Avaliação da exposição ao benzeno em jazida de areia silicosa: cálculo do risco toxicológico

Evaluation of exposure to benzene in silica sand field: calculation of toxicological risk

Ademir da Silva Santos^{1(*)} Fermin de la Caridad Garcia Velasco² Francisco Heriberto Martínez Luzardo ³

Resumo

Na mineração de areia de sílica, os impactos ambientais podem ser causados pelo controle inadequado do combustível utilizado. Esse problema de gestão ocorre em processos de extração e pode causar vazamentos e derramamentos superficiais nos campos, resultando em consequente contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas por compostos orgânicos voláteis, como o benzeno. Tal contaminante é um dos principais componentes toxicológicos do diesel e da gasolina, com efeitos adversos para a saúde humana. O objetivo deste artigo é apresentar uma avaliação de risco de exposição ao benzeno em campo de areia silicosa, localizado no distrito de Santa Maria Eterna, em Belmonte, no sul da Bahia. O processo metodológico começa pela obtenção dos parâmetros físico-químicos e hidráulicos do solo, recolhido numa área de 280 m². Os parâmetros de adsorção, difusão, lixiviação e volatilização do contaminante foram obtidos a partir do banco de dados da U.S. EPA. O modelo computacional Hydrus 1D foi utilizado na simulação de transporte do benzeno no solo visando estimar as concentrações nas zonas não saturadas e saturadas, depois de um período de 396 dias. Os resultados obtidos mostram que os valores do risco carcinogênico estão acima dos níveis aceitáveis para uma exposição crônica.

Palavras chave: areia silicosa; risco toxicológico; exposição ao benzeno; Hydrus 1D; saúde humana.

Recebido para publicação em 30/09/2013 e aceito em 18/09/2015

I Bacharel em Administração; Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC, Campus Soane Nazaré de Andrade; Endereço: Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho, CEP: 45662-900, Ilhéus, Bahia, Brasil; E-mail: adm_santos@ yahoo.com.br (*) Autor para correspondência.

² Físico; Professor do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da UESC-UFC-UFPI-UFS-UFRN; Doutor em Física Atômica pelo Centro de Estudos Aplicados AI Desarrollo Nuclear, CEADEN, Cuba, Diretor do Centro de Pesquisa em Ciências e Tecnologias das Radiações, CPQ\CTR, Professor do Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC, Campus Soane Nazaré de Andrade; Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq; Endereço: Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho, CEP 45662-900, Ilhéus, Bahia, Brasil; E-mail: fermingv@gmail.com

³ Químico; Doutor em Ciências Técnicas, Centro Nacional de Pesquisas Científicas de Cuba, Professor do Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, UESC, Campus Soane Nazaré de Andrade; Endereço: Rodovia Jorge Amado, km 16, Bairro Salobrinho, CEP 45662-900, Ilhéus, Bahia, Brasil; E-mail: fmartinezluzardo@gmail.com

Ambiência Guarapuava (PR) v.12 n.1 p. 165 - 185 Jan./Abr. 2016 ISSN 1808 - 0251 DOI:10.5935/ambiencia.2016.01.10

Abstract

In the mining of silica sand, environmental impacts can be caused by inadequate control of the used fuel. This management problem occurs in processes of extraction and can cause leakages and superficial spills in the fields, resulting in consequent contamination of soil, surface water and groundwater by volatile organic compounds, such as benzene. This contaminant is one of the major toxicological components of diesel and gasoline, with adverse effects on human health. The objective of this paper is to present an exposure risk assessment to benzene in a silica sand field located in the district of Santa Maria Eterna, in Belmonte, in southern Bahia. The methodological process begins by obtaining the physico-chemical and hydraulic parameters of the soil collected in a 280 m2 area. The adsorption, diffusion, leaching and volatilization parameters of the contaminant were obtained from the U.S. EPA database. The Hydrus 1D computational model was used for the simulation of benzene transportation to the soil in order to estimate the concentrations of the unsaturated and saturated zones after a period of 396 days. The results show that the values of carcinogenic risk are above acceptable levels for chronic exposure.

Key words: siliceous sand; toxicological risks; benzene exposure; Hydrus 1D; human health.

Introdução

As jazidas de areia silicosa, identificadas pela Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM) na região de Santa Maria Eterna, povoado do distrito de Boca do Córrego, no município de Belmonte - BA possuem uma reserva estimada em 100,1 milhões de toneladas. A partir dessa constatação, vislumbrou-se uma nova possibilidade de desenvolvimento econômico para o extremo sul da Bahia. Entretanto, considerando que as jazidas ficam próximas a fontes de água superficial e que os processos de extração e beneficiamento da areia utilizam relevantes volumes de combustíveis e água, surge a necessidade de uma avaliação dos riscos de exposição ao benzeno, um dos principais elementos de compostos petrolíferos, classificado como cancerígeno humano.

A areia silicosa ou industrial das jazidas de Santa Maria Eterna serão utilizadas como matéria-prima para fabricação de vidros especiais. A indústria de vidros no Brasil é o principal consumidor, correspondendo a 35% do consumo nacional; os EUA é o maior produtor mundial, com 32,3 mil t em 2010 e 43,7 mil t em 2011, correspondendo a um valor de U\$ 2 bilhões. No Brasil, a última estatística publicada foi em 2007, com uma produção de 5,7 mil t e R\$ 210 milhões de valor desta produção (USGS, 2011; MME, 2010). Os métodos e tecnologias aplicadas na exploração da areia silicosa dependem das características ambientais da jazida. Conforme Moreira (1997), o método utilizado na jazida estudada neste trabalho é a exploração em cava a seco, pois a jazida se encontra na superfície de relevos planos e elevados. Esse método contempla a remoção

da vegetação superficial, a escavação com retro escavadeira, peneiramento, lavagem e processamento mecânico e químico para remoção de impurezas. O impacto mais relevante nesse tipo de mineração é o elevado consumo de água no beneficiamento da areia silicosa, chegando a 7.500 L / t de areia. O beneficiamento refere-se à retirada de impurezas indesejadas da areia que possam alterar a transparência dos vidros produzidos. Em todas as etapas, caso não existam processos de reciclagem, a água resultante, carregada de poluentes, é lançada no ambiente, contaminando o solo, efluentes superficiais e aquíferos (WGS, 2012; MME, 2010; HURST, 2002; KUYUCAK, 2006).

O depósito e descarte inadequado de tonéis com resíduos de combustíveis e lubrificantes, também geram impactos negativos. Alguns fatores, como a ausência de manutenção regular de máquinas, o transporte inadequado de combustível e a falta de bandejas de contenção para os motores das retro escavadeiras, geram riscos inerentes à infiltração de combustíveis no solo. No trabalho de Oliveira et al. (2011), é destacado que a utilização inadequada de combustíveis na lavra e no transporte da areia silicosa podem ocasionar o vazamento e a consequente contaminação do solo e da água superficial e subterrânea por Compostos Orgânicos Voláteis (COV). Os principais contaminantes tóxicos que podem infiltrar no solo e atingir o lençol freático e águas superficiais adjacentes, em situação de derrame de gasolina ou diesel, são os Hidrocarbonetos Aromáticos Voláteis (HAV), Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (*BTEX*), constituintes essenciais desses combustíveis, como aponta no seu artigo, Castro Filho (2007). Por outro lado, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, o limite de concentração de benzeno para a água doce é de 0,005 mg/L. O benzeno possui classificação toxicológica no grupo 1, reconhecidamente cancerígeno para humanos (CETESB/FIT apud IARC/WHO, 2012). Para Cordazzo apud Corseuil (2000), os compostos BTEX possuem moderada solubilidade em água; dessa forma, podem infiltrar e serem lixiviados para o lençol freático. Porém, segundo informações da U.S.EPA (2009), devido a sua alta volatilidade em solos porosos, como a areia silicosa, sua dispersão para o ar é maior na superfície, e, à medida que se infiltra, a volatilidade diminui. Por outro lado, em determinadas condições favoráveis, como temperatura baixa, concentrações elevadas no solo e fatores que acelerem a lixiviação, como o nível elevado de precipitação e alta condutividade hidráulica, podem intensificar a mobilidade do benzeno no solo (U.S.EPA, 2009).

Modelos e códigos computacionais para simulação do fluxo de contaminantes e suas interações espaciais e temporais têm sido amplamente utilizados, principalmente na aplicação em processos de análise de impacto ambiental e risco à saúde humana. A utilização de modelos capazes de simular fluxos de variados contaminantes em diversos tipos de solos, visando subsidiar avaliações de risco toxicológico à saúde humana, é de fundamental importância, devido à escassez e alto custo na obtenção de informações através do monitoramento em campo (JANKOSZ, 2008; CAMPOS, 2007; CETESB, 2001). O código Hydrus 1D é um modelo computacional aplicado em solos de porosidade média, ideal para solos arenosos e aplicável em solos de fluxo uniforme com textura homogênea, determinando os atributos clássicos de advecção e dispersão da equação de Richards, para diversos tipos de solutos. Este código também permite a verificação de fluxos em sistemas de solos

com porosidade e permeabilidade dupla, ou seja, diferentes estruturas de solos (SUÁREZ et al., 2007; ŠIMŮNEK et al., 2008; SAIFADEEN; GLADNYEVA, 2012). Rubio (2005) utilizou o modelo Hydrus 1D no estudo da dinâmica do fluxo de água entre as zonas diferenciais do solo, estabelecendo uma aceitável simulação da transmissão do fluxo entre as zonas de aeração e saturadas. No seu trabalho, Chaves (2009) confirma que o modelo Hydrus 1D é sensível aos parâmetros hidráulicos simulados em solos de fluxo unidimensional e de textura arenosa. Batalha (2011), que analisou a eficiência do modelo Hydrus 1D na simulação do transporte de variados tipos de contaminantes oriundos da indústria de fertilizantes e suas formas de interação no solo, verificou a alta sensibilidade do modelo a processos de infiltração multicomponente.

Em função de tal contexto, o presente trabalho objetiva avaliar o risco toxicológico à saúde humana causada por benzeno, oriundo dos combustíveis utilizados na exploração de areia silicosa de Santa Maria Eterna. Os resultados deste trabalho poderão contribuir, portanto, com o gerenciamento e mitigação dos riscos que são comuns em atividades de mineração. Por fim, pretende-se estimar a probabilidade de risco toxicológico conforme a metodologia *ACBR* (Ações Corretivas Baseadas no Risco), definida nos manuais de avaliação de risco de áreas contaminadas da CETESB (2001) e CETESB (2006).

Material e Métodos

O trabalho incluiu tanto procedimentos experimentais em laboratório como cálculos por modelagem de simulação computacional. Os ensaios laboratoriais objetivaram a medição dos parâmetros experimentais físicos e hidrológicos do solo, conforme a norma NBR Nº 6520/1995 e Embrapa (1997). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Solos do Curso de Engenharia Civil – COPPE/UFRJ. Utilizou-se o código Hydrus 1D para simular cenários de contaminação e estimar o fluxo de concentrações do benzeno. Foram realizados os cálculos dos níveis de exposição através do método *ACBR* da CETESB (2001) e CETESB (2006) para a determinação das doses de ingresso e risco toxicológico, numa população de adultos.

Amostragem e caracterização do solo

A amostragem foi realizada com a retirada de, aproximadamente, 500 g de solo por coleta a uma profundidade de 30 cm, sendo realizadas 8 perfurações aleatórias com distâncias mínimas de 10 m entre os pontos. A seguir, foi realizado o mesmo procedimento em uma profundidade de 150 cm. A caracterização do solo teve por objetivos a determinação de parâmetros necessários, especificamente para o estudo de transporte da contaminação hídrica entre as matrizes ambientais. Os níveis de profundidade foram escolhidos após análise do estudo da área de Moreira (1997), o qual reportou o perfil do solo da área em duas faixas homogêneas de solo; a primeira, com areia impura e carregada de matéria orgânica (0-30 cm) e a segunda, com areia homogênea e livre de impurezas (30-150 cm). Abaixo desta profundidade, a areia possui as mesmas características da faixa anterior. No código Hydrus 1D, foram inseridas as condições iniciais de contorno do solo, com a inserção das dimensões/ profundidades das duas faixas homogêneas e diferenciadas no seu editor gráfico, atribuindo os parâmetros físicos, químicos

e hidráulicos correspondentes de cada faixa, destacando três pontos de observação no perfil do solo (30, 150 e 640 cm).

As amostras coletadas foram, posteriormente, misturadas em pares (mistura realizada com espátula em balde plástico), até a obtenção de uma amostra composta homogênea. Segundo dados da Embrapa (1997), para cada amostra composta, é necessária uma mistura de 10 a 30 amostras simples, considerando uma área de 10 ha. A área de estudo possui apenas 0,028 ha (280 m²). Dessa forma, foram utilizadas apenas duas amostras simples para a definição da amostra composta. A extração das amostras foi realizada com a utilização de trado de solo manual de rosca. Logo após, foram embaladas em plásticos impermeáveis para conservação da umidade natural.

Os procedimentos experimentais foram organizados em grupos, de acordo com seus objetivos e foram divididos em: 1. Ensaios de Umidade, visando à medição do teor de umidade residual e saturada, aplicando o método gravimétrico; 2. Ensaios de Densidade, objetivando a medição da densidade de partículas e porosidade total pelo método do balão volumétrico; 3. Ensaios de Permeabilidade, para medir a condutividade hidráulica saturada por permeâmetro de carga constante e; 4. Ensaios de Sedimentação e fração granulométrica, visando à classificação textural do solo, com o método do densímetro e peneiramento sequencial (EMBRAPA 1997, NBR 6520, 1995, NBR 7181, 1984).

Parâmetros de transporte e reação do benzeno

Os parâmetros de transporte e reação do benzeno foram fixados em um modelo de percolação que considera o fluxo de água e soluto infiltrando em uma dimensão vertical no perfil do solo, com variações determinadas pelas condições de contorno atmosféricas. Foi estabelecido um tempo de simulação máximo de 396 dias, com a infiltração do contaminante ocorrendo de forma diária e constante. Tomando como base as informações da U.S.EPA (1991), documento número EPA/540/R-95/128, definiu-se, na simulação, que os parâmetros de difusão em água (Dw) e gás (Dg), fixados para o benzeno, seriam de 8,47E-01 cm²/d e 7,58E+03 cm²/d respectivamente. O parâmetro de dispersão longitudinal vertical do benzeno foi estabelecido conforme proposto por Xu e Eckstein (1995), equação (1):

$$\dot{a}_{x} = 0.83 (\text{Log}_{0} \text{ Lp})^{2.414}$$
 (1)

Onde, α_{χ} = Dispersão longitudinal vertical e Lp = Tamanho da pluma do contaminante (definida em 640 cm).

O coeficiente de adsorção do solo (*Kd*) foi adotado como um produto da partição octanol – carbono (*Koc*) pela fração de carbono orgânico do solo (*foc*), considerando a estimação teórica elaborada pela equação (2) utilizada pela CETESB (2001):

$$\log Koc = (0.989 \times \log Kow) - 0.346$$
$$Kd = Koc \times foc$$
(2)

Onde, *Kd* é o coeficiente de adsorção, *Koc* é a partição octanol-carbono, *Kow* é a partição octanol-água e *foc* é a fração de carbono orgânico no solo.

Modelagem numérica do fluxo de água e soluto

A modelagem aplicada utiliza a Lei de Darcy (vazão hidráulica em meios porosos) para estabelecer o fluxo em um ambiente unidimensional. Por outro lado foi assumido, baseando-se em alguns autores como Mallants et al. (2011) e Pinto (2006) que, apesar de o fluxo de água na areia ser sempre uniforme, com a direção do fluxo e o gradiente hidráulico constante em qualquer ponto, a condutividade hidráulica pode variar conforme o potencial matricial do solo. O Hydrus 1D utiliza a equação (3) modificada de Darcy-Buckingham, que estabelece a condutividade hidráulica como dependente dos padrões texturais do solo (potencial matricial) e outros fatores como teor de umidade e adensamento:

$$q = -Ks \frac{\partial h}{\partial z} + Ks \tag{3}$$

Onde, q é a vazão do fluxo de água, Ks é a condutividade hidráulica saturada (cm/d) (valor fixo e constante por tipo de solo), h é o gradiente hidráulico de dissipação da carga (pressão) e z é a área do solo tomada como parâmetro. A equação apresentada acima permite a definição de valores como a velocidade de percolação da água em fluxos variados conforme as características texturais do solo. A modelagem computacional permite visualizar, com um grau controlável de certeza, o fluxo de contaminantes por meio de um fluido que potencialmente transitará de uma zona superficial arejada para uma zona saturada, onde se localiza o lençol freático. Essa distribuição de concentrações toma como referência o modelo de estruturação do solo conforme Todd e Mays (2005), que o divide em duas zonas distintas (aeração e saturação), com a determinação dos limites superficiais do solo, da zona capilar e da rocha impermeável. Os principais elementos da modelação adotada para o transporte de solutos no solo e água subterrânea são descritos abaixo:

1. A equação de Richards. Permite a análise das variações do teor de umidade do solo e também dos parâmetros de advecção e dispersão em um fluxo vertical (OR et al., 2002):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right]$$
(4)

Onde, θ é o conteúdo de água no solo, *h* (cm) é a tensão de água no solo, *t* (h) é o tempo, *z* (cm) é a coordenada vertical (positiva para cima) e *K* (cm h⁻¹) é a condutividade hidráulica do solo.

2. A equação de Van Genuchten (1980). A condutividade hidráulica e o teor de umidade do solo são parâmetros essenciais na simulação do transporte da água e solutos em um perfil de solo. As diversas texturas de solo possuem faixas bem definidas de condutividade hidráulica saturada (Ks), solos arenosos podem variar entre 10^o a 10² cm/h (RAWLS et al., 1982; VAN GENUTCHEN, 1980a):

$$K_{r}(h) = \theta^{l} [1 - (1 - \theta^{\lambda/m})^{m}]^{2}$$

$$(m = 1 - 1/n)$$

$$\theta = (\theta - \theta_{r})/(\theta_{s} - \theta_{r}) = [1/(1 + (\alpha h)^{n}]^{m}$$
(5)

Onde, Kr é a condutividade de água relativa do solo, θ (adim.) é a saturação efetiva do solo, θ s (adim.) é conteúdo de água no solo saturado, θ r (adim.) é o conteúdo de água residual do solo, Ks (cm h⁻¹) é a condutividade saturada (Ks=K/Kr), λ (adim.) é a tortuosidade do solo e $n \in \alpha$ são parâmetros de ajuste.

Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V.12 N.1 Jan./Abr. 2016

Condições de contorno e parâmetros adotados na modelagem

A área de estudo da jazida Água Boa possui um relevo com profundidade que varia de 640 cm (zonas baixas) até 800 cm (zonas altas). Foi escolhido como perfil na modelagem Hydrus 1D a zona com relevo mais baixo, devido a sua proximidade com a fonte de água superficial utilizada pela população para consumo doméstico. O perfil foi dividido em três pontos de análise, considerando a sua estrutura, ou seja, divididos conforme o teor de matéria orgânica em profundidades de análise distintas; uma de 0 a 30 cm contendo maior fração de matéria orgânica, outra de 30 a 150 cm com ausência de matéria orgânica e areia mais clara e, por fim, outra de 150 a 640 cm com areia amarelada e ausência de matéria orgânica (MOREIRA, 1997).

Em relação ao tempo de infiltração do contaminante no solo, foi adotado um período de 396 dias. Esse período se refere ao monitoramento atmosférico correspondente ao início de outubro de 2011 e final de outubro de 2012. O período total de infiltração foi dividido em 12 pontos ou tempos de análise, sendo eles: 33, 66, 99, 132, 165, 198, 231, 264, 297, 330, 363 e 396 dias. Os parâmetros hidráulicos do solo foram obtidos utilizando as redes neurais do Hydrus 1D, através do pacote Rosetta Lite v. 1.1, módulo SSCBD (sand, silt, clay, bulk density), isto é, que considera as classes texturais (areia, silte e argila) e a densidade de campo. Este último parâmetro é previamente estabelecido por Moreira (2005) em 1,52 g/cm³, sendo obtido com ensaios de infiltração por anel volumétrico em campo (relaciona o peso de solo seco com determinado volume de solo), sofrendo a influência da matéria orgânica e da porosidade natural do solo. Difere, portanto, da densidade real ou de partículas, sendo que esta não considera os espaços porosos do solo e é obtida em ensaios laboratoriais.

A concentração superficial do benzeno foi estimada tomando a massa do benzeno em fase líquida no soluto. A concentração superficial inicial (*Ctop*) do contaminante foi definida pela Lei de Raoult, onde a concentração adotada obedece ao resultado do produto entre a solubilidade máxima do contaminante e sua fração molar. Foi adotada como valor de referência para a fração molar, a estimativa realizada por Mazzuco apud Kaipper (2004), que analisou o percentual molecular do benzeno presente em óleo diesel nacional. Dessa forma, a concentração inicial admitida como derramada na superfície foi estimada com a equação (6) abaixo:

$$Cw = Sw \times Fm \tag{6}$$

Onde, Cw é a concentração inicial do benzeno em solução aquosa, Swé a solubilidade efetiva (Sw), isto é, a concentração máxima do benzeno solúvel em água e Fm (%) é a quantidade de massa molar do benzeno em fase orgânica no óleo diesel. A partir dos parâmetros estabelecidos na equação (6), sendo a Sw de 1,78 mg/cm³ e Fm (%) de 0,0055, a concentração adotada para cada dia de infiltração do benzeno no solo foi de 0,00979 mg/cm³.

Os demais parâmetros adotados, em relação às condições variáveis atmosféricas da simulação com o Hydrus 1D, foram o tempo de precipitação de 396 dias (dados reais disponíveis nas agências de monitoramento), a pluviometria diária (cm/d), a evapotranspiração diária média (cm/d) e a umidade relativa do ar, coletados a partir de banco de dados e mapas de monitoramento da climatologia do município de Belmonte-BA, retirados das agências INEMA (2012) e INMET (2012). O último parâmetro citado acima é denominado pelo Hydrus 1D de *hCritA*, que segundo Saito et al (2006), pode ser obtido a partir da equação (7) a seguir:

$$Hr = \exp\left(\frac{hMg}{RT}\right) \tag{7}$$

Onde, Hr é a umidade relativa, h é a cabeça de pressão, M é o peso molecular da água, R é a constante do gás universal, T é a temperatura absoluta (K) e g é a gravidade atmosférica.

Avaliação da exposição e caracterização do risco toxicológico

A avaliação do risco toxicológico à saúde humana foi realizada com base na metodologia ACBR (Ações Corretivas Baseadas no Risco) da CETESB (2001) e CETESB (2006), que estabelecem, inicialmente, a determinação das concentrações iniciais do contaminante e as consequentes doses de ingresso por indivíduo. A caracterização do risco é efetuada a partir da definição das principais rotas de exposição ao benzeno e, com base em equações específicas, o risco toxicológico total é quantificado adicionando as rotas para o contaminante (risco agregado).

Tomando como referência as informações do IBGE (2000), da CETESB (2001) e de Moreira (2005), foi adotada uma população de 1710 adultos, com peso médio (BW) por indivíduo de 60 Kg, potencialmente exposta ao contaminante. A frequência (EF) e a duração total da exposição (ED) ao benzeno vinculam-se ao tempo de permanência da exploração da jazida de areia silicosa, sendo ela diária e compreendendo uma duração total de 30 anos. A possibilidade do desenvolvimento de efeitos toxicológicos adversos foi adotada como crônica, isto é, no tempo de vida médio dos habitantes (AT) de 70 anos. Em relação ao tempo de exposição (ET) para cada rota de ingresso do contaminante, foram adotados os seguintes valores, conforme os parâmetros sugeridos pela CETESB (2001) e U.S. EPA (2002): 24 horas/dia para contato dérmico e ingestão oral em ambiente residencial; 12 h/dia para contato dérmico e ingestão oral durante a natação/recreação em ambiente externo; e 1 h/dia para inalação de vapores no ambiente externo.

Todos os parâmetros de exposição citados acima são variáveis da equação (12), que estima a dose de ingresso do contaminante para cada pessoa da população alvo. As rotas de exposição adotadas como cenário específico de contaminação, foram: ingestão oral de água contaminada (*IOAC*); contato dérmico com água contaminada (*IOSC*); Contato Dérmico com Solo Contaminado (*CDSC*); Ingestão Oral de Água Contaminada durante Natação/ Recreação (*IOACN/R*); Inalação de Vapores do solo superficial no Ambiente Externo (*IVAE*).

Conforme a definição do método *ACBR*, o Hydrus 1D é um software dedicado a modelos de contaminação intrameios, que considera o transporte e atenuação de contaminantes em uma única dimensão ou zona (fluxo em zonas de variação saturada e não saturada apenas no solo). A modelagem realizada com o software exige a utilização de fatores específicos de transporte e atenuação, para que se possam verificar as concentrações de benzeno em outros meios possíveis de exposição humana, como o ar e a água subterrânea. Para Jury et al. (2004), as concentrações de solutos, quando em situação de equilíbrio, podem ser expressas pela equação (8) a seguir, sendo necessário o conhecimento do coeficiente de adsorção (*Kd*), da constante de Henry (K_H), da densidade de campo (ρ_b) e do teor de umidade no solo (θ):

$$C_T = \rho_b C_a + \theta C_l + a C_g \tag{8}$$

Onde, C_T é a concentração total do soluto (água, solo e ar), C_a é a concentração do soluto na fase sólida, C_I é a concentração do soluto na fase líquida e C_g é a concentração do soluto em fase gasosa. As concentrações de *COV*, como o benzeno, sofrem, entre as fases de concentração, processos de transferência, denominados de atenuação natural. Segundo a CETESB (2006), é necessária a utilização de fatores específicos de atenuação para verificação das concentrações de benzeno em outros meios possíveis de exposição humana. Dessa forma, os meios de atenuação utilizados, considerando as concentrações iniciais estimadas pelo Hydrus 1D, são fatores aplicados conforme a via de exposição específica. Determina-se, portanto, a concentração final de exposição nas dimensões de ingresso na fase vapor, na água e no solo:

Inalação de vapores do solo superficial,

$$Cvambext = (Vfs \times Cs) + (Vfss \times Css) + (Vfws \times Cwd)$$
⁽⁹⁾

subsuperficial e água subterrânea:

Onde, *Cvambext* é a concentração volatilizada para o ambiente externo (mg/m³), *Vfs* é o fator de volatilização no solo superficial (Kg-solo/m³-ar), *Cs* é a concentração média total no solo superficial (mg/Kg) 0 a 30 cm, *Vfss* é o fator de volatilização solo subsuperficial (Kg-solo/m³ar), *Css* é a concentração média total no solo subsuperficial (mg/Kg) 30 a 150 cm, *Vfws* é o fator de volatilização da água subterrânea (L-água/m³-ar) e *Cwd* é a concentração lixiviada para a água subterrânea, zona saturada, 150 a 640 cm.

2. Contato dérmico e ingestão oral do solo superficial:

$$Csexp = Cs - (Vfs \times Cs) \tag{10}$$

Onde, *Csexp* é a concentração no solo superficial de exposição, após a volatilização, *Cs* é a concentração média total no solo superficial (0 a 30 cm) e *Vfs* é o fator de volatilização aplicado ao solo superficial (Kgsolo/m³-ar). Nesse caso, o solo superficial é trabalhado na faixa de 0 a 30 cm de profundidade e as concentrações são medidas em unidades (mg/Kg).

3. Contato dérmico e ingestão oral de água subterrânea e superficial durante a recreação/natação:

$$Cwd = (Css \times Vfss) - Css) \times Lfwss$$
 (11)

Onde, Cwd é a concentração em fase líquida lixiviada para a zona de saturação (mg/L), faixa 150 a 640 cm (mg/L), Css é a concentração média total no solo subsuperficial (mg/Kg) 30 a 150 cm, Vfss é o fator de volatilização solo subsuperficial (Kg-solo/m³-ar) e Lfwss é o fator de lixiviação do solo subsuperficial (zona intermediária) para a zona saturada (Kg-solo/L-água).

Os cálculos das doses de ingresso são determinados com aplicação de equação geral (12). As modificações dos parâmetros

de exposição ocorrem conforme a via de ingresso (oral, dérmica ou inalatória), já que os parâmetros diferem conforme a rota de exposição adotada como cenário de contaminação (Tabela 1). Percebe-se, na construção da equação (12) abaixo, que a mesma é precedida de uma concentração (C) de benzeno inicial (ar, solo e água) e, posteriormente, parâmetros diversos de exposição (Tabela 1). O resultado dessa equação é denominado de dose de ingresso (DI), que é a variável inicial para a quantificação do risco toxicológico, bastando apenas multiplicar o valor estimado pelo fator de carcinogenicidade (SF) do contaminante, vinculada à via oral, dérmica e/ou inalatória (CETESB, 2001):

$$I = C \times \frac{IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$
(12)

O risco toxicológico, conforme ACBR pode ser realizado de forma direta para cada cenário e rota de exposição individualmente (Equação 13), com posterior agregação dos riscos conforme quantidade de rotas adotadas na modelagem do cenário de contaminação (Equação 14). A soma de todos os riscos por cada rota de exposição resulta na obtenção do risco total (agregado), isto é, a soma dos parâmetros (*I*) multiplicados pelo (*SF*) por cada rota selecionada na modelagem (CETESB, 2001):

$$Risco = I_n \times SF \tag{13}$$

$$Risco_T = \sum Risco_i$$
 (14)

Onde, I_n = doses de ingresso específicas para cada rota, SF = fator de carcinogenicidade oral, dérmica ou inalatória e risco total para cada rota de exposição.

Resultados e Discussão

A seção de resultados foi organizada conforme a metodologia aplicada. Primeiro, são apresentados os parâmetros de retenção e condutividade hidráulica do solo; a seguir, os parâmetros de reação do benzeno no solo, as estimativas das concentrações de benzeno por profundidade no solo e, por fim, a quantificação do risco toxicológico à saúde humana.

Perfil de retenção e condutividade hidráulica do solo

Os parâmetros obtidos após os resultados dos ensaios de caracterização do solo seguem abaixo na tabela 3. Percebe-se que, devido ao maior percentual de silte e de argila, na faixa de solo mais profunda (150 cm), a umidade saturada é um pouco maior. Os parâmetros utilizados para simulação do fluxo de água e solutos foram obtidos com o programa Rosetta Lite v. 1.1, modelo SSCBD (areia, silte, argila e densidade de campo).

Verifica-se que existe uma diferença nos parâmetros de umidade do solo e, também, nos valores de *Ks*, que são influenciados pela textura granulométrica e porosidade do solo. Na faixa de solo mais profunda, a condutividade hidráulica diminui, devido à presença de material argiloso, o que provoca maior retenção do fluxo de água. Essa redução também pode ser explicada pelo maior adensamento das partículas de solo, com redução dos poros com ar. Seguem abaixo os parâmetros retornados pela simulação (Tabela 3), conforme os resultados dos ensaios de classificação granulométrica (Tabela 2).

Os resultados dos ensaios de classificação granulométrica possibilitaram uma maior confiabilidade dos parâmetros de retenção e

Descrição	Símbolo	Solo a 30 cm	Solo a 150 cm
Textura Granulométrica	SSC (%)	89,25% areia 10,75% silte 0% argila	86% areia 13% silte 1% argila

Tabela 2 – Resultados dos ensaios de caracterização do solo conforme NBR № 6520/1995.

Fonte: Dados da Pesquisa / Lab. Caracterização de Solos – Eng. Civil – COPPE/UFRJ.

Tabela 3 - Parâmetros hidráulicos obtidos com o programa Rosetta Lite v. 1.1.

Descrição	Símbolo	Solo a 30 cm	Solo a 150 cm
Umidade residual	Qr	0,0419	0,0402
Umidade saturada	Qs	0,5292	0,5226
Variável de ajuste	Alpha	0,0598	0,0554
Variável de ajuste	Ν	1,7436	1,6249
Condutividade hidráulica saturada	Ks	549,75	461,40
Tortuosidade do Solo	L	0,5	0,5
$\Gamma_{\text{entry}} \Gamma_{\text{entry}} = 1/(2012)$			

Fonte: Santos et al. (2013).

condutividade hidráulica do solo, estimados pelo Hydrus 1D (Tabela 3). Esses parâmetros são de extrema relevância para a estimação do nível de concentração do contaminante no solo, ou seja, quanto maiores os valores de

Figura 1 – Teor de umidade do solo nos pontos de 30 cm (M1) e 150 cm (M2)

Curvas de Retenção de Umidade



Fonte: Santos et al. (2013).

Ks, por exemplo, maior será a concentração potencial infiltrada no solo, podendo atingir facilmente o lençol freático. Seguem abaixo o teor de umidade e a condutividade hidráulica, nas figuras 1 e 2 respectivamente:

Figura 2 – Condutividade hidráulica saturada nos pontos de 30 cm (M1) e 150 cm (M2).



Fonte: Santos et al. (2013).

Os valores estimados pelo Hydrus 1D (Figuras 1 e 2) com base nas informações da tabela 3, são próximos dos valores médios obtidos para solos arenosos em outros estudos (Rawls et al (1982)). Neste trabalho, a faixa média para umidade residual é de 0,001 a 0,039 (cm³/cm³), e para a umidade saturada de 0,374 a 0,500 (cm³/cm³). A condutividade hidráulica saturada pode variar entre 6 a 21 cm/h (144 a 504 cm/d) para solos de textura arenosa. Na figura 1, percebe-se que a curva característica para solos arenosos possui rápido declínio do teor de umidade, à medida que se reduz a carga hidráulica infiltrada no solo. Na figura 2, é possível compreender que a Ks está vinculada proporcionalmente ao teor de umidade do solo, elevando-se rapidamente quando alcança teores de 0,400 a 0,500 (cm³/cm³).

Fatores de reação do benzeno no solo

Os fatores de difusão em água e gás foram adotados como fixos ($Dw \ e \ Dg$) com 8,47E-01 cm²/d e 7,58E+03 cm²/d respectivamente, conforme a CETESB (2001). O coeficiente de adsorção (Kd) para o benzeno foi de 1,3E-02, com um Kow de 2,12 e a fração de carbono orgânico de 2,3E-04 (adimensional) adotada como mínima, considerando as características físico-químicas da areia silicosa, conforme estudo de Cordazzo apud Domenico e Schwartz (2000).

O valor do *Kd* obtido demonstra que as concentrações de benzeno podem facilmente ser lixiviadas para a água subterrânea. A constante de Henry (K_{H}) é a maior ou menor propensão do contaminante em volatizar-se (CETESB, 2001). O Hydrus 1D possui um banco de dados com os principais valores da constante de Henry para *COV*. Os valores atribuídos para os compostos *BTEX* foram: 0,22 (cm³/cm³) benzeno; 0,27 cm³/cm³) tolueno; 0,32 (cm³/ cm³) etilbenzeno; e 0,28 (cm³/cm³) xilenos. Dentre os compostos, o benzeno possui menor propensão de volatilização para o ambiente externo. Em relação ao cálculo da dispersão longitudinal vertical, realizado pela aplicação da equação (1), o valor obtido foi de 10,02 cm, tomando como referência uma possível pluma de contaminação que alcance a profundidade máxima de 640 cm.

Níveis de concentração do benzeno

Os níveis de concentração de benzeno foram estimados em três profundidades distintas, permitindo, assim, a verificação da influência dos fatores atmosféricos na elevação ou diminuição das concentrações de benzeno no perfil do solo, conforme a figura 3 abaixo. Os fluxos superficiais provocam uma elevação significativa do benzeno no período de 50 a 100 dias, como também no período 300 a 350 dias. A faixa de solo até 30 cm é a que mais sofre influência direta do fluxo superficial do soluto. As concentrações de benzeno infiltradas no solo para o período de 300 dias podem alcançar faixas mais profundas, atingindo a zona saturada do solo, portanto, os períodos de maior precipitação tornam o processo de infiltração muito mais grave, elevando as concentrações em todo o perfil do solo. A maior solubilidade do benzeno, em relação aos demais componentes da gasolina e diesel, torna ainda mais crítico o nível das concentrações nos períodos de maior fluxo superficial de água (precipitação), tornando-o mais móvel no solo. Como consequência, o contaminante pode alcançar longas distâncias, atingindo outros pontos de exposição, como fontes de água superficiais mais afastadas do ponto de contaminação de origem.

As informações apresentadas na figura 3 mostram que as concentrações de benzeno são mais elevadas na camada superficial do solo (até 30 cm). Tomando como referência

Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V.12 N.1 Jan./Abr. 2016

Figura 3 – Concentrações de benzeno obtidas por faixa, N1 (30 cm), N2 (150 cm) e N3 (640 cm)



Fonte: Santos et al. (2013).

as concentrações de intervenção fixadas pela CETESB (2001) para solos agrícolas e água subterrânea de 0,25 mg/Kg e 0,005 mg/L, respectivamente; e comparando com as concentrações obtidas na simulação, verificam-se elevadas concentrações, acima do limite estabelecido. As concentrações do benzeno volatilizado para o ambiente externo, obtidas na simulação (ver tabela 4, 5 e 6), apresentam valores moderadamente acima dos limites de exposição fixados pela CETESB (2001) para áreas rurais.

Concentrações de exposição, doses de ingresso e quantificação do risco toxicológico

As concentrações, inicialmente obtidas pelo modelo Hydrus 1D nos vários compartimentos ambientais, foram recalculadas considerando os processos de atenuação natural de volatilização, lixiviação e adsorção. Os fatores de atenuação natural, conforme estabelece a metodologia da CETESB (2006), possibilitaram a estimação mais precisa das concentrações de exposição. Figura 4 – Fluxo superficial de água obtido a partir dos fatores atmosféricos

Fluxo de Água Superficial (Precipitação)



Fonte: Santos et al. (2013).

O código computacional Hydrus 1D permitiu prever as concentrações iniciais médias em dimensões singulares (solo e/ou água), sendo que as concentrações de transferência entre as fases (intermeios) foram obtidas por meio de cálculos utilizando as equações de atenuação natural, principalmente com relação à fase vapor e à fase lixiviada do contaminante (Equações 9, 10 e 11). Portanto, após a aplicação dos fatores de atenuação natural (NAF), foi possível estimar as concentrações finais de exposição ao benzeno no ar, na água e no solo. A dinâmica de transferência das concentrações foi estabelecida de forma mais detalhada a partir da aplicação dos NAF, permitindo, assim, a quantificação do risco toxicológico para cada rota de exposição (cenários de contaminação) e vias de ingressos do benzeno (oral, dérmica e inalatória).

A partir da estimação das concentrações, no final do período de 396 dias de infiltração do benzeno, os valores foram convertidos para unidades de volume, conforme estabelecem as equações de cálculo das doses de ingresso individuais, adequadamente aplicadas para as dimensões ar, água e solo. As concentrações de exposição nessas dimensões foram estimadas após os processos de atenuação natural para as vias oral, dermal e inalatória. Nas tabelas abaixo, são expostos os resultados da aplicação dos fatores de atenuação, conforme equações (09), (10) e (11): O cálculo do risco toxicológico à saúde humana foi efetuado como explicado acima, inicialmente por rota de exposição isoladamente e, logo, pelo somatório das rotas de exposição adotadas na modelagem, obtendo, assim, o risco com base em uma exposição geral e

NAF	Descrição	Valor	
Vfs	Fator de volatilização solo superficial	8,38E-06 (Kg-solo/m ³ -ar)	
Cs	Concentração no solo superficial	6,17E+00 (mg/Kg)	
Vfss	Fator de volatilização solo subsuperficial	1,40E-03 (Kg-solo/m ³ -ar)	
Css	Concentração no solo subsuperficial	5,95E+00 (mg/Kg)	
Vfws	Fator de volatilização da água subterrânea (zona saturada)	1,09E-04 (L-água/m³-ar)	
Cwd	Concentração lixiviada para a água subterrânea	4,05E+00 (mg/L)	
Cvambext	Concentração volatilizada para ambiente externo	8,83E-03 (mg/m ³)	

Tabela 4 - Concentrações de exposição obtidas conforme equação (9)

Fonte: Santos et al. (2013).

Tabela 5 - Concentrações de exposição obtidas conforme equação (10)

NAF	Descrição	Valor
Cs	Concentração no solo superficial	6,1700E+00 (mg/Kg)
Vfs	Fator de volatilização solo superficial	8,38E-06 (Kg-solo/m ³ -ar)
Csexp	Concentração residual no solo superficial de exposição	6,1699E+00 (mg/Kg)

Fonte: Santos et al. (2013).

Tabela 6 – Concentrações de exposição obtidas conforme equação (11)

NAF	Descrição	Valor
Css	Concentração no solo subsuperficial	5,95E+00 (mg/Kg)
Vfss	Fator de volatilização solo subsuperficial	1,40E-03 (Kg-solo/m ³ -ar)
Lfwss	Fator de lixiviação do solo subsuperficial	6,82E-01 (Kg-solo/L-agua)
Cwd	Concentração em fase dissolvida na zona saturada	4,05E+00 (mg/L)

Fonte: Santos et al. (2013).

completa ao benzeno, o que caracteriza o risco total (Tabela 7). A evolução temporal das concentrações foi simulada no período total de 396 dias, e observada em 12 pontos temporais de contaminação. Os cálculos realizados com as equações das doses de ingresso (*DI*) tomam como base a concentração média após o período total, porém, também foram calculadas as doses de ingresso e as probabilidades de risco agregado para faixas de tempo menores. Isso permitiu uma análise mais detalhada da evolução das doses de ingresso e do risco toxicológico (Figura 5).

Os resultados obtidos na quantificação das doses de ingresso estão inseridos abaixo, juntamente com os riscos carcinogênicos obtidos pela aplicação dos Slope Factors (*SF*) de cada via (oral, dérmica e inalatória). O valor do risco total agregado obtido foi aplicado ao número total de indivíduos expostos na região contaminada (1710), obtendo-se o número de pessoas que poderão sofrer de câncer durante seu período de vida (70 anos). As doses de Ingresso Individual (*DI*) são as concentrações ingeridas, absorvidas e inaladas por pessoa adulta durante um dia. Todos os parâmetros de cálculo de entrada nas equações já foram supracitados.

Os fatores de carcinogenicidade (*SF*), utilizados na quantificação do risco toxicológico, foram: 5,50E-02 mg/L ou mg/Kg para ingestão oral, 5,67E-02 mg/L ou mg/Kg para contato dérmico e 2,73E-02 mg/m³ para inalação de vapores superficiais (U.S.EPA, 1996). Com base em uma população de 1710 adultos, aplicouse o risco total (Tabela 5) aproximado de 0,40%, obtendo-se o valor aproximado de 7 pessoas com risco de desenvolver câncer durante o seu tempo de vida.

Segundo a CETESB (2006), o limite de risco aceitável para o benzeno é de 10⁻⁵ para substâncias do grupo 1 (cancerígenos reconhecidos). Constata-se um valor de risco total quantificado de 10⁻³ superior ao limite estabelecido. Em relação às concentrações do benzeno, o valor estabelecido pela CETESB (2012) como

Rotas de Exposição	DI	SF	Risco
Ingestão oral de água	3,14E-02 mg/L. dia	5,50E-02 mg/L	1,73E-03
Contato dérmico com água	1,20E-02 mg/L. dia	5,67E-02 mg/L	6,79E-04
Ingestão oral de solo superficial	4,78E-03 mg/ Kg.dia	5,50E-02 mg/Kg	2,63E-04
Contato dérmico com solo superficial	1,10E-03 mg/ Kg.dia	5,67E-02 mg/Kg	6,25E-05
Inalação de vapor ambiente externo	6,77E-03 mg/ m ³ .dia	2,73E-02 mg/m ³	1,85E-04
Ingestão oral de água natação	1,88E-02 mg/L. dia	5,50E-02 mg/L	1,04E-03
Risco Agregado Total			3,95E-03

Tabela 7 - Doses de ingresso e riscos específicos obtidos por rota de exposição ao benzeno

Fonte: Santos et al. (2013).

SANTOS, A. S.; VELASCO, F. C. G.; LUZARDO, F. H. M.

limite no solo é de 1,5 mg/Kg, o valor médio, obtido na modelagem, foi de 6,16 mg/Kg. Já em relação à concentração estimada para a água subterrânea, considerando o valor limite de 0,005 mg/L , o valor médio obtido foi de 4,05 mg/L, justificando, portanto, os altos níveis de risco relacionados às rotas de exposição concernentes à ingestão e contato dérmico com a água contaminada. As concentrações volatilizadas de benzeno para o ambiente externo também ficaram um pouco acima da estimativa de risco publicada pela CETESB apud OMS (2012), onde o limite é de 1,7E-03 mg/ m³. Neste caso, a concentração de benzeno volatilizada para o ambiente externo foi de 8,83E-03 mg/m³, no entanto, é preciso considerar que os parâmetros adotados foram para um ambiente rural e aberto, com um tempo de exposição máximo de 1 h/dia, compreendendo que o benzeno, nessas condições, se dissipa rapidamente no ar. A partir das concentrações estimadas e dos riscos quantificados pelo processo de simulação numérica, foi possível verificar que a rota de maior relevância quanto ao risco toxicológico é a ingestão oral de água contaminada (consumo), seguida da ingestão oral eventual de água contaminada durante a natação/recreação. As rotas de menor ingresso foram a inalação por vapores do solo superficial no ambiente externo e o contato dérmico com o solo contaminado (Figura 5).

Figura 5 – Risco toxicológico obtido por tempo e rota de exposição



Fonte: Santos et al. (2013).

Nota: IOAC – Ingestão oral de água contaminada; CDAC – Contato dérmico com água contaminada; IOSC
 – Ingestão oral de solo contaminado; CDSC – Contato dérmico com solo contaminado; IOACN/R
 – Ingestão oral de água contaminada durante natação/recreação; IVAE – Inalação de vapores do solo superficial no ambiente externo.

Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V.12 N.1 Jan./Abr. 2016

Conclusões

A avaliação do risco toxicológico à saúde humana, considerando aspectos integrados de modelagem matemática e simulação numérica através do Hydrus 1D, juntamente com a metodologia ACBR da CETESB (2001) e CETESB (2006), permitiu estimar as concentrações e níveis de risco toxicológico para o benzeno. A utilização do Hydrus 1D, na modelagem de contaminação de solo por COV, mostrou ser eficiente na mensuração unidimensional das concentrações. Foi necessário definir propriedades específicas do solo, como também adaptar e aplicar outras formulações para quantificar as concentrações finais de exposição, ou seja, concentrações iniciais obtidas pelo modelo Hydrus 1D foram recalculadas considerando os processos de atenuação natural de volatilização, lixiviação e adsorção.

Os resultados apontam níveis de riscos preocupantes em cenários de exposição em longo prazo. A avaliação do risco toxicológico obtida no presente trabalho sugere a necessidade do planejamento de processos subsequentes de remediação, pois o risco total calculado alcançou um valor acima do limite de referência. Analisando as rotas de exposição de forma direta, a ingestão e o contato dérmico com a água contaminada, estas, também, superaram o nível de referência. Dessa forma, a partir da determinação do limite máximo aceitável de benzeno na fonte de água utilizada para consumo da população, é possível atribuir metas de prevenção para as rotas citadas. Após a definição das metas de prevenção, a orientação da CETESB (2006) é a imediata aplicação do monitoramento dos níveis de concentração de benzeno na fonte de água e o tratamento nos pontos de consumo. Em caso de acontecer a contaminação, é preciso notificar a empresa responsável e os órgãos fiscalizadores para o mapeamento da área total contaminada e posterior delimitação de uma área crítica de mitigação. O objetivo do mapeamento é a aplicação de técnicas de bombeamento e tratamento de toda a água subterrânea da área crítica ou de redução das concentrações por processos naturais de degradação biológica (CETESB, 2001). Por fim, após os processos de mitigação, deve-se realizar uma nova avaliação de risco toxicológico para verificação do alcance da meta de remediação prevista.

O presente estudo caracterizou-se por utilizar modelos numéricos para a compreensão do processo de infiltração e estimação das concentrações em diferentes compartimentos do solo, subsidiando a avaliação do risco toxicológico. Salientase que, usualmente, os processos de avaliação de risco são aplicados em áreas já contaminadas, caso em que há necessidade de dados reais de monitoramento de campo. Neste estudo, o enfoque foi o desenvolvimento de uma metodologia de quantificação do risco toxicológico preditiva, com ênfase na prevenção, sendo aplicável em possíveis áreas com potencial de poluição por COV, resultando assim, em um método que possibilita a observação de informações e a tomada de decisões para minimização do risco toxicológico de forma preventiva, sendo aplicável a qualquer tipo de contaminante orgânico em diferentes estruturas de solo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da CA-PES e ao Laboratório de Geotecnia do Curso de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ.

Referências

182

BATALHA, M. S. **Transporte multicomponente dos contaminantes liberados no ambiente pela aplicação de fosfogesso**. 2011. 85 p.: il.; Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE, 2011.

CAMPOS, Â. A. **Simulação numérica do movimento de água e solutos em solo não saturados.** 2007. [s. p.]. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Espírito Santo, 2007.

CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.; BARBOUR, E. D.; TOFFOLI, F. F. **Gestão da qualidade e risco de contaminação do recurso hídrico subterrâneo**. Águas Subterrâneas, São Paulo, (Suplemento), p. 1-20, 2004. (XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas).

CHAVES, H. M. L. Sensibilidade do modelo Hydrus aos parâmetros hidráulicos do solo em diferentes texturas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos - RBRH**, Brasília, v. 14, n.2, p. 33-37, Abr/Jun 2009.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Avaliação de risco toxicológico a saúde humana 9000.** São Paulo: CETESB Projeto GTZ, 2001. Cap. IX.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ações corretivas baseadas em risco (ACBR) aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo e outros combustíveis líquidos. São Paulo, CETESB, 2006. (Anexo VII).

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação toxicológica:** Benzeno, CETESB, Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. São Paulo: CETESB, 2012.

CORDAZZO, J. **Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas**. 2000. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2000.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos.** CNPS, 2 ed. rev. atual. Rio de Janeiro. 1997.

HURST, M. V. Hidrologic effects of sand mining in Lake County, Florida. Independent Geological Services, Inc., E. R. Jahna Industries, Inc. Davenport, FL, 2002.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. População. **Censo demográfico** 2000. Resultados preliminares da amostra. Disponível em: http://www.ibge.gov.br. Acesso em 6 nov. 2012.

INEMA. Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos Pluviometria. **Monitoramento pluviométrico**. Índices de precipitação anual 2011-2012. Disponível em: http://www.inema. ba.gov.br>. Acesso em: 6 nov. 2012.

Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V.12 N.1 Jan./Abr. 2016

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. **Mapas climatológicos**. Índices de evapotranspiração e umidade relativa do ar anual 2011-2012. Disponível em: http://www.inmet.gov.br. Acesso em: 6 nov. 2012.

JANKOSZ, A. V. Calibração e validação do modelo matemático Hydrus 1D através de colunas de solo em laboratório. Curitiba, 2008.

JURY, W.A.; HORTON, R. Soil physics. 6th ed, John Wiley & Sons Inc. 2004.

MAZZUCO, L. M. Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2004.

MINELLA, J. P. G.; GUBIANI, P. I.; MALLMANN, J. K.; REICHERT, M.; REINERT, D. J. Simulação do fluxo de água em coluna de areia com o Hydrus – 2D. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA: novos caminhos para agricultura conservacionista no Brasil, 18., 2010, Teresina. Anais... Teresina: [S.I.], 2010. p.1-4.

MME. Ministério de Minas E Energia. **Areia Industrial**. Relatório técnico 44, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, Brasília, DF, 2010.

MOREIRA, M. D. Areia silicosa de alta pureza de Santa Maria Eterna: Belmonte, Bahia. Salvador, CBPM, 2005.

MOREIRA, M. D. Projeto Santa Maria Eterna, Bahia, Salvador, CBPM, 1997.

MORI, V. **Metalurgia do silício**: processos de obtenção e impactos ambientais CETEM/ MCT, Série Tecnologia Ambiental, 41, Rio de Janeiro, 2007.

KUYUCAK, N. Selecting suitable methods for treating mining effluents. Golder Associates Ltd., Ontario, Canada, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Methods of assessing risk to health from exposure to hazards released from waste landfills, European Centre for Environment and Health, LODZ, Poland, 2000.

WISCONSIN GEOLOGICAL SURVEY (WGS). Silica sand mining in Wisconsin. Wisconsin Department of Natural Resources, Madison, WI, 2012.

OLIVEIRA, R. C. N.; CAMPOS, R. P.; HADDAD, A. N. Análise de risco do setor de extração de areia rio Preto – Estudo de caso. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 19., 2011, Maceió. Anais... Maceió: ABRH, 2011. p. 1-17.

OR, D.; WRAITH, J. M.; TULLER, M. Agricultural and environmental soil physics, section 2 - Water Flow in Soils (Hydrodynamics), 2002. p. 101, Fall.

PINTO, C. S.. Curso básico de mecânica dos solos. 3 ed. Oficina de Textos, São Paulo, 2006.

RAWLS, W.J.; BRAKENSIEK, D.L.; SAXTON, K.E. Estimation of soil water properties. Trans. Asae, v. 25, n. 5, p. 1316-1320, 1982.

RUBIO, C. Hidrodinámica de los suelos de um área de montaña media mediterrânea sometida a câmbios de uso y cubierta. Universitat Autònoma de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Institut de Ciències de La Terra "Jaume Almera", 2005.

SAIFADEEN, A.; GLADNYEVA, R. **Modeling of solute transport in the unsaturated zone using HYDRUS-1D**: Effects of hysteresis and temporal variability in meteorological input data, LUP, Division of Water Resources Engineering, 2012.

SAITO, H. et al. Numerical analysis of coupled water, vapor, and heat transport in the vadose zone. **Published in Vadose Zone Journal**, v. 5, p. 784–800, 2006.

ŠIMŮNEK, J. M.; SEJNA, M.; SAKAI, H. S.; VAN GENUCHTEN M. TH. The HYDRUS -1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, V. 4.0x, Series 3, DES, UC Riverside, CA, USA, 2008.

SUÁREZ, F. et al. Transport of simazine in unsaturated sandy soil and predictions of its leaching under hypothetical field conditions. Journal of Contaminant Hydrology 94, Elsevier, p. 166–177, 2007.

TODD, D. K.; MAYS, L. W. **Groundwater hydrology**. Third Edition, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., USA, 2005.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). Soil screening guidance: Technical background document. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA/540/R-95/128. Washington, D.C. May, 1996.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). The UNSODA Unsaturated Soil Hydraulic Database. EPA/600/R-96/095, 1996.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). **Toxicological review of benzene**: noncancer effects. IRIS/EPA, 2002.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). Using Soil Guideline Values. Science Report SC050021/SGV introduction. Bristol: Environment Agency, 2009.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **2011 minerals yearbook:** silica advance release, U.S. Department of the Interior, Washington, D.C., USA, March, 2013.

VAN GENUCHTEN, M.TH. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society America Journal**, v.44, n.5, p.892 898, 1980a.

184

VAN GENUCHTEN, M. TH. Determining transport parameters from solute displacement experiments. Report N.118, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, 1980b.

XU, M.; ECKSTEIN, Y. Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale. **Ground Water**, v. 33, n. 6, p. 905–908, 1995.