99,98	0,0867	1.153
1,2,3 Tricloropropano	8,89	0,0077	1.155
Clorofórmio	1,57	0,0006	2.617
1,2 Dicloroetano	5,36	0,0021	2.552
Cloreto Metileno	7,70	0,0031	2.483

Da tabela 43 a redução necessária vai de 1153 a 2617 vezes.

Keely(1989), comenta que os sistemas de tratamento de problemas de contaminação de águas subterrâneas usando a técnica de bombeamento e tratamento tendem a atingir uma concentração de equilíbrio, após a qual mesmo que se continue o bombeamento não há alteração.

Keely(op. cit) comenta ainda que, muitas vezes com a interrupção do bombeamento ocorre até um retorno para concentrações elevadas. As razões são várias comenta Keely(1989), dentre elas os processos de difusão dos contaminante em lentes de baixa permeabilidade, pontos isolados hidrodinamicamente (áreas mortas) nas zonas de bombeamento, dessorção dos contaminantes das superfícies dos sedimentos (da zona saturada e insaturada) e partição líquido-líquido de contaminantes imiscíveis (caso da presença de fases de poluentes não aquosos mais densos que a água -DNAPL ou menos densos-LNAPL). Desta forma, Nyer(1991) comenta que o uso exclusivo do bombeamento tem-se mostrado muito pouco efetivo na descontaminação de aquíferos, quando se considera que o patamar desejado é definido por questões de saúde, e em segundo lugar mantê-lo.

USEPA(1992) mostra que em 21 casos analisados, o platô atingido foi inferior a 100 vezes o valor definido como adequado em 12 casos, mas superior a 1000 em somente 5 casos. Destes, em dois deles foi utilizada a técnica de extração de vapores e em outro parte da água foi coletada em drenos. É interessante que o platô foi atingido em curto espaço de tempo. Dos 16 casos com dados, em 10 deles o tempo para atingir o patamar foi igual ou menor que 1 ano. Finalmente é interessante comentar que em nenhum dos casos avaliados o objetivo de concentração foi atingido, ou seja em todos eles o platô foi superior. **Desta forma deve-se esperar que o mesmo ocorra neste caso de Alagoas, ou seja, a região não será remediada com a técnica utilizada atualmente**

As figuras abaixo mostram como está a evolução das concentrações em 3 dos poços de monitoramento, o PVC, MW2 e MW4. A escolha destes 3 poços deve-se a que o PVC é um dos mais contaminados e com dados desde 1990, o MW4 estaria na fronteira da indústria e MW2, estava inicialmente muito contaminado e ainda está na área da indústria.

FIGURA 61 EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE 1,2 DICLOROPROPANO

FONTE: Salgema(1995)

FIGURA 62 EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE 1,2 DICLOROETANO

FONTE: Salgema(1995)

FIGURA 63 EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE 1,2,3 TRICLOROPROPANO

FONTE: Salgema(1995)

Das figuras 61, 62 e 63 verifica-se que está havendo uma diminuição das concentrações nos 3 poços, sendo que no MW4 as concentrações estão bastante baixas, mas não é possível concluir se o sistema atingiu um patamar ou não. Por outro lado, verifica-se que as concentrações estão altas quando se compara aos valores objetivo (tabela 43).

Uma forma integrada de verificar como o sistema está se aproximando do objetivo é verificando como o Índice de Periculosidade THI e o risco de câncer (TRS) estão evoluindo. Isto possibilita a análise do conjunto de compostos, levando a uma avaliação mais consistente do processo.

As figuras 64 e 65 a seguir mostram a evolução destes índices para os poços citados.

Da figura verifica-se que do ponto de vista do THI a água do poço MW4 poderia ser considerada como segura, embora como visto anteriormente, haja possibilidade das concentrações se elevarem uma vez que o bombeamento seja interrompido. Para os demais está havendo uma melhora no índice mas os valores são muito superiores ao aceitável.

Por outro lado verifica-se que considerando o Risco de Câncer (TRS) os progressos foram menos significativos, sendo que a água do poço MW4 ainda apresenta uma risco de câncer 10 vezes maior que o desejável para a população do Pólo. É interessante notar que a maior contribuição para este índice é o 1,2 Dicloroetano e que as concentrações observadas são bastante baixas, mostrando assim que o uso de índices como estes representam melhor a situação do ponto de risco, cuja diminuição é em última análise o objetivo da remediação.

Nyer& Medhan(1991) propõem que um projeto de remediação seja concebido em termo de ciclo de vida do sistema, e que várias técnicas devem ser integradas de forma a minimizar o tempo de remediação. Pois como mostram Brown & Sullivam(1991), 85% dos custo de uma remediação é operação e manutenção. Isto implica em um projeto de longo prazo onde as ações vão sendo avaliadas e implementadas, e a utilização da análise de risco é um instrumento gerencial importante pois, como visto permite uma visão integrada do processo, bem como estabelecer o destino final desejável.

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho propôs a utilização de técnicas estocásticas na avaliação de risco ambiental como forma de tornar essa metodologia mais precisa, e com base nesta avaliação de risco é sugerida uma forma de estabelecer concentrações seguras. Para aplicação da metodologia foi utilizado o caso de contaminação de águas subterrâneas ocorrida no Pólo Cloroquímico de Alagoas. Com base no visto anteriormente conclui-se que:

1) O método computacional utilizado nos cálculos é convergente e com 300 simulações se obtém um resultado razoável dentro de um tempo de processamento prático.

2) Embora não seja simples, é possível se encontrar dados de distribuição probabilística confiáveis, a maior dificuldade nesta área foi relacionada às bases de dados toxicológicos.

3) A utilização da metodologia de Monte Carlo no cálculo dos índices de risco mostrou respostas mais condizentes com a realidade do que o cálculo direto, em alguns casos o resultado pelo cálculo direto apresentou uma superesmativa do risco e em outros caso o inverso. Em ambas situações as ações de remediação se baseariam em realidades incorretas.

4) Os índices obtidos, tanto o de periculosidade (THI) como o risco adicional de câncer adaptam-se à distribuição lognormal.

5) Pode-se simplificar o processo utilizando a metodologia de hierarquização com base no fator de risco.

6) A metodologia permite associar de forma numérica riscos diversos para situações diferentes, como os existentes para as pessoas do entorno e aqueles relativos aos trabalhadores do Pólo.

7) Os elementos que mais contribuem ao risco são o 1,2 Dicloropropano e o 1,2 Dicloroetano, sendo que a forma de exposição predominante é a ingestão de água.

8) No modelo adotado e com as distribuições consideradas os fatores com maior influência no risco são o erro analítico e os fatores toxicológicos. (Dose de Referência e Fator de Carcinogenicidade). O erro analítico representou de 33% a 59% da variação dos índices. Os fatores toxicológicos de 28% a 34%.

9) O risco de 10^{-5} para substâncias carcinogênicas é adequado.

10) O valor do Índice de Periculosidade (THI) inicial para compostos não carcinogênicos correspondente ao percentil 95% foi determinado como sendo de 5623 para a população externa e 1095 para os trabalhadores do Pólo.

11) O Risco de Casos Adicionais de Câncer (TRS) seria de $8,4E-02$ para a população externa e $2,93E-02$ para os trabalhadores do Pólo.

12) Esses valores indicam a necessidade de uma ação remediativa, pois os valores padrão são $THI < 1$ ou $TRS < 10^{-5}$.

Uma vez definido o risco foi calculado, usando-se a metodologia de Monte Carlo, quais seriam as concentrações seguras para a exposição avaliada. Concluindo-se que:

1) A metodologia proposta para o cálculo da concentração segura considerando a mistura de contaminantes existentes representa uma situação mais segura do ponto de vista da saúde do que quando se faz o cálculo para cada composto.

2) A hipótese de que o risco ou índice de cada composto em relação ao global permaneça constante ao longo da remediação é um hipótese conservadora e a favor da segurança.

3) As concentrações objetivo determinadas são as seguintes:

COMPOSTO	ÁREA EXTERNA (µg/l)	PÓLO (µg/l)
1,2 DICLOROPROPANO	17,10	86,72
1,2,3 TRICLOROPROPANO	1,52	7,71
CLOROFÓRMIO	0,13	0,63
1,2 DICLOROETANO	0,43	2,16
CLORETO DE METILENO	0,62	3,11

4) Os padrões de qualidade desenvolvidos para as condições americanas podem superar em mais de 10 vezes os valores que seriam seguros para a população do Nordeste. Isto tanto por razões de peso corpóreo e ingestão de água, mas também devido à baixa qualidade das análises feitas.

4) Para quatro dos cinco compostos de interesse não há padrões legais. O único existente é o 1,2 Dicloroetano, cujo valor 10µg/l é bem superior ao encontrado pelo método 0.43µg/l, mas, ao se aplicar a metodologia considerando a população do EUA e a qualidade de seus laboratórios o valor obtido foi 4,78 µg/l que é muito semelhante ao padrão de potabilidade adotado nos EUA 5µg/l, validando a metodologia.

5) As concentrações para a área do Pólo são maiores que as para a área externa.

Uma vez definidas as concentrações seguras foi feita uma análise da evolução do caso estudado, o que resultou em:

1) A sistemática de avaliação de risco utilizada, que sistematiza estes riscos em índices (THI e/ou TRS) pode ser empregada também para o acompanhamento da evolução da remediação, com vantagens sobre o uso das concentrações individuais, pois traduz em um número o resultado de concentrações e toxicologias de vários compostos.

2) A tecnologia atualmente utilizada, bombeamento e tratamento, com base na experiência dos EUA tem poucas possibilidades de atingir as concentrações seguras de forma permanente, embora tenha havido uma diminuição significativa no nível de risco.

2) O sistema em operação deveria ser analisado em termos de ciclo global da remediação, na qual se incluiriam outras alternativas como extração de vapores do solo, bioremediação e contenção hidráulica da pluma até somente monitoramento.

Tendo em vista que os erros de laboratório e de amostragem são fatores importantes na avaliação de risco, dos dados observados tem-se que:

1) No caso das coletas feitas pela CINAL, há indícios de que os procedimentos para assegurar qualidade não estão sendo seguidos, basicamente uma contaminação dos brancos de campo.

2) Houve um mau aproveitamento das perfurações, pois poderiam ter sido construído poços multiníveis, com o que se obteriam dados sobre a distribuição vertical da contaminação.

3) O comprimento dos filtros é excessivo possibilitando a diluição da amostra.

4) Houve colocação de bentonita na zona insaturada o que é absolutamente ineficaz, embora de forma geral a construção seja adequada.

5) O laboratório CINAL possui um limite de detecção da ordem de 50µg/l, muito elevado para ser utilizado para verificação dos níveis seguros dos poluentes.

6) Não está sendo analisado Cloreto de Metileno, o que deveria ser feito, pois é um dos poluentes importantes.

7) O erro analítico do laboratório CINAL é alto quando comparado com laboratórios estrangeiros e sua precisão e reprodutibilidade estão abaixo dos padrões da USEPA.

8) Os dados de condutividade hidráulica em número de 6 são absolutamente insuficientes para qualquer projeto sério de remediação com base em bombeamento.

Finalmente como contribuição a uma avaliação geral da situação da contaminação do Pólo tem-se que

1) A caracterização da zona insaturada e a identificação das fontes de poluição na área do pólo, ainda é insuficiente, sendo que uma fonte importante como a Lagoa de Inorgânicos foi desconsiderada.

2) A contaminação ocorreu em uma planta relativamente recente, aprovada pelos órgãos ambientais, não sendo originária de disposição inadequada de resíduos mas sim de operações de rotina de uma planta química.

3) Há fortes indícios de que a contaminação já chegou ao sopé do tabuleiro.

4) Os poluentes de interesse são: 1,2 Dicloroetano, 1,2,3 Tricloropropano, Clorofórmio, 1,2 Dicloropropano e Cloreto de Metileno.

5) Estes compostos se caracterizam por serem mais densos que a água, bastante solúveis, medianamente retardados no solo, relativamente voláteis, não passíveis de biomagnificação e pouco biodegradáveis

7) O Pólo se situa em um tabuleiro, parcialmente dissecado por vales de paredes relativamente abruptas, formado por sedimentos do Grupo Barreiras constituído por areias quartzosas com intercalações de argilas arenosas e siltosas, sobrepostas aos folhelhos da Formação Coqueiro Seco.

8) O aquífero é livre mas sendo localmente confinado por lentes argilosas, com movimentação relativamente alta das águas com condutividades hidráulicas de 10^{-1} a 10^{-3} cm/s. Os gradientes hidráulicos variaram de 0.0079 a 0.0276 m/m. Existem indicações de que anisotropia da condutividade hidráulica pode ser importante.

TENDO EM VISTA O EXPOSTO ACIMA RECOMENDA-SE QUE:

- Sejam feitos esforços para incluir este tipo de avaliação na legislação ambiental brasileira como instrumento para a avaliação e remediação de locais contaminados;

- Se reavalie os atuais padrões de qualidade de água usados no Brasil, no que se refere áqueles cujo objetivo principal é a proteção da saúde humana;

- Que os órgãos ambientais brasileiros implementem um programa de auditoria de qualidade em seus laboratórios e nos privados; inclusive com a definição de objetivos de qualidade a serem atingidos para que atuem no mercado;

- Que se faça uma avaliação do padrão de consumo de água pelos brasileiros, para que as avaliações de risco de ingestão se tornem mais adequadas à nossa situação;

**ANEXO A - METODOLOGIA DE
AVALIAÇÃO DE RISCO
AMBIENTAL**

METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

1. - COLETA DE DADOS E SUA AVALIAÇÃO

Nesta etapa o problema é caracterizado. Os dados a serem coletados envolvem:

- IDENTIDADE DOS CONTAMINANTES ENVOLVIDOS
- AS CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NAS FONTES E NOS MEIOS DE INTERESSE (Água, Ar, etc)
- CARACTERÍSTICAS DAS FONTES, PRINCIPALMENTE AS RELATIVAS ÀS EMISSÕES
- CARACTERÍSTICAS DO MEIO QUE PODEM AFETAR:
FORMA
TRANSPORTE
E SUA PERSISTÊNCIA

(USEPA-OERD,1989)

O trabalho passa por duas fases (USEPA-HWERL,1985), Etapa I e Etapa II.

A Etapa I (preliminar) é relativa aos dados que foram obtidos na fase de definição do problema. Nesta etapa não são feitas coletas de amostras e análises, sendo basicamente uma sistematização dos dados existentes. Esta revisão fornecerá elementos para o desenvolvimento da Etapa II.

A sistematização da Etapa I deve ser feita com os seguintes objetivos:

- Determinar as características básicas do local.
(tamanho, histórico de utilização, possíveis contaminantes e forma física)
- Identificar de forma preliminar as vias de exposição, os pontos de exposição e as populações potencialmente expostas.
- Ajudar a identificar as necessidades de dados adicionais.

Nesta fase as fontes de informação são:

- Relatórios existentes.
- Depoimentos.
- Inspeções.
- Fotografias.
- Mapas.
- Artigos de jornais.
- Bibliografia.

Com base nessas informações estabelece-se um modelo conceitual de contaminação, à partir do qual são definidas as necessidades de mais dados. Os elementos desse modelo são mostrados na figura 1 abaixo:

FIGURA 1 ELEMENTOS DO MODELO DE AVALIAÇÃO (USEPA/OERD,1989)

Com o modelo definido, a Etapa II será planejada tendo por base esse modelo. Assim, para verificar a hipótese **se fonte existe?**, deve-se estabelecer os valores naturais para os compostos de interesse, que por sua vez deverão ser analisados nos meios onde haja possibilidade de serem encontrados. Por exemplo, se o problema se refere à infiltração de efluentes, o ar não é uma via importante, assim não deve ser avaliado.

USEPA-OERD (1989) comenta que, para comprovação de que está havendo alteração no meio, a diferença entre o valor onde não haja influência da fonte (valor de fundo) e o valor onde a fonte tenha influencia deve ser diferente de zero com 95% de certeza, ou seja devem ser coletadas tantas amostras quanto necessárias para a comprovação da hipótese acima. Esta comprovação deve ser feita com a utilização de métodos estatísticos de testes de hipóteses. (ver ABNT,1987). No Brasil o maior problema é que em geral estes estudos são pagos pela iniciativa privada que sempre está interessada em desembolsar o menos possível, o que significa sempre que o número de amostras será sempre inferior ao necessário.

Na Etapa II, também deverão ser coletados dados sobre o meio físico adequados para que se modele as concentrações possíveis de serem encontradas nos pontos de exposição.

Uma vez coletadas as amostras, e executadas as análises adequadas, a USEPA-OERD (1989) recomenda que se faça uma avaliação cuidadosa dos valores obtidos, pois todas as considerações posteriores serão feitas com base nesses dados. (para maiores detalhes consultar item 3 deste anexo)

Uma vez validados os dados, a avaliação de risco ambiental será feita para os compostos que (USEPA-OERD,1989):

- **Tenham sido identificados em pelo menos uma amostra de um meio;**
- **Tenham sido detectados em níveis significativamente mais elevados que nos brancos;**
- **Tenham sido detectados em níveis estatisticamente mais elevados que os valores naturais;**
- **Sejam produtos de transformação de compostos presentes;**
- **Sejam compostos não detectados mas para os quais os valores mínimos de detecção sejam importantes para avaliação de risco.**

De forma geral, os compostos de interesse são aqueles:

- **Que apresentam toxicidade, capacidade de bioacumulação, carcinogenicidade ou teratogenicidade quando em teores baixos,**
- **Que não são elementos essenciais ao homem ou,**
- **Estão presentes em concentrações bem superiores aos valores encontrados naturalmente.**

Em algumas situações quando o número de compostos, determinados inicialmente é muito grande, uma análise mais detalhada pode ser feita para diminuir esse número.

2. - AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

Na metodologia de avaliação da exposição, de acordo com USEPA-OERD (1989) serão utilizadas as seguintes definições:

Dose absorvida: a quantidade de substância que é efetivamente absorvida através das fronteiras de troca (pulmões, pele, sistema gastrointestinal). É calculada em função da ingestão e de um fator de eficiência de absorção. É expressa em termos de mg de substância absorvida por quilo de peso corpóreo por dia.

Dose administrada: é a massa de substância dada ao organismo e em contato com a fronteira de troca. P ex. massa inalada.

Dose Diária Crônica: exposição, expressa em termos de massa de uma substância em contato com o indivíduo, por unidade de peso, por período unitário de tempo, que dura mais de 7 anos.

Taxa de contato: quantidade de meio (solo, ar, água) contactadas na unidade de tempo ou por evento (por exemplo, litros de água ingeridos por dia).

Exposição: contato de um organismo (seres humanos no caso de riscos à saúde) com um agente químico ou físico. A magnitude da exposição é determinada pela medida ou estimativa da quantidade do agente disponível na fronteira de troca (isto é pulmões, pele, estômago) durante um tempo definido.

Avaliação de exposição: a determinação ou estimativa (qualitativa ou quantitativamente) da magnitude, frequência, duração e via de exposição.

Evento de exposição: um incidente de contato com o agente físico ou químico. O evento pode ser definido em termos de dia, horas ou por incidente, por exemplo a ingestão de uma única refeição.

Via de exposição: é o caminho que o agente físico/químico percorre da fonte até o organismo exposto. Uma via de exposição descreve o mecanismo singular pelo qual um indivíduo ou população são expostos aos agentes originários da fonte. Cada via inclui uma fonte, um ponto de exposição e um caminho.

Ponto de exposição: a localização do ponto de contato entre o organismo e o agente.

Forma de exposição: a forma como o agente entra em contato com o organismo, por exemplo por ingestão, inalação ou contato na pele.

Dose diária subcrônica: exposição avaliada por uma dose administrada por períodos que vão de 2 semanas até 7 anos.

USEPA recomenda que a avaliação de exposição seja feita em três etapas, como mostra a figura 2 abaixo:

FIGURA 2 PROCESSO DE AVALIAÇÃO DE EXPOSIÇÃO (USEPA/OERD,1989)

2.1 - CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE DE CONTAMINAÇÃO.

Nesta etapa deve ser caracterizado tanto o ambiente físico como a população exposta ao problema. A caracterização do meio físico envolve: clima, geologia, hidrogeologia, vegetação e águas superficiais, principalmente. Quanto à população exposta, esta deve ser caracterizada tanto no que diz respeito à situação atual como futura. As características importantes são: localização, número, perfil e presença de populações mais sensíveis (crianças e idosos).

Também devem ser caracterizadas atividades relevantes ao estudo, por exemplo, se a pesca é uma fonte importante de alimentação, ou se o local contaminado tem a possibilidade de ser utilizado por crianças, o que as colocaria em contato direto com os poluentes.

2.2. - IDENTIFICAÇÃO DOS CAMINHOS DE EXPOSIÇÃO.

Conforme a fonte e os tipos de poluentes envolvidos, o caminho que os mesmos percorrerão até atingir a população será diferente como mostrado na figura 3 a seguir.

FIGURA 3 ILUSTRAÇÃO DOS CAMINHOS DA CONTAMINAÇÃO. (USEPA-OERD, 1989)

Nesta etapa, identifica-se de forma qualitativa os elementos mostrados na figura 3, ou seja como os elementos são liberados da fonte, quais os contaminantes, quais os mecanismos de transporte principais, que tipo de reações podem ocorrer (biodegradação, adsorção, volatilização, degradação química, etc), se o poluente é refratário à decomposição, se é pouco ou muito móvel naquele meio (um composto com um coeficiente de partição octanol-água grande é pouco móvel na água subterrânea), os meios de exposição (água, ar, solo), bem como os pontos onde a população exposta entra em contato. Finalmente, para cada caminho se identifica a forma de exposição (ingestão, inalação, etc). Este tipo de análise, é na verdade um aperfeiçoamento do modelo conceitual mostrado na figura 1, pois nesta fase já foram feitas as amostragens e análises definidas na etapa de coleta de dados.

2.3. - QUANTIFICAÇÃO DA EXPOSIÇÃO.

Nesta fase se quantifica a magnitude, a frequência e a duração de exposição para cada via. Esta avaliação é feita em duas etapas, na primeira se estima a concentração do poluente no ponto de exposição. Esta avaliação pode ser feita por medida direta, ou obtida com o auxílio de modelos matemáticos. Para se estimar a concentração no futuro, a única possibilidade é a modelagem matemática.

Uma vez determinadas as concentrações do poluente, as doses recebidas relativas à cada meio são calculadas.

Este cálculo, apesar de específico para cada meio e para cada forma de exposição, é descrito em USEPA-OERD (1989) na sua forma genérica a qual é mostrada a seguir.

QUADRO 1 CÁLCULO DA DOSE RECEBIDA (FORMA GENÉRICA)

$$I = \frac{C \cdot CR \cdot EFD}{BW \cdot AT} \cdot 1$$

onde:

I = dose recebida (mg/kg peso-dia)

variável relacionada ao poluente.

C = concentração média do poluente durante a exposição (mg/l ou equivalente)

variáveis que descrevem a população exposta.

CR = taxa de exposição; a quantidade de meio contaminado ingerido, inalado ou contatado (p.ex litros/dia de água)

EFD = frequência e duração da exposição; durante quanto tempo e quão frequentemente a exposição ocorre. Composto por dois termos

EF e ED.

EF = frequência de exposição (dias/ano)

ED = duração da exposição (anos)

BW = peso corpóreo; o peso médio ao longo do período de exposição (kg)

variável relativa a avaliação.

AT = tempo: período médio no qual a exposição é feita

Nesta formulação um conceito muito importante estabelecido em USEPA-OERD (1989) é o de "Exposição Máxima Razoável", que é a maior exposição ou dose que é esperada, dentro de condições razoáveis, no momento ou no futuro de ocorrer no local. Burmaster & Lehr (1991) comentam que tal definição além de ser muito pouco definida, pode levar a se adotar cenários extremamente irrealistas. Os mesmos autores comentam que a USEPA introduziu melhores definições neste critério. Segundo estes, a recomendação seria utilizar a máxima exposição, que corresponde ao percentil de 95% da distribuição de probabilidade de ocorrência dessa variável. Por outro lado, Burmaster & Lehr (1991) mostram que se adotando este critério para cálculo da dose ingerida e considerando as variáveis utilizadas na expressão do QUADRO 1, a probabilidade de ocorrência do risco (ou percentil) passa para 99,987. O resultado é ainda muito conservativo, pois significa que será adotada uma dose com 99,99 % de probabilidade do risco real ser menor. Como forma de solucionar este problema o autor sugere o uso de distribuições de probabilidade para cada variável, que processadas com a utilização de técnicas de simulação, como a de Monte Carlo, produzirão resultados mais realistas. O uso dessa técnica está discutido no corpo do trabalho.

3. - AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA

Conforme USEPA-OERD (1989), o objetivo da avaliação toxicológica é:

"avaliar, com base em dados disponíveis, as evidências sobre o potencial de um composto causar efeitos adversos na saúde das pessoas expostas e fornecer, quando possível, uma estimativa da relação existente entre o nível de exposição e a possibilidade de aumento de doenças".

Para isto o estudo deve seguir os passos mostrados na figura 4 a seguir.

PASSO 1

ENCONTRAR INFORMAÇÃO
TOXICOLÓGICA PARA AS
SUBSTÂNCIAS PRESENTES

PASSO 2

IDENTIFICAR OS PERÍODOS
DE EXPOSIÇÃO PARA OS
DADOS TOXICOLÓGICOS

PASSO 3

DETERMINAR VALORES
TOXICOLÓGICOS PARA
SUBSTÂNCIAS NÃO
CARCINOGENICAS

PASSO 4

DETERMINAR VALORES
TOXICOLÓGICOS PARA
SUBSTÂNCIAS
CARCINOGENICAS

PASSO 5

SUMARIZAR A
INFORMAÇÃO
TOXICOLÓGICA

FIGURA 4 ETAPAS PARA A AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA (USEPA-OERD,1989)

Os dados toxicológicos utilizados provém, na sua maior parte, da extrapolação de ensaios com animais, pois são raros os estudos epidemiológicos feito com seres humanos. Isto já é um fator de incerteza, neste tipo de avaliação, pois se supõe que o organismo humano tenha respostas semelhantes as observadas em animais. Desta forma, a própria referência, USEPA-OERD (1989) nota que informações complementares devem ser usadas, como por exemplo, deve-se comparar o metabolismo do animal testado com o humano, de forma a verificar se há diferenças significativas, que poderiam aumentar ou diminuir a toxicidade daquele composto.

Por exemplo, para se extrapolar dados de inalação de animais para humanos, deve-se comparar os parâmetros de ventilação e área de troca nos pulmões.

Para avaliação da toxicidade de compostos não carcinogênicos, USEPA-OERD (1989) usa o conceito de **RfD** (Dose de Referência Crônica). Este é o valor da dose, que, com base nos estudos disponíveis, a agência considera que pode ser ingerida pela população, durante toda a vida sem causar nenhum problema, inclusive populações mais sensíveis, como crianças e idosos. Este valor se baseia ou em estudos epidemiológicos ou de extrapolações de estudos com animais.

Dos estudos, é obtido o valor definido como **NOAEL** (No Observed Adverse Effect Level) que é o maior valor para o qual não se observou efeito na população testada. Para converter NOAEL em RfD são feitas correções levando em conta populações sensíveis, a extrapolação de animais para seres humanos, o uso de dados de ensaios subcrônicos em vez de crônicos, e quando se usam valores de dose mínima que apresentou efeito (LOAEL) em vez de NOAEL.

Finalmente, pode ser utilizado um fator de 1 a 10 para refletir incertezas adicionais.

Para compostos carcinogênicos, o conceito é de que não existem doses para a qual a probabilidade de se contrair câncer seja zero. Neste caso, o que se adota é o conceito probabilístico de risco. Relacionando-se a dose com a probabilidade de aparecer um caso adicional de câncer em pessoas expostas durante a vida toda àquela concentração. USEPA (1984) mostra que este procedimento apresenta grandes incertezas. Estas incertezas levaram a agência a estabelecer uma metodologia para estas avaliações.

Essa metodologia considera três pontos básicos, um é a já citada não existência de concentrações de risco zero, o segundo ponto é que existe controvérsia sobre a carcinogenicidade, existindo compostos com carcinogenicidade comprovada em seres humanos e outros suspeitos sómente, e que isto deve ser levado em conta. O quadro 2 abaixo mostra esta classificação.

QUADRO 2 CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS CARCINOGÊNICAS.
(USEPA-OERD.1989)

GRUPO	DESCRIÇÃO
A	CARCINOGÊNICO AO HOMEM
B1 ou B2	PROVÁVEL CARCINOGÊNICO B1- dados com seres humanos limitados. B2- carcinogênico para animais mas os dados para seres humanos inadequados ou sem evidência.
C	POSSÍVEL CARCINOGÊNICO
D	NÃO CLASSIFICÁVEL COMO CARCINOGÊNICO AO HOMEM
E	NÃO CARCINOGÊNICO

O terceiro ponto é que à partir de estudos toxicológicos são estabelecidas curvas que relacionam dose administrada com o número relativo de casos de tumores. Essas curvas são ajustadas por modelos matemáticos de forma que se possa extrapolar os resultados para pequenas doses. Por se tratar de um ajuste a dados experimentais existe um intervalo de confiança associado, assim o que se usa em geral é o limite superior de 95%, ou seja só há 5% de probabilidade do valor ser superior ao estimado. Desta forma, o que se tem é uma curva **dose*probabilidade de ocorrência de câncer**, assim para cada probabilidade existe uma dose específica.

Na avaliação de risco se utiliza a relação risco/dose que é denominada "inclinação da curva" sua unidade é $(\text{mg/kg-dia})^{-1}$. Esta inclinação será denominada Fator de Carcinogenicidade (SF). A relação da entre a dose avaliada no ponto de exposição e a inclinação da curva(SF), é o risco dessa dose causar câncer. A USEPA tem disponíveis estes coeficientes através do IRIS (Integrated Risk Information System). Os coeficientes deste banco de dados são baseados principalmente, na dose absorvida e não na dose administrada, portanto uma correção deve ser feita nos coeficientes desse banco de dados para que se compare com o resultado da avaliação de exposição, que é a dose administrada.

4. - CARACTERIZAÇÃO DO RISCO

A caracterização do risco é a integração dos dados de exposição, com as informações toxicológicas de forma que se possa avaliar quantitativamente a necessidade de iniciar ou não uma ação remediativa em locais contaminados. Esta metodologia foi desenvolvida para o uso em locais considerados prioritários no programa da USEPA (NPL) (Cushman & Ball, 1993), mas há uma tendência a tornar seu uso mais amplo, a começar pelo seu uso em situações que envolvam vazamentos de postos de gasolina.

A caracterização do risco para substâncias não carcinogênicas, conforme recomendado por USEPA-OERD (1989) é feito pelo **Quociente de Periculosidade para Substâncias Não Carcinogênicas**. Este quociente é a relação entre a exposição e a dose de referência.

Quanto maior que a unidade, maior o risco associado, e o indivíduo estará exposto a proporcionalmente a doses maiores que as aceitáveis. Com isto se pode comparar substâncias e estabelecer prioridades de controle. Esse quociente deve ser calculado para cada composto, para cada via de exposição (ingestão, inalação, dérmica, etc.) e para cada tempo de exposição (crônico, subcrônico, etc). Embora USEPA-OERD (1989) comente que pode não haver uma somatória linear de efeitos, que não em vias semelhantes, ou seja não seria correto se somar, mesmo que na forma de índices, substâncias com ação tóxica no fígado, com outras com ação no sistema nervoso central. Isto, segundo a citação poderia superestimar o potencial de risco.

Uma forma de resolver esse problema, seria a segregação dos índices por efeito e mecanismo de atuação, o que necessitaria o auxílio de toxicólogos. Por outro lado, se há a predominância de uma ou duas substâncias no risco, este procedimento se torna desnecessário, no entendimento da agência.

Para cada via de exposição é calculado o **Índice de Periculosidade para Substâncias Não Cancerígenas**.

ÍNDICE DE PERICULOSIDADE
$HI = I_1/RfD_1 + I_2/RfD_2 + I_3/RfD_3 + + I_i/RfD_i$
<p>onde:</p> <p>HI = índice de periculosidade para cada via de exposição. I_i = nível de exposição (ou ingestão) do composto i pela exposição j. RfD_i = dose de referência para o composto i</p> <p>OBS: I_i e RfD_i são expressos para o mesmo tempo de exposição.</p>

Quando uma mesma população está exposta a várias vias de contaminação, a caracterização deve ser feita de forma a considerar o conjunto de exposições, para isto USEPA-ORD (1989) preconiza o uso do **Índice de Periculosidade Total**, que na verdade é a somatória dos índices de cada via. Novamente deve ser ressaltado que deve ser feito um para efeitos crônicos, outro para subcrônicos e agudos. O cálculo é mostrado a seguir.

ÍNDICE DE PERICULOSIDADE TOTAL
$THI = HI_1 + HI_2 + + HI_j$
<p>onde:</p> <p>THI = índice de periculosidade total. HI_j = índice de periculosidade para a via de exposição j.</p> <p>OBS: THI deve ser calculado para cada tempo de exposição.</p>

Ao se estabelecer este quociente fica possível comparar, para um tempo de exposição (crônica, aguda ou subcrônica), de forma global os riscos de diferentes compostos e diferentes vias de exposição, sendo que é possível comparar quais os compostos que apresentam maior contribuição ao risco, bem como qual a via de exposição mais crítica. No caso do THI ser maior que a unidade uma ação de controle deverá ser considerada.

Uma outra utilização dessa metodologia é mostrada por Bernardes et al(1993) que a utilizou para avaliar se um determinado uso de resíduo apresentava ou não condições de risco inaceitáveis.

Para compostos cancerígenos, a metodologia é similar, mas como, conceitualmente, não há concentrações de cancerígenos sem risco (risco zero), o que foi estabelecido foram níveis de risco considerados aceitáveis. Este risco é expresso na forma de frequência de ocorrência de um caso adicional de câncer em um grupo populacional, devido a exposição nas concentrações de exposição. Este cálculo é feito com base da ingestão esperada e da inclinação da curva dose*risco, como mostrado a seguir.

AVALIAÇÃO DE RISCO DE CÂNCER DOSES BAIXAS	
$TRS = I * SF$	
onde:	
TRS	= probabilidade de uma pessoa adquirir câncer.
I	= ingestão diária média durante 70 anos (mg/kg-dia)
SF	= fator de carcinogenicidade (mg/kg-dia) ⁻¹ .

OBS:Doses Baixas-para riscos inferiores a 0,01.

Da mesma forma que para não carcinogênicos, os riscos individuais são somados. Como no caso anterior, também se está supondo que os efeitos não são sinérgicos ou antagonísticos. Além disso, USEPA-OERD (1989) comenta que como as inclinações da curva representam o percentil 95%, a soma de diferentes riscos pode levar à uma superestimativa do risco, este problema é menor quando uma ou duas substâncias são as responsáveis pela maior parte do problema. Outro ponto é, que são considerados igualmente substâncias com diferentes graus de certeza quanto à sua carcinogenicidade.

Finalmente, para se avaliar o risco global de exposição à substâncias carcinogênicas se somam os riscos de cada via de exposição, de forma semelhante a que se fez para as não carcinogênicas.

**ANEXO B MONITORAMENTO DE
ÁGUAS SUBTERRANEAS -
CONSIDERAÇÕES**

MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUBTERRANEAS - CONSIDERAÇÕES.

1. - POÇOS DE MONITORAMENTO

Em qualquer estudo de contaminação a forma básica de se obter informações do aquífero, sejam hidráulicas ou químicas é através de perfurações. Dadas as características do meio, a forma de se executar tais perfurações pode se traduzir em obtenção de informações incorretas, com as óbvias consequências nos estudos posteriores. A seguir, serão discutidos os principais pontos de introdução de erro na obtenção de informações à partir de perfurações ou poços. De acordo com Nielsen (1991) os principais problemas na execução de poços de monitoramento são os seguintes:

- Uso de material do tubo e filtro não compatíveis com o ambiente hidrogeológico, os contaminantes presentes ou as necessidades do programa de amostragem, resultando na contaminação da amostra ou falha do poço;
- Uso de filtros não adequados (por exemplo usar tubo furado com broca) ou com diâmetro inadequado, permitindo que material da formação entre no poço produzindo amostras turvas;
- Comprimento inadequado da secção filtrante, de forma a que as medições de nível de água não sejam precisas, ou ainda que haja tal diluição que impossibilite uma adequada caracterização do aquífero;
- Seleção ou colocação inadequada do material do pré -filtro dando origem à entrada de material no poço, entupimento, alteração da qualidade da água ou colapso do poço;
- Colocação inadequada do material de preenchimento do espaço anular resultando na alteração da qualidade da amostra, entupimento do filtro, ou contaminação cruzada devido à selagem deficiente;
- Proteção sanitária deficiente possibilitando a entrada de água de superfície, alteração da qualidade da água ou até mesmo perda do poço.

Sobre os materiais mais adequados para a construção de poços Hewitt (1992) realizou experimentos que mostram que as concentrações de metais pesados podem ser alteradas quando se usa aço inox para revestimento, recomendando o uso ou de PVC ou Teflon. Nielsen (1991) comenta que exceto quando alguns solventes (metil etil cetona, tetrahydrofurano, metil isobutil cetona e ciclohexanona) estão presentes em concentrações da ordem de porcentagem ou partes por mil, há possibilidade de haver dissolução de materiais do PVC. O mesmo autor mostra que apesar de poder haver adsorção de compostos orgânicos no PVC, a purga do poço com a coleta sendo feita no mesmo dia contorna estes problemas, que também ocorrem com o teflon.

Por estas razões Nielsen(op.cit.) recomenda que para a maior parte dos caso o PVC é adequado. Barcelona & Heinrich (1986) não encontraram evidências de diferenças de resultados em função do uso de PVC, Teflon ou aço inox.

Um dos pontos que deve ser destacado é o comprimento do filtro, pois de acordo com Cetesb(1988) havia uma recomendação para que se executassem poços com filtros totalmente penetrantes, ou seja cobrindo toda a região saturada.

FIGURA 1 MISTURA VERTICAL EM POÇOS COM FILTROS LONGOS (Foster,1989)

Em zonas de recarga ou descarga, como da figura 1 onde as linhas de fluxo são curvas, a mistura ocorre, possibilitando inclusive um espalhamento da pluma, pois como se vê, no caso do poço A, se a pluma for superficial, com o poço haverá possibilidade da contaminação atingir partes inferiores.

Em zonas de recarga ou descarga outro problema é a medida da altura piezométrica, pois se forem utilizados filtros longos a medida será a média da secção, enquanto que se forem utilizados filtros curtos, a medida dependerá da profundidade onde os filtros foram colocados. Na figura 1, o poço A, se o filtro for colocado onde passa a linha equipotencial mais elevada, a leitura será maior do que seria se a colocação fosse na menor, disto se conclui que em áreas de recarga, para avaliação da linha freática os filtros devem ser curtos e logo abaixo da superfície.

2. - COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRANEAS

Na avaliação de problemas de contaminação de águas subterrâneas um ponto ao qual, pelo menos no Brasil, tem se dedicado pouca atenção é no que diz respeito à amostragem e a análise. Não existem dados, pois a maioria das campanhas de amostragem e laboratórios não possuem procedimentos organizados de controle de qualidade, assim não se tem idéia de qual é o erro existente, ou seja em quanto os resultados obtidos representam a qualidade da água subterrânea. Amostra representativa segundo Nielsen (1991b) é:

Aquela coletada com um mínimo de perturbação, e erro, que satisfaz balanços de carga e massa, bem como permite a determinação de compostos orgânicos a níveis de 10 µg/l com até 20% de desvio padrão.

USEPA-OSW (1986) nota que os principais problemas observados na prática da coleta de amostras representativas de águas subterrâneas são:

PROBLEMAS NA COLETA DE AMOSTRAS EM POÇOS

- Não são preparados planos de amostragem pelos responsáveis pela amostragem;
- Quando são preparados, é comum serem incompletos;
- O pessoal de campo não segue o estabelecido no plano;
- Não se purga o poço de forma adequada, tanto em volume como na forma de fazê-lo;
- O equipamento de amostragem contamina a amostra;
- A técnica de amostragem altera a qualidade da amostra, isto é muito comum em amostragem de orgânicos voláteis;
- Não são utilizados brancos de campo, feitas adições padrão ou usados padrões com os quais se possa avaliar alterações na qualidade da amostra após a coleta;
- Pessoal de amostragem não descontamina adequadamente o material de amostragem;
- O pessoal de amostragem deixa o material de coleta entrar em contato com a terra, contaminando-os;
- O pessoal de amostragem não documenta adequadamente as atividades de campo, por exemplo não indicando como foi feita a purga do poço;
- O pessoal de amostragem não segue os procedimentos corretos de entrega da amostra no laboratório (tempo de envio, frascos incorretos e embalagem inadequada);
- Anomalias ou problemas ocorridos em campo não são registrados;
- Protocolos de controle de qualidade de amostragem e/ou laboratório são inadequados;

Destas, Nielsen (1991b) comenta que uma das principais fontes de erro em amostragem é a purga incorreta de poços. Barcelona & Heifrich (1986) encontraram diferenças de até 113 vezes nos teores de ferro solúvel (fração dissolvida) devido a não purga, embora para compostos voláteis, as diferenças tenham sido menores. Cetesb (1988) recomenda que sejam removidos de 2 a 3 volumes de poço, embora, seja comum no Brasil tal prática não ser seguida. Nielsen (1991a) comenta outros critérios para purgar poços de monitoramento, a saber: a) purgar o poço até que haja estabilização de um parametro medido em campo, p.ex. condutividade específica, ou b) avaliar o volume a ser removido com base na hidráulica do poço. De forma geral os órgãos ambientais optam pela retirada de um volume definido de água, de 3 a 5 volumes.(Nielsen,1991b). Para poços pouco produtivos, Nielsen (1991b) recomenda que o mesmo seja esvaziado e a coleta feita no dia seguinte, embora Nielsen (1991a) cite estudos mostrando que coletas feitas de 2h até 48h após o encerramento do bombeamento não apresentaram diferenças significativas, indicando que tempos menores que 24h podem ser utilizados.

Um outro ponto a ser destacado é que apesar de recomendado em Cetesb (1988) não é prática usual no Brasil, a descontaminação em campo, entre pontos do material utilizado na coleta (canecas e cordas, principalmente). Este ponto pode ser uma fonte maior de erro que o uso de diferentes equipamentos ou métodos para coleta de amostras, como comenta Nielsen (1991a). USEPA-OSW (1986a) recomenda expressamente somente o uso de canecas e bombas de deslocamento positivo para a amostragem, e que devem ser de Teflon® ou aço inox. Cetesb (1988) segue essa posição.

Por outro lado, Knobel & Mann (1993) fizeram um estudo no qual mostra que não houve diferenças significativas nos teores de orgânicos voláteis (tetracloroeto de carbono, 1,1,1- tricloroetano, tricloroetileno e cloroformio) usando bombas de deslocamento positivo ou bombas centrífugas submersas para coleta. Segundo estes autores, as incertezas devidas às metodologias analíticas tem um maior efeito nas variações observadas que a forma de coleta da amostra. A coleta de amostras para metais pesados em poços desenvolvidos de forma incorreta, ou seja com altos teores de turbidez, sem que as amostras sejam filtradas leva a erros significativos, Puls & Powell(1992) mostram que em poços com turbidez da ordem e 100 NTU, os resultados de metais podem variar até 5 vezes, o que não ocorre quando o poço apresenta turbidez menor que 5 NTU. Puls & Powell(1992) comentam que a amostragem deve ser executada de forma não introduzir turbulência excessiva no poço. Também comenta que a filtração das amostras, apesar de ser obrigatória quando a turbidez é excessiva, deve ser evitada. Isto é possível quando o poço apresenta turbidez abaixo de 5 NTU.

Na amostragem de orgânicos Nielsen (1991a) não recomenda que seja feita a pré-filtração da amostras de forma alguma, pois a filtração faz com que os orgânicos se volatilizem.

No Brasil, não se tem dados mais sistemáticos sobre o problemas devidos à metodologias incorretas de coleta de amostras de águas subterrâneas, mas Bernardes (1992) mostrou dados de amostragens feitas onde fica claro que tais problemas são maiores do que se imagina. Como mostra a tabela 1 a seguir:

TABELA 1 PROBLEMAS EM COLETA DE AMOSTRAS (resultados em mg/l exceto condutividade em μ S e pH)				
PARÂMETRO	ESTUDO 1		ESTUDO 2	
	AMOSTRA A	AMOSTRA B	AMOSTRA C	AMOSTRA D
ALUMÍNIO	54	334	0,74	26,52
CONDUTIVIDADE	41.700	41,4	12.287	18,91
pH	0,76	5,04	NR	NR
SULFATOS	32.728	5,0	NR	NR
CLORETOS	1192	1,9	63,90	3,11%

Fonte: Bernardes,1992

Da tabela é possível identificar 3 problemas, o primeiro é que a amostra 1 do estudo 1, foi preservada com ácido sulfúrico antes de se medir o pH, isto é claro pois seria quase impossível encontrar água subterrânea com pH=0,76. O alto teor de sulfatos confirma isto. Por outro lado, tanto a amostra 1 como a 2 vieram de poços com teores altos de turbidez e não foram préfiltradas, o alto teor de alumínio (metal abundante nas argilas e muito pouco solúvel) mostra isto. No estudo 2, também o alto teor de alumínio poderia indicar o mesmo problema, mas o problema aqui diz respeito mais à análise do que propriamente à coleta, na amostra 1, a condutividade está altíssima embora o teor de cloretos esteja baixo, o que mostra um inconsistência, na amostra 2 ocorre o contrário. Quanto ao problema de contaminação da amostra durante a coleta, a tabela 2 abaixo mostra dados de uma coleta onde foi feito esse controle. Esta coleta foi feita pela CETESB e mostrada em Bernardes (1989)

TABELA 2 CONTAMINAÇÃO EM AMOSTRAGEM DE HEXACLORO BENZENO	
AMOSTRA	RESULTADO ($\mu\text{g/l}$)
1	0,048
2	0,570
3	3,200
4	4,400
5	13,00
6	1,100
7	0,040
8	ND
Branco	0,070
Lavagem amostrador	0,360

Fonte: Bernardes, 1989

Da tabela 2, embora não se tratando de resultado de um trabalho sistemático, fica claro que o teor encontrado no amostrador foi maior que os resultados das amostras 1, 7 e 8, ou seja, estes resultados podem não indicar qualquer contaminação no lençol mas simplesmente da amostra. Em relação ao branco, o mesmo se pode dizer quanto à amostra 1 e 7.

É importante notar que importantes decisões muitas vezes são tomadas com base em dados como os apresentados acima, ou seja é fundamental que sejam seguidas as recomendações de limpeza estabelecidas em CETESB(1988).

3. - QUALIDADE DAS ANÁLISES

Como comentado por Knobel & Mann(1993), a qualidade da análise pode ter influências significativas nos resultados obtidos. Em uma avaliação de risco ambiental, ou mesmo para avaliar atendimento a legislação é fundamental que seja feita uma análise da validade dos dados obtidos.

As figuras 2A e 2B a seguir mostram o procedimento recomendado por USEPA-OERD (1989) para essa avaliação.

LEGENDA

LR-LIMITE DE REPORTE-menor valor estatisticamente significativo obtido pelo metodo. E maior que L.D.

(*)-sao notas de explicacao que os laudos americanos devem ter, relativos a diluicao e limites de reporte, principalmente.

FIGURA 2A - VALIDAÇÃO DE DADOS ANALÍTICOS (USEPA-OERD,1989)

FIGURA 2B- VALIDACÃO DE DADOS ANALÍTICOS-continuação
(USEPA-OERD, 1989)

Nas figuras 2A e 2B existem dois pontos que merecem ser comentados, um se refere à códigos outro aos TICs (Tentatively Identified Components). USEPA-OERD (1989) comenta que os códigos são notas definidas pela EPA, relativos às condições de análise, por exemplo o código J significa que o composto foi identificado, mas que sua concentração tem uma certeza estatística menor que a usual. TIC são picos que aparecem no cromatograma, mas não fazem parte da lista padrão de análise do método, mas foram identificados pela biblioteca do espectrômetro de massa. Estes compostos, segundo a mesma fonte, ainda assim apresentam incertezas quanto à identidade, necessitando uma análise mais específica. Posto isto, fica claro que uma validação como proposta acima é muito difícil de ser utilizada no Brasil, pois existem poucos laboratórios que analisam amostras ambientais, e mesmo estes, em sua maioria, não possuem procedimentos de controle de qualidade definidos. Os órgãos ambientais não tem programas de auditoria dos laboratórios privados ou mesmo entre si. Isto significa que não se tem a mínima idéia da precisão e reprodutibilidade dos laudos fornecidos, e, na maioria das vezes, nem do limite de detecção do método utilizado, isto quando se trata de compostos inorgânicos, quanto aos orgânicos, com exceção dos pesticidas e herbicidas, os demais praticamente não são feitos de forma rotineira nos laboratórios nacionais.

Mesmo os programas de coleta não possuem protocolos de controle de qualidade onde se possa avaliar a qualidade do laboratório ou contaminações que ocorram durante a amostragem.

Uma das poucas informações disponíveis sobre limites de detecção dos métodos utilizados no Brasil está em Cetesb (1989), a qual usa como base a metodologia estabelecida por AWWA/APHA/WEF (1989).

Na tabela 3 a seguir são mostrados os limites de detecção de método da CETESB em comparação a métodos utilizados nos EUA para análise de compostos orgânicos, bem como os padrões da resolução CONAMA 20/86 (Conama, 1986) para estes mesmos compostos. Uma diferença importante é que tais limites não são o que USEPA/OERD (1989) define como Limite de Quantificação ou **Limite de Reporte**, que é a "**concentração mínima que pode ser detectada de forma rotineira por um laboratório**". Esta concentração, é tipicamente aquela que produz um sinal 10σ acima do branco (Wagner & Yogi, 1992), enquanto que, limite de detecção é aquela concentração que produz um sinal 2σ acima do branco (Wagner & Yogi, 1992).

Este valor apresenta uma confiabilidade de 90%, enquanto que o Limite de Reporte tem uma confiabilidade maior que 99%. O Limite de Detecção é um valor

físico enquanto que o Limite de Reporte é um valor estatístico definido pela qualidade do trabalho do laboratório como um todo (Berthouex & Gan, 1993).

Em geral, o limite de reporte na matriz água subterrânea é 10 vezes o limite do método. Para resíduos com alta concentração este limite de quantificação chega a 1.250 vezes o L.D do método, ou até mais (Wagner & Yogi, 1992).

**TABELA 3 LIMITES DE DETECÇÃO E VALORES LEGAIS DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS. (µg/l)**

COMPOSTO	CONAMA 20/86 (ART. 4º)	CETESB L.DETECÇÃO	USEPA	
			MÉTODO	L.REPORTE
BENZENO	10	0,65	8020	0,20
			8240	5(*)
			524.1	0,1
<u>BENZO(a)PIRENO</u>	0,01	NA	8270	10(*)
			525	0,04
CLOROFÓRMIO	NE	1,6	8010	0,05
			8240	5(*)
			524.1	0,7
1,1DICLOROETENO	0,3	NA	8010	0,13
			8240	5
			524.1	0,2
1,2DICLOROETANO	10	NA	8010	0,03
			8240	5
			524.1	0,2
1,2 DICLOROPROPANO	NE	NA	8010	0,04
			8240	5(*)
			524.1	1,2
PENTACLOROFENOL	10	0,1	8270	50(*)
			515.1	0,076
			8150	0,50
TETRACLOROETENO	10	1	8010	0,03
			8240	5(*)
			524.1	0,3
TRICLOROETENO	30	1,2	8010	0,12
			8240	5(*)
			524.1	0,4

**TABELA 3 LIMITES DE DETECÇÃO E VALORES LEGAIS DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS. (µg/l)- continuação.**

COMPOSTO	CONAMA 20/86 (ART. 4º)	CETESB L.DETECÇÃO	USEPA MÉTODO	L.REPORTE
TETRACLORETO DE CARBONO	3	1,0	8010 8240 524.1	0,12 5 (*) 0,3
1,2,3 TRICLOROPROPANO NE		NA	8010 8240	NE 5
2,4,6 TRICLOROFENOL	10	NA	8270 625	10 (*) 2,7
ALDRIN	0,01	0,003	8080 625	0,004 1,9
CLORDANO	0,04	NA	8080	0,014
CLORETO DE VINILA	NE	NA	8010 8240 524.1	0,18 10 (*) 0,3
DDT	0,002	0,012	8080	0,012
DIELDRIN	0,005	0,006	8080	0,002
ENDRIN	0,004	0,009	8080	0,006
ENDOSULFAN I	0,056	0,006	8080	0,004
ENDOSULFAN II	0,056	0,012	8080	0,014
EPÓXIDO DE HEPTACLORO	0,01	0,006	8080	0,083
HEPTACLORO	0,01	0,003	8080	0,003

**TABELA 3 LIMITES DE DETECÇÃO E VALORES LEGAIS DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS. (µg/l) - continuação**

COMPOSTO	CONAMA 20/86 CETESB		USEPA	
	(ART. 4º)	L.DETECÇÃO	MÉTODO	L.REPORTE
LINDANO	0,03	0,001	8080	0,004
<u>METOXICLORO</u>	0,001	NA	8080	0,176
<u>PCEs</u>	0,001	NA	8080	0,065
<u>TOXAENO</u>	0,01	NA	8080	0,24
<u>DEMETON</u>	0,1	NA	8270	10 (*)
GUTION	0,005	NA	NA	
<u>MALATION</u>	0,1	NA	8270	50 (*)
<u>PARATION</u>	0,04	NA	8270	10 (*)
<u>CARBARIL</u>	0,02	NA	8270	10 (*)
CARBAMATOS FOSFORADOS TOT.	10	0,1	NA	
2,4-D	4	0,03	8150	1,2
2,4,5-TP	10	0,02	8150	0,17
2,4,5-T	2	0,05	8150	0,2

NOTA: 1) Compostos em **negrito** são os de interesse deste trabalho.
2) Os valores se referem ao limite de detecção do método, exceto quando marcado com (*), pois é o limite de detecção na matriz água subterrânea.
3) Os compostos sublinhados são aqueles com padrões inferiores aos LD dos métodos existentes.
LD- limite de detecção, RL- limite de reporte.
NA- não analisado, NE- não especificado.

Da tabela 3 fica claro que, para alguns compostos, os valores estabelecidos pela legislação são menores que os limites de detecção de métodos analíticos em uso no Brasil e nos E.U.A, ou seja, são valores impossíveis de serem detectados, portanto nunca se verificará um curso de água que atenda aos mesmos. Comparando-se os limites de detecção da CETESB, verifica-se que além de, como já dito terem uma confiabilidade menor que o exigido pela USEPA, os valores mínimos são em geral superiores ao dos métodos americanos.

Outro ponto importante, é que nem todos os métodos podem ser utilizados quando se deseja a avaliação de atendimento à legislação, pois seus limites são superiores ao que a lei estabelece.

**ANEXO C ANÁLISES
UTILIZADAS PARA AVALIAR
QUALIDADE DO LABORATÓRIO
CINAL**

PROJ. C. /
 11/03/91

TABELA 4.1

RESULTADOS DO MONITORAMENTO DOS POÇOS DO PCA - AGOSTO/1991 (PARTE 1/3)

POÇO	DATA DA AMOSTRAGEM	LABORATÓRIO	NPC (1)	CLOROFORMO (2)	CCl4 (3)	1,2 DCE (4)	1,2 DCP (5)	PCE (6)	1,2,3 TCP (7)	EPI (8)	METANO (9)	NI (10)	CLORETO (11)
Nº-1A	05/08/91	CINAL	NA(9)	0,271	0,034	0,347	7,111	1,020	1,782	0,242	1,137	5,978	NA
			NA	0,024	NA	0,373	6,965	0,076	1,021	0,399	0,595	2,816	602
			NA	0,177	0,046	0,461	12,437	NA	1,125	0,474	0,434	7,479	NA
			IEA	ND(10)	0,133	NA	0,440	0,400	ND	1,300	NA	NA	500
		IEA	ND	0,130	ND	1,400	5,200	ND	2,300	NA	NA	NA	49
Nº-2A	03/08/91	CINAL	NA	NA	NA	0,343	1,156	NA	0,462	0,134	0,243	1,356	NA
			0,010	0,173	0,012	1,128	6,134	NA	1,713	0,378	0,556	116,659	52,4
			0,069	0,233	0,022	1,252	6,429	NA	2,077	0,454	0,543	115,944	NA
Nº-3	22/08/91	BCA	ND	0,025	ND	0,022	0,023	ND	0,017	NA	NA	NA	360
Nº-4	12/08/91	CINAL	NA	0,167	NA	0,575	8,514	NA	1,831	NA	0,362	3,734	119
		IEA	ND	0,150	ND	0,830	3,800	ND	2,400	NA	NA	NA	120
	14/08/91	CINAL	NA	0,137	NA	0,449	4,012	NA	1,024	NA	0,461	2,016	NA

TABELA 4.1

RESULTADOS DO MONITORAMENTO DOS POCOS DO PCA - AGOSTO/1991 (PARTE 3/3)

POCO	DATA DA AMOSTRAGEM	LABORATORIO	MVC (1)	CLOROFORMO (2)	CCl4 (3)	1,2 DCE (4)	1,2 DCP (5)	PCE (6)	1,2,3 TCP (7)	EPI (8)	HEXANO (9)	NI (10)	CLORETO (11)
PVC	05/08/91	CINAL	NA	0.038	NA	0.342	5.337	NA	1.875	NA	3.279	3.297	126
			NA	0.188	NA	0.426	5.557	0.546	1.231	NA	117.352	4.152	558
		ISA	ND	0.160	ND	0.539	2.550	ND	1.300	NA	NA	NA	96
ALCADA	22/08/91	CINAL	NA	0.360	NA	0.199	0.103	NA	0.234	NA	5.570	1.109	1324
			NA	0.247	NA	0.221	0.115	NA	0.181	NA	5.407	0.699	NA
	23/08/91	ISA	ND	0.150	ND	0.270	0.250	ND	0.160	NA	NA	NA	1500

LEGENDA:

- MVC - MONOCLOROETO DE VINILA
- CCl4 - TETRACLOROETO DE CARBONO
- 1,2 DCE - 1,2 DICLOROETANO
- 1,2 DCP - 1,2 DICLOROPROPANO
- PCE - TETRACLOROETANO
- 1,2,3 TCP - 1,2,3 TRICLOROPROPANO
- EPI - EPICLORIDRINA
- NA - COMPOSTOS QUÍMICOS NAO APRESENTADOS
- ND - RESULTADOS LABORATORIAIS NAO APRESENTADOS/ANALISADOS
- ND - RESULTADOS ANALITICOS ABAIXO DO LIMITE DE DETECCAO
- ND - LABORATORIO NAO PODE ANALISAR A AMOSTRA

TABELA 4.2

RESULTADOS DO MONITORAMENTO DOS POÇOS NO PCA - CAMPANHA DE OUTUBRO/1991
(EM PPM)

POÇO	DATA DA AMOSTRAGEM	LABORATÓRIO	AVC (1)	CLOROFORMIO	CCl4 (2)	1,2 DCE (3)	1,2 DCP (4)	TETRAFLORO-ETILENO	1,2,3 TCP (5)	METANO	CLORETO
AV-1A	23/10/91	CINAL	0,511	0,566	ND(6)	2,862	58,943	ND	6,444	ND	270
		BCA	0,511	0,370	ND	3,360	15,000	ND	5,100	NA	NA(7)
AV-2A	23/10/91	CINAL	0,553	0,648	0,031	5,075	99,578	ND	6,315	ND	NA
AV-3	29/10/91	CINAL	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	255
AV-4	29/10/91	CINAL	ND	0,221	ND	0,627	7,250	ND	2,801	0,219	171
		BCA	0,501	0,290	ND	1,160	4,600	ND	3,700	NA	NA
AV-5	29/10/91	CINAL	0,595	ND	ND	0,262	ND	ND	ND	ND	43
		BCA	0,006	0,002	ND	0,370	0,002	ND	ND	NA	NA
AV-7	23/10/91	CINAL	0,008	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,897
		BCA	0,004	0,002	ND	0,015	ND	ND	ND	NA	NA
AV-8	24/10/91	CINAL	ND	ND	ND	1,366	21,843	ND	5,859	66,048	158
AVC	25/10/91	CINAL	ND	0,437	ND	0,077	3,728	0,122	1,108	ND	294
PVC	24/10/91	CINAL	ND	0,458	ND	1,340	23,858	ND	5,998	105,659	178
ALCLOR	23/10/91	CINAL	ND	ND	ND	0,046	0,207	ND	ND	4,517	465

LEGENDA :

- (1): AVC -----> MONOCLORETO DE VINILA
 (2): CCl4 -----> TETRAFLORO DE CARBONO
 (3): 1,2 DCE -----> 1,2 DICLOROETANO
 (4): 1,2 DCP -----> 1,2 DICLOROPROPANO
 (5): 1,2,3 TCP -----> 1,2,3 TRICLOROPROPANO
 (6): ND -----> RESULTADOS ANALITICOS ABAIXO DO LIMITE DE DETECCAO
 (7): NA -----> ANALISE NAO EFETUADA

**ANEXO D MAPA TOPOGRÁFICO
DA ÁREA**

8 - BIBLIOGRAFIA

8 - BIBLIOGRAFIA

ABGE-Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 1981. Ensaio de Permeabilidade em Solos.

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas 1987. NBR-10157 Aterros para resíduos perigosos- Critérios para projeto, construção e operação. ABNT.-CB2.

Alclor Quim. Alagoas S.A. 1992. Carta ao IMA de 4.09.92 com perfis de poços. Maceió.

Alclor Quim. de Alagoas S.A.,1993.Remediação do Aquífero do PCA- Projeto e Disposição Final das Águas Extraídas do Aquífero. relatório encaminhado ao IMA em Julho/93. Maceió

Amaral O.L.C.-Centro de Investigacion Y Desarrollo-CSIC. 1992. Relatório Preliminar Sobre a Concentração de Compostos Voláteis no Lençol Freático do Pólo Cloroquímico de Alagoas e no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba-Set/92. relatório para IMA. Barcelona.

Amaral O.L.C.-Centro de Investigacion Y Desarrollo-CSIC. 1993. Relatório Preliminar Sobre a Concentração de Compostos Voláteis no Lençol Freático do Pólo Cloroquímico de Alagoas e no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba-Fev/93. relatório para IMA. Barcelona.

Ambiterra LTDA. 1990a.Avaliação Preliminar da Contaminação das Águas Subterrâneas do Polo Cloroquímico de Alagoas. relatório para Salgema S.A., São Paulo.

Ambiterra LTDA. 1990b. Contaminação das águas subterrâneas no Pólo Cloroquímico de Alagoas- Avaliação Preliminar - relatório complementar. relatório para Salgema s.a. .São Paulo

AWWA/APHA/WEF.1989. Standard Methods For the examination of water and wastewater. 16ed. 1989. EUA.

Barcelona M.J., Heifrich J.A. 1986. Well Construction an purging effects on ground-water samples. **Environment, Science & Technology**, Vol. 20, no.11. American Chemical Society,pp EUA.

Bernardes Jr. C, Garcia I., Frassi R.1993. Impacto Ambiental do Uso de Escória de Forno Elétrico em Estradas Encascalhadas. Apresentado no VI Simpósio Sobre Controle Ambiental na Siderurgia, Instituto Brasileiro de Siderurgia-IBS. São Paulo junho/93.

Bernardes Jr. C.1989. Monitoramento de Águas Subterrâneas- Aspectos Práticos. aula dada no curso de mesmo nome. CETESB, São Paulo.

Bernardes Jr. C. 1992. Impactos de Indústrias e Resíduos Sólidos e a participação da iniciativa privada. Palestra apresentada no 7o Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. ABAS, Belo Horizonte

Berthouex P.M., Gan D.R. 1993. A model of measurement precision at low concentrations. **Water Environment Research**. September/October 1993 vol.65. pp 759-763.EUA.

Brown R.A. Sullivan K. 1991. Integrating Technologies Enhances Remediation. **Pollution Engineering**.May 91. pp 63-68.EUA

Burmaster, D.E., Lehr J.H.,1991.It's time to make risk assesment a science. **Ground Water Monitoring Review**, Summer,1991. pp. 5-15. EUA.

Buslenko N.P., Golenko D.I., Shreider Y.A., Sobol I.M., Sragovitch. 1966. The Monte Carlo Method-The method of statistical trials. Pergamon Press.1a. Ed. Grã-Bretanha.

Cavalcante, A.T.;Wanderley, P.R.M.; Filho, O.A.C.;1975. Contribuições ao conhecimento do Aquífero Terciário Barreiras-Marituba na área de Maceió, Alagoas. 7º Simpósio de Geologia do Nordeste.SBG/Núcleo Nordeste.Fortaleza.pp. 275-288

Cavalcante, A.T. 1982. Potencialidades das águas subterrâneas na área de Maceió. 2º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. ABAS. Salvador.pg 43-52

Cetesb,1988 Construção de Poços de Monitoramento de Aquífero Freático-Norma O6-010,CETESB,São Paulo

Cetesb, março/1989. Análises químicas, microbiológicas,hidrobiológicas-capacidade produção/parâmetros/setor. documento interno. São Paulo.

Cinal, 1992a.Monitoramento de Poços e Nascentes. Relatório de 24/03/92. relatório interno entregue ao IMA. Maceió.

Cinal, 1992b.Monitoramento de Poços e Nascentes. Relatório de 12/06/92. relatório interno entregue ao IMA.Maceió

Cinal, 1992c.Monitoramento de Poços e Nascentes. Relatório de 27/08/92. relatório interno entregue ao IMA.Maceió

Cinal, 1992d. Monitoramento de Poços e Nascentes. Tabelas entregues ao IMA em reunião de 25/11/92. Maceió.

Cinal, 1992e. Monitoramento de Poços e Nascentes. Relatório de 06/01/92. relatório interno entregue ao IMA. Maceió

Cleary, R.W. 1989, Hidrologia de Águas Subterrâneas in Engenharia Hidrológica-volume 2, Coleção ABRH de Recursos Hídricos, ABRH, Editora da UFRJ, Rio de Janeiro

Codeal-Comp. Des.de Alagoas, 1977. Mapa Topográfico-Maceió-folha 33. Escala 1:10000. TerraFoto. São Paulo.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), 1986. Resolução CONAMA no. 20. de 18 de Junho de 1986. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Brasília. DOU pp-11356.

Costa Neto P.L.O. 1977. Estatística. Ed. Edgar Blücher Ltda. 1a. Ed. São Paulo

Cushman D.J., Ball S.D., 1993. Ground Water Modeling for Risk Assessment Purposes: Use of Gaussian-Distributed Transport Model and a Batch Flush Model. **Ground Water Monitoring and Remediation**. Fall 1993, vol. 13 No 4. pp 162-172. EUA.

Decisioneering, Inc, 1993. Cristal Ball-version 3.0. User Manual. EUA.

FIBGE-SEPLAN, 1977. Estudo Nacional da Despesa Familiar-ENDEF-Dados Preliminares-Consumo Alimentar-Antropometria-Região V (Maranhão, Piauí, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia). Rio de Janeiro.

FIBGE-SEPLAN, 1977b. Estudo Nacional da Despesa Familiar-ENDEF-Dados Preliminares-Consumo Alimentar-Antropometria-Região II (São Paulo), Região IV (Minas Gerais e Espírito Santo). Rio de Janeiro.

FIBGE, 1992. Anuário Estatístico do Brasil. Rio de Janeiro

Foster, S., Gomes D.C., 1989. Monitoreo de la Calidad de Las Águas Subterrâneas: una evaluación de métodos y costos, CEPIS/Organización Panamericana de la Salud, Lima, Peru

Freeze R.A., Cherry J. A., 1979. Ground Water, Prentice-Hall, EUA

Goode, D.J. Konikow L.F. 1989. Modification of a Method-of-Characteristics Solute-Transport Model to Incorporate Decay and Equilibrium-Controlled Sorption or Ion Exchange. Water Resources Investigation Report 89-4030. U.S. Geological Survey. EUA.

Hewitt A.D. 1992. Potential of Common Well Casing Materials to Influence Aqueous Metal Concentrations. **Ground Water Monitoring Review**. Spring. Vol.12. No.2. pp.131-136.EUA

Hidrodinamica Com. Perf. Poços Ltda.1988. Relatório Poço Companhia Química de Alagoas nº 01-C.Q.A.Maceió.

HSDB,1993. Hazardous Substance Data Bank in Chemical Bank Hazardous Data Bank. CD-ROM.EUA.

Hudak,P.F., 1993. Effects of improper Characterization of aquifer thickness on estimates of hydraulic conductivity from pumping tests. **Ground Water - monitoring and remediation-spring 1993**. pp 113-117.Ground Water Publishing Co. EUA

Hvorslev,M.J. 1951.Time Lag and soil permeability in groundwater observations. U.S.Army Corps Engrs. Waterways Exp. Sta. Bull.36, Vicksburg, Miss, EUA'

IEA, 1992. Laudos de análise. IEA project 1118003. trabalho para SALGEMA. EUA

Jo W.K. Weisel C.P., Lioy P.J. 1990a. Routes of Chloroform Exposure and Body Burden from Showering with Chlorinated Tap Water. **Risk Analysis** vol.10.No.4. Society for Risk Analysis. EUA

Jo W.K. Weisel C.P., Lioy P.J. 1990b.Chloroform Exposure and the Health Risk Associated with Multiple Uses of Chlorinated Tap Water. **Risk Analysis** Vol.10,No.4. Society for Risk Analysis.EUA

Johnson Div.UOP Inc. 1978.Água Subterrânea e Poços Tubulares. 3a.Ed.Rev.CETESB.São Paulo.

Keely J.F. 1989. Ground Water Issue.Performance Evaluation of Pump-and-Treat Remediations. EPA/540/4-89/005. Robert S.Kerr Environmental Res. Lab.USEPA.EUA

Keller C. K., Kamp G.V. 1992, Slug Tests with Storage Due to Entrapped Air, **Ground Water**, vol.30 n.1 jan.-fevereiro, pp. 2-7. AGWSE/NWWA, EUA

Kelton, W. D., Averill M.L.1991. Simulation Modeling and Analysis. McGraw Hill,EUA.

Knobel L.L.; Mann L. J. 1993. Sampling for pugeable organic compounds using positive displacement piston and centrifugal submersible pumps: a comparative study. **Ground Water Monitoring & Remediation**. Spring 1993.pp 142-148. EUA.

Levy, B.S. ;Pannel L., 1991. Evaluation of a pressure system for estimating in-situ hydraulic conductivity. 5th National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods.pp-31-45. AGWSE-NWWA, Las Vegas, EUA.

Lohman, S.W. 1972, Groundwater Hydraulics, U.S. Geological Survey Professional Paper 708, EUA.

Marker A., Lessa A.E.P., Albuquerque M.P., Libardi V. 1993. Avaliação Preliminar da Contaminação do Solo e do Lençol Freático por Organoclorados no Pólo Cloroquímico de Alagoas. IMA/GTZ.Maceió

McClelland G.H., Schulze W.D., Hurd B.1990. The Effect of Risk Beliefs on Property Values: A Case Study of a Hazardous Waste Site. **Risk Analysis**. Vol.10 No.4. Society for Risk Analysis.EUA

McLaughlin D., Reid L.B.,Li S.& Hyman J.,1993 A Stochastic Method for Characterizing Ground-Water Contamination. **GroundWater** vol.31,n.2 ,March/April 1993,pp-237-249. NWWA, EUA.

Micrometex Inc. 1993. TOMS-PLUS.vol.19. base de dados toxicológicos em CD-ROM. EUA

Nielsen, D. M.(ed) 1991a Practical Handbook of Ground-Water Monitoring, Lewis Publishers, EUA

Nielsen,G. 1991b. Collecting Representative Ground-Water Samples: Field QA/QC Considerations, workshop em 5th National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Monitoring and Geophysical Methods, AGWSE-NWWA, Las Vegas, EUA.

Nyer E.K., Mehan D.G. 1991. How to Determine the End of Active Remediation. **Ground Water Monitoring Review**.Summer 1991.pp.89-91.EUA.

Nyer,E.K. 1992.Practical Techniques for GroundWater and Soil Remediation. Geraghty & Miller Environmental Science and Engineering Series.Lewis Publishers.EUA.

Oudijk,G.,Mujica K.,1989 Handbook for the Identification, Location and Investigation of Pollution Sources Affecting Ground Water, NWWA, EUA.

Paranaguá Ltda. 1991a. Recuperação de Área Contaminada com Vazamentos Acidentais de Produtos Químicos, no Polo Cloroquímico de Alagoas-Relatório Técnico no. 2-rev.1. relatório para Salgema S.A., Rio de Janeiro.

Paranaguá Ltda. 1991b.Recuperação de Área Contaminada com Vazamentos Acidentais de Produtos Químicos, no Polo Cloroquímico de Alagoas-Relatório Final,VOLUME 1-rev.1. relatório para Salgema S.A., Rio de Janeiro.

Paranaguá Ltda, 1991c. Recuperação de Área Contaminada com Vazamentos Acidentais de Produtos Químicos, no Polo Cloroquímico de Alagoas-Relatório Técnico no.1 -rev.0. relatório para Salgema S.A., Rio de Janeiro

Paranaguá Ltda., 1992. Recuperação de Área Contaminada com Vazamentos Acidentais de Produtos Químicos, no Polo Cloroquímico de Alagoas-Projeto Básico e Executivo. Relatório técnico no.10 -rev.0. relatório para Salgema S.A., Rio de Janeiro.

Pease W.S. 1992. The Role of Câncer Risk in the Regulatio of Industrial Pollution. **Risk Analysis**. Vol.12 No.2. pp 253-265. Society for Risk Analysis. EUA.

Puls, R.W., Powell R.M., 1992. Acquisition of Representative Ground Water Samples for Metals. **Ground Water Monitoring Review**, Summer 1992. pp-167-176. AGSWE-NWWA, EUA.

Roseberry A.M., Burmaster D.E. 1992. Lognormal Distributions for Water Intake by Children and Adults. **Risk Analysis** Vol.12 No.1. Society for Risk Analysis. EUA.

Salgema Ind. Químicas.S.A. 1995. Carta ASMAN-CE-003/95-Anexo 1. de 12/01/1995. Correspondencia ao IMA.

Saldanha L.A.R., Cavalcante A.T., Wanderley P.R.M., Rocha F.C. 1980. Contribuições da Geologia na qualificação da área para fins hidrogeológicos em Alagoas. 1º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. ABAS. Recife. pg.223-231.

Smith, L. Schwartz F.W. 1981a. Mass Transport 2. Analysis of uncertainty in prediction. **Water Resour. Research**. v.17, no2. pp 351-369.

Smith, L. Schwartz F.W. 1981b. Mass Transport 3. Role of Hydraulic Conductivity in prediction. **Water Resour. Research**. v.17, no5. pp 1463-1479.

Splitstone D.E. 1991. How Clean is Clean...Statistically?. **Pollution Engineering**. March 1991. pp 90-96.

Thompson K.M., Burmaster D.E., Crouch E.A.C. 1992. Monte Carlo Techniques for Quantitative Uncertainty Analysis in Public Health Risk Assesments. **Risk Analysis**, vol.12. n°1. Society For Risk Analysis. EUA.

Torres O.F.F. 1967. Curso de Estatística-vol.1- Cálculo de Probabilidades. Apostila utilizada na Escola Politécnica-USP. São Paulo.

US Department of Health and Human Services, 1990. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. EUA.

USEPA, 1984. Risk Assesment and Manangement: Framework for Decision Making. EPA 600/9-85-002. relatório. EUA.

USEPA, HWERL, 1985a. Guidance on Remedial Investigations Under CERCLA relatório. EUA.

USEPA, 1985b. Covers for uncontroled Hazardous waste sites- EPA 540/2-85/002. USEPA, EUA

USEPA-OSW, 1986a, RCRA Ground-Water Monitoring Technical Enforcement Guidance Manual, OSWER 9950-1, USEPA, EUA.

USEPA. 1986b. Method 9100-Saturated hydraulic conductivity, saturated leachate conductivity, and intrinsic permeability. revision 0, EUA.

USEPA-OSW, 1987. RCRA Facility Investigation (RFI) Guidance-EPA 530/SW-87-001- Draft, USEPA, EUA

USEPA-CERI, 1988- Requirements for Hazardous Waste Landfill Design, Construction and Closure- Seminars, CERI-88-33, USEPA, EUA

USEPA- OERD, 1989. Risk Assesment Guidance for Superfund- Volume I- Human Health Evaluation Manual (Part A)- Interim Final- EPA/540/1-89/002. USEPA, EUA.

USEPA, OHEA, 1990. Exposure Factors Handbook. EPA 600.8-89/043. EUA

USEPA-OERD. 1992. Evaluation of Ground-Water Extration Remedies: Phase II. Vol. 1. Summary Report. PB92-963346. USEPA. EUA

Verschueren K.(ed). 1983. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 2nd. Ed. Van Nostrand Reinhold Company. EUA.

Wagner R.E. Yogis G.A. 1992. Guide to Environmental Analytical Methods. Genium Publishing Corporation. 2nd. print. EUA.

WCAS-West Coast Analytical Services, Inc. 1993. Laudos de Análise. Project N° S1932.01. trabalho para SALGEMA. EUA

WHO-World Health Organization. 1987. 1,2-Dicholoroethane. (Environmental Health Criteria n° 62). WHO. Suíça.

WHO-World Health Organization. 1992. 1,1,1-Trichloroethane. (Environmental Health Criteria n° 136). WHO. Suíça.

WHO-World Health Organization. 1993. 1,3-Dicholoropropene, 1,2-Dichloropropane and mixtures. (Environmental Health Criteria n° 146). WHO. Suíça.

MACEIÓ

C CODEAL

COMPANHIA DE
DESENVOLVIMENTO DE ALAGOAS

ESCALA 1:10.000

CONVENÇÕES

- RUA TRAVENÇADA
- RUA NÃO PAVIMENTADA
- ESTRADA PAVIMENTADA
- ESTRADA SEM PAVIMENTADA
- ESTRADA DE FERRO
- ESTRADA VICINAL
- EDIFICAÇÕES
- MONUMENTO
- CEMITÉRIO
- MURO
- CERCA
- CERCA VIVA
- LINHA DE ENERGIA
- LIMITE ESTADUAL
- 702.785 REFERÊNCIA DE NÍVEL
- V-45 VERTICE
- 735.45 COTA GEOMÉTRICA
- COTA DE AFAREITO
- RIO
- RIBEIRÃO E CORREDO PERENE
- CURSO D'ÁGUA INTERMITENTE
- VALA E VALETA
- ALÇUTURA
- PONTE E JUEIRO
- LAGOA
- BARRAGEM E REPRESA
- ALAGADO
- CURVAS DE NÍVEL
- ATERRO
- BARRANCO OU CORTE
- AREIA
- ACUMULAMENTO ROCHOSO
- MATO (Eucalypto, Pinheiro, etc.)
- CULTURA
- CERNEJO

EXECUTADO POR

TerraFoto
Atividades de Aerolevantamentos

1977

SISTEMA DE COORDENADAS U.T.M.