



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS CURITIBANOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOSISTEMAS AGRÍCOLAS E NATURAIS

Mayrine Silva

**Avaliação de risco ecológico em uma área contaminada por vazamento de um oleoduto**

Curitibanos  
2021

Mayrine Silva

**Avaliação de risco ecológico em uma área contaminada por vazamento de um oleoduto**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ecossistemas Agrícolas e Naturais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr. Júlia Carina Niemeyer

Curitiba

2021

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

Silva, Mayrine  
Avaliação de Risco Ecológico de uma área contaminada por vazamento de um oleoduto / Mayrine Silva ; orientadora, Júlia Carina Niemeyer, 2021.  
128 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Curitibanos, Programa de Pós-Graduação em Ecossistemas Agrícolas e Naturais, Curitibanos, 2021.

Inclui referências.

1. Ecossistemas Agrícolas e Naturais. 2. Avaliação de Risco Ecológico. 3. Áreas Contaminadas. 4. Petróleo. I. Niemeyer, Júlia Carina. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ecossistemas Agrícolas e Naturais. III. Título.

Mayrine Silva

**Avaliação de risco ecológico em uma área contaminada por vazamento de um oleoduto**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Enrico Mendes Saggiaro, Dr.  
Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ/RJ)

Talita de Azevedo Aguiaro Pereira, Dr.<sup>a</sup>  
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES/RJ)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em ciência.

---

Prof. Alexandre Siminski, Dr.  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Profa. Júlia Carina Niemeyer, Dra.  
Orientadora

Curitiba, 2021.

À minha mãe, Maricelma, por todo o suporte e apoio incondicional durante toda a minha trajetória, dedico.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me concedido saúde para concluir mais esta etapa.

À minha mãe Mari e ao meu padrasto Luciano pelo apoio incondicional, por suportarem a distância, a minha ausência em momentos especiais ao longo destes anos e por todo o esforço que sempre fizeram para que eu alcance meus objetivos.

À Universidade Federal de Santa Catarina, a todos os professores, servidores e técnicos administrativos por todo o esforço e ensino de excelência, público, gratuito e de qualidade mesmo em frente a tantas dificuldades e a diminuição do investimento em educação e ciência.

À professora Júlia, por todo carinho, dedicação, paciência e ensinamentos durante toda a minha trajetória na UFSC desde o início da graduação até o mestrado.

A todos os integrantes do meu grupo de pesquisas, NECOTOX. Em especial à Fernanda de Santo, Nádia, Guilherme Alves, Ana Kroll, Simone e Andrei, sem a ajuda de vocês eu não teria chegado até aqui.

Aos integrantes do LEBAC – UNESP por todo o auxílio, suporte e parceria durante a realização da fase de campo deste trabalho. Em especial, ao Marcos Perdiza, por toda alegria, auxílio, parceria e conselhos.

A todas as amigas que o mestrado me trouxe, em especial à Anna Meirelles, Letícia, Fábio, Maria Virgínia, Fernanda, Ketlin e Gabriela. Agradeço por todos os momentos bons e por todo apoio e suporte durante os momentos difíceis pelos quais passamos juntos. Em especial, agradeço à Juliana Mota por todo amor, paciência, companheirismo e suporte. Você me fortalece!

Às minhas amigas Carolina Novicki, Daniceli Barcellos e Marina Sbardella por caminharem sempre comigo mesmo que, agora, mais distantes fisicamente. Nossos bons momentos estarão sempre guardados no meu coração.

À Petrobrás pela concessão da bolsa de mestrado que possibilitou a realização deste trabalho de pesquisa científica.

**Muito obrigada.**

## RESUMO

Substâncias derivadas do petróleo, como os hidrocarbonetos, são altamente hidrofóbicas e persistentes, e por isso, muito difíceis de serem removidas do ambiente, e estão presentes em uma gama de áreas contaminadas no mundo todo. Com o intuito de avaliar os impactos em áreas contaminadas, a Avaliação de Risco Ecológico (ARE) surge como uma ferramenta para a tomada de decisão para o gerenciamento destes locais. A ARE baseada na Tríade aplica três linhas de evidência: a química, a ecológica e a ecotoxicológica. Os resultados das três linhas permitem a aplicação de cálculos específicos para estimar o risco ecológico integrado. O objetivo deste trabalho foi realizar uma ARE em uma área contaminada por vazamento de um oleoduto. Foram avaliados 22 pontos amostrais, três pontos de referência, para o compartimento terrestre; dez pontos amostrais para água subterrânea e cinco para águas superficiais e sedimento, à montante e à jusante do corpo d'água atingido. Foram realizados ensaios agudos (fase 1) de comportamento de fuga e letalidade de minhocas *Eisenia andrei* e germinação de alface (*Lactuca sativa*). O compartimento aquático foi avaliado com ensaio de imobilidade de *Daphnia similis*. Na fase 2, foram realizados ensaios de reprodução de colêmbolos (*Folsomia candida*) e enquitreídeos (*Enchytraeus crypticus*); avaliação do crescimento e biomassa de alface (*L. sativa*) e de uma espécie arbórea (*Mimosa scabrella*; bracatinga); avaliação da reprodução de *Ceriodaphnia dubia* com água subterrânea, superficial e elutriatos de sedimentos; e avaliação do crescimento e biomassa de lentilha d'água (*Lemna minor*) com elutriatos. Como avaliações ecológicas a campo, foi aplicado o método *bait lamina* e realizada a avaliação ecológica da comunidade bentônica em sedimentos. Todos os dados foram analisados por meio da ANOVA seguida do teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando cumpridos os critérios de normalidade e homogeneidade das variâncias; ou usando estatística não-paramétrica com o teste de Kruskal-Wallis, seguido do teste de Dunn ( $p < 0,05$ ). A análise química não detectou contaminação por derivados do petróleo na camada superficial do solo (0-20 cm). Os ensaios ecotoxicológicos indicaram impacto sobre a reprodução de enquitreídeos e colêmbolos, redução da biomassa da parte aérea e de raízes para plantas, em solo coletado em diversos pontos de amostragem, mas especialmente os pontos do lote mais atingido pela contaminação e que foi local dos trabalhos de remediação no passado. Os invertebrados aquáticos indicaram ecotoxicidade aguda em pontos de águas subterrâneas sob influência da contaminação (imobilidade entre 20 e 100%). No córrego adjacente à área, os ensaios apontaram ecotoxicidade em água e sedimentos, porém também no ponto mais à montante, o que pode indicar influência antrópica de outra natureza. A análise da comunidade bentônica apresentou baixa riqueza (<5) de táxons em todos os pontos, inclusive no ponto mais a montante, corroborando o indicado pelos ensaios de ecotoxicidade. Os dados ecológicos indicaram redução (<10%) na atividade alimentar de organismos edáficos em todos os pontos, com grande variabilidade, provavelmente em relação à cobertura vegetal ou usos do solo. Em geral, os valores de risco integrado indicaram risco ecológico moderado (entre 0,50 e 0,75) em oito pontos. Tais resultados podem estar relacionados a substâncias não analisadas, aplicadas durante as atividades de remediação do local, a metabólitos oriundos do processo de degradação ou à atividades antrópicas não identificadas. Devido aos valores de desvio padrão  $>4$  na integração entre as linhas de evidência, recomenda-se análises adicionais para redução das incertezas.

**Palavras-chave:** Áreas Contaminadas. Avaliação de Risco Ecológico. Petróleo.

## ABSTRACT

Petroleum-derived substances, such as hydrocarbons, are highly hydrophobic and persistent, and therefore exceedingly difficult to remove from the environment, and are present in a range of contaminated areas worldwide. To evaluate the impacts on contaminated areas, the Ecological Risk Assessment (ERA) emerges as a tool for decision making for the management of these sites. Triad-based ERA applies three lines of evidence: chemistry, ecological and ecotoxicological. The results of the three lines allow the application of specific calculations to estimate the integrated ecological risk. The objective of this work was to carry out an ERA in an area contaminated by leakage of a pipeline. Twenty-two sampling points, three reference points for the terrestrial compartment; ten sampling points for groundwater and five for surface water and sediment, upstream and downstream of the affected body of water were evaluated. Acute trials (phase 1) of escape behavior and lethality of earthworms *Eisenia andrei* and lettuce germination (*Lactuca sativa*) were performed. The aquatic compartment was evaluated with an immobility assay of *Daphnia similis*. In phase 2, breeding tests of springtails (*Folsomia candida*) and *Enchytraeus crypticus* were carried out, evaluation of the growth and biomass of *L. sativa* and a tree species (*Mimosa scabrella*; bracinga); evaluation of *Ceriodaphnia dubia* reproduction with groundwater, surface water and sediment elutriates; and evaluation of the growth and biomass of *Lemna minor* with elutriates. As ecological evaluations in the field, the *bait lamina* method was applied and the ecological evaluation of the benthic community in sediments was performed. All data were analyzed using the ANOVA followed by Dunnett's test ( $p < 0.05$ ), when the criteria of normality and homogeneity of variances were met; or using non-parametric statistics with the Kruskal-Wallis test, followed by Dunn's test ( $p < 0.05$ ). Chemical analysis did not detect contamination by petroleum derivatives in the surface layer of the soil (0-20 cm). The ecotoxicological tests indicated impact on the reproduction of *E. crypticus* and *F. candida*, reduction of shoot biomass and roots for plants, in soil collected at several sampling points, but especially the points of the most affected by contamination and which was the site of remediation work in the past. Aquatic invertebrates indicated acute ecotoxicity at groundwater points under the influence of contamination (immobility between 20 and 100%). In the stream adjacent to the area, the tests indicated ecotoxicity in water and sediments, but also in the upstream, which may indicate anthropic influence of another nature. The analysis of the benthic community showed low richness (<5) of taxa in all points, including the most upstream point, corroborating the indicated by ecotoxicity tests. Ecological data indicated a reduction (<10%) in the feeding activity of soil organisms at all points, with great variability, probably in relation to vegetation cover or land uses. In general, the integrated risk values indicated moderate ecological risk (between 0.50 and 0.75) at eight points. These results may be related to unanalyzed substances, applied during site remediation activities, metabolites derived from the degradation process or unidentified anthropic activities. Due to the standard deviation values  $>4$  in the integration between the lines of evidence, additional analyses are recommended to reduce uncertainties.

**Keywords:** Contaminated Sites. Ecological Risk Assessment. Petroleum.

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 1: Modelo conceitual e plano de análises.

Figura 1- Localização da área de estudo e dos pontos amostrais utilizados.....	33
Figura 2 - Modelo conceitual para a avaliação de risco ecológico na área contaminada no interior do Estado do Rio de Janeiro. Caixa em preto, representa a fonte de contaminação. Caixas em cinza representam os compartimentos ambientais afetados. Vias de exposição identificadas por setas e receptores ecológicos por cilindros. Em destaque, os receptores ecológicos avaliados neste estudo. ....	36

### Capítulo 2: Avaliação detalhada do risco ecológico.

Figura 1 – Localização espacial dos pontos de coleta. ....	53
Figura 2 – Pontos amostrais para coleta de amostras de água subterrânea (poços de monitoramento). ....	55
Figura 3 – Porcentagem de indivíduos da espécie <i>E. andrei</i> (média ± desvio padrão) nos solos teste e controle (S25). Asteriscos (*) representam diferenças significativas segundo o teste exato de Fisher ( $p < 0,05$ ), indicando fuga do solo contaminado. A linha vermelha indica perda da função habitat (>80% dos organismos no controle). ....	65
Figura 4 – Sobrevivência de minhocas da espécie <i>E. andrei</i> (média ± desvio padrão) nos solos teste e controle (S22). ....	66
Figura 5 – Espécime de minhoca, não identificado, encontrado durante a fase de coleta de amostras de solo. ....	67
Figura 6 – Germinação de sementes de <i>L. sativa</i> expostas aos elutriados das amostras de solo. Não houve diferença estatisticamente significativas segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ), comparados ao solo de referência (S22). ....	67
Figura 7 - Comprimento de radícula de sementes de <i>L. sativa</i> quando expostas aos elutriados das amostras de solo. Não houve diferença estatística, segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ), comparados ao solo de referência (S22). ....	68
Figura 8 - Reprodução de <i>F. candida</i> (número médio de juvenis ± desvio padrão) após 28 dias de exposição às amostras de solo. Barras com asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas (teste de Dunnett, $p < 0,05$ ). Para a primeira etapa, foram comparados ao S22 os pontos S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S13, S17 e S25; para a segunda etapa foram comparados ao S22* os pontos S12, S14, S15, S16, S18, S19, S20, S21, S24, S25*. ....	69

Figura 9 - Reprodução de <i>E. crypticus</i> (número médio de juvenis $\pm$ desvio padrão) após 28 dias de exposição. Asteriscos (*) indicam redução significativa da reprodução em comparação ao solo de referência (S22) (ANOVA, Dunnett, $p < 0,05$ ).....	70
Figura 10 - Crescimento de parte aérea (média $\pm$ desvio padrão) de <i>L. sativa</i> após 15 dias de exposição às amostras de solo. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas, segundo o teste não paramétrico Dunn ( $p < 0,05$ ) em comparação ao S22. ....	72
Figura 11 - Biomassa de parte aérea (média $\pm$ desvio padrão) de <i>L. sativa</i> após 15 dias de exposição em solo. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao solo de referência (S22). ....	73
Figura 12 - Crescimento de parte aérea (média $\pm$ desvio padrão) de <i>M. scabrella</i> exposta as amostras de solo coletadas. Não houve diferença estatisticamente significativa, segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ), quando comparado ao solo de referência (S22). ....	74
Figura 13 - Biomassa de parte aérea (média $\pm$ desvio padrão) de <i>M. scabrella</i> após 35 dias expostas as amostras de solo coletadas. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao S22. ....	74
Figura 14 - Crescimento de raízes (média $\pm$ desvio padrão) de <i>M. scabrella</i> expostas as amostras de solo coletadas. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao S22. ....	75
Figura 15 - Biomassa de raízes (média $\pm$ desvio padrão) de <i>M. scabrella</i> expostas aos solos coletados. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas em relação ao solo de referência S22, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ). ....	76
Figura 16 - Número de frentes de <i>L. minor</i> ao final do ensaio. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas, comparados ao elutriato S22, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ). ....	77
Figura 17 - Comprimento de raiz de <i>L. minor</i> ao final do ensaio. Asteriscos (*) indicam diferenças estatisticamente significativas, comparados ao elutriato S22, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ). ....	77
Figura 18 - Biomassa de <i>L. minor</i> ao final do ensaio. Não houve diferenças estatisticamente significativas, comparados ao elutriato S22, segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ). ....	78
Figura 19 - Porcentagem de consumo (média $\pm$ desvio padrão) das iscas <i>bait lamina</i> expostas a campo por um período de 20 dias durante o mês de setembro de 2019. Não houve diferenças estatisticamente significativas em relação ao solo de referência (ANOVA, Dunnett, $p < 0,05$ ). ....	79

Figura 20 - Valores de risco integrado (linhas de evidência química, ecológica e ecotoxicológica. Asteriscos (\*) representam pontos amostrais com desvio padrão > 0,4. Cores diferentes para diferentes usos aceitáveis, vermelho: áreas industriais com solos selados; amarelo: áreas residenciais ou industriais; verde: áreas agrícolas, residenciais e/ ou industriais.  
.....92

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 1: Modelo conceitual e plano de análises.

Tabela 1- Principais contaminantes de interesse avaliados. HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos); BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno).....	38
Tabela 2 – Organismos-teste e seus respectivos endpoints avaliados para a realização da ARE. ....	40

### Capítulo 2: Avaliação detalhada do risco ecológico.

Tabela 1 – Interpretação dos valores de risco integrado, por ponto amostral, adaptado de Jensen e Mesman (2006).....	63
Tabela 2 – Valores de risco e sua interpretação, por classe de uso do solo, adaptado de Jensen e Mesman (2006).....	64
Tabela 3 – Cálculo de risco para a linha de evidência química. Valores apresentados para metais Ba (Bário), Cr (Cromo) e Zn (Zinco) com base nos valores de prevenção da legislação vigente: CONAMA 420 de 2009. Segundo Jensen e Mesman (2006), quanto mais próximo de 1,00 maior o risco para o metal avaliado. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático. ....	81
Tabela 4 – Concentrações de metais (g) de interesse Ba (Bário), Cr (Cromo) e Zn (Zinco) que ultrapassam (*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático. ....	83
Tabela 5 – Concentrações de do composto Naftaleno (HPA) de interesse. Valores que ultrapassam (*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático. ....	84
Tabela 6 – Concentrações de compostos Tolueno, m,p-Xilenos, o-Xileno (BTEX), para os dois últimos compostos foram utilizados o valor de prevenção para Xileno. Valores que ultrapassam (*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático. ....	86
Tabela 7 – Cálculo de risco para linha de evidência ecotoxicológica. Valores apresentados para os ensaios crônicos, reprodução dos invertebrados <i>F. candida</i> , <i>E. crypticus</i> ; crescimento e biomassa de <i>L. sativa</i> e <i>M. scabrella</i> e inibição do crescimento de <i>Lemna minor</i> . Segundo Jensen e Mesman (2006), quanto mais próximo de 1,00 maior o risco. Dados ausentes (-) para os ensaios onde foi utilizado o controle natural para realização do cálculo.....	89

Tabela 8 – Valores de risco para cada linha de evidência, referente ao solo superficial: ChLoE (Linha de Evidência Química); EcLoE (Linha de Evidência Ecotoxicológica); ELoE (Linha de Evidência Ecológica). Valores de risco integrado são seguidos do desvio padrão. Asterisco (\*) representa um desvio padrão >0,4, indicando necessidade de refinamento da análise. .... 91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANOVA Análise de Variância
- ARE Avaliação de Risco Ecológico
- BTEX Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno
- BOD *Biochemical Oxygen Demand*
- CE Concentração de Efeito
- CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CRA Capacidade de Retenção de Água
- FEAM Fundação Estadual do Meio Ambiente (MG)
- HPA Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- INEA Instituto Estadual do Meio Ambiente (RJ)
- ISO *International Organization for Standardization*
- LEBAC Laboratório de Estudos de Bacias
- OBC *Oxygen BioChem*<sup>®</sup>
- OCDE *Organization for Economic Co-operation and Development*
- SAT Solo Artificial Tropical
- HTP Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
- US-EPA *United States Environmental Protection Agency*

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>18</b>
<b>Capítulo 1: Modelo conceitual e plano de análises.</b>	
<b>1       INTRODUÇÃO.....</b>	<b>24</b>
<b>2       AVALIANDO ÁREAS CONTAMINADAS NO BRASIL.....</b>	<b>25</b>
<b>3       CONTAMINAÇÃO POR ATIVIDADES DE EXPLORAÇÃO DO PETRÓLEO.....</b>	<b>28</b>
<b>4       ÁREA DE ESTUDO: LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO.....</b>	<b>30</b>
<b>5       MODELO CONCEITUAL .....</b>	<b>34</b>
<b>6       PLANO DE ANÁLISES.....</b>	<b>37</b>
<b>7       CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>
<b>Capítulo 2: Avaliação detalhada do risco ecológico</b>	
<b>1       INTRODUÇÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>2       MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>52</b>
<b>2.1     COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO.....</b>	<b>52</b>
<b>2.2     COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS E DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS .....</b>	<b>54</b>
<b>2.3     COLETA DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.....</b>	<b>55</b>
<b>2.4     ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE .....</b>	<b>55</b>
<b>2.4.1   Ensaio de Fuga com Oligoquetas .....</b>	<b>56</b>
<b>2.4.2   Ensaio de Letalidade com Oligoquetas.....</b>	<b>56</b>
<b>2.4.3   Ensaio de germinação de sementes e crescimento de raiz de alface (<i>L. sativa</i>) .....</b>	<b>57</b>
<b>2.4.4   Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> .....</b>	<b>57</b>
<b>2.4.5   Ensaio de Reprodução com Invertebrados Edáficos .....</b>	<b>58</b>
<b>2.4.5.1 <i>Folsomia candida</i> (Colêmbolos).....</b>	<b>58</b>
<b>2.4.5.2 <i>Enchytraeus crypticus</i> (Enquitreídeos).....</b>	<b>59</b>
<b>2.4.6   Ensaio de reprodução com o invertebrado aquático <i>Ceriodaphnia dubia</i>.....</b>	<b>59</b>

<b>2.4.7</b>	<b>Ensaio de crescimento e biomassa de plantas terrestres</b> .....	<b>60</b>
2.4.7.1	<i>Lactuca sativa</i> L. (Alface).....	60
2.4.7.2	<i>Mimosa scabrella</i> Benth. (Bracatinga).....	60
<b>2.4.8</b>	<b>Ensaio de inibição do crescimento da planta aquática <i>Lemna minor</i> (Lentilha d'água)</b> .....	<b>61</b>
2.5	AVALIAÇÃO ECOLÓGICA .....	61
<b>2.5.1</b>	<b>Avaliação da atividade alimentar da fauna edáfica – método <i>bait lamina</i></b> .....	<b>61</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Avaliação ecológica da comunidade bentônica em sedimentos</b> .....	<b>62</b>
2.6	CÁLCULO DE RISCO ECOLÓGICO .....	62
2.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	64
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>65</b>
3.1	ENSAIO DE FUGA COM OLIGOQUETAS .....	65
3.2	ENSAIO DE LETALIDADE COM OLIGOQUETAS.....	66
3.3	GERMINAÇÃO DE SEMENTES E CRESCIMENTO DE RAIZ DE ALFACE ( <i>L. sativa</i> ) .....	67
3.4	ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>Daphnia similis</i> .....	68
3.5	ENSAIOS DE REPRODUÇÃO COM INVERTEBRADOS EDÁFICOS .....	69
<b>3.5.1</b>	<b><i>F. candida</i> (Colêmbolos)</b> .....	<b>69</b>
<b>3.5.2</b>	<b><i>Enchytraeus crypticus</i> (Enquitreídeos)</b> .....	<b>70</b>
3.6	ENSAIO DE REPRODUÇÃO COM O INVERTEBRADO AQUÁTICO <i>Ceriodaphnia dubia</i> .....	71
<b>3.6.1</b>	<b>Ensaio de crescimento e biomassa de plantas terrestres</b> .....	<b>71</b>
3.6.1.1	<i>L. sativa</i> (Alface).....	71
3.6.1.2	<i>Mimosa scabrella</i> (Bracatinga).....	73
<b>3.6.2</b>	<b>Ensaio de inibição do crescimento da planta aquática <i>L. minor</i> (Lentilha d'água)</b> .....	<b>76</b>
3.7	AVALIAÇÃO ECOLÓGICA .....	79

3.7.1	Avaliação da atividade alimentar da fauna edáfica – método <i>bait lamina</i> .....	79
3.7.2	Avaliação ecológica da comunidade bentônica em sedimentos .....	79
3.8	AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO .....	80
3.8.1	Linha de evidência química para metais .....	80
3.8.2	Linha de evidência química para hidrocarbonetos .....	84
3.8.3	Linha de evidência ecotoxicológica .....	87
3.8.4	Linha de evidência ecológica.....	90
3.8.5	Risco integrado.....	90
4	DISCUSSÃO .....	93
5	CONCLUSÃO.....	103
	REFERÊNCIAS .....	105
	APÊNDICES .....	113

## INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação do meio ambiente, provocada por seres humanos, ocorre desde períodos pré-históricos. A partir da Revolução Industrial ocorreu um aumento considerável das substâncias depositadas no meio ambiente, incluindo uma variedade de compostos orgânicos e metais. A contaminação do solo e, conseqüentemente, das águas subterrâneas tornou-se objeto de estudo e preocupação nas últimas décadas (FERREIRA; LOFRANO; MORITA, 2020; SWARTJES, 2010).

Somente no início dos anos 1970 é que alguns países começaram a desenvolver políticas públicas voltadas para a proteção de áreas contaminadas. Segundo Sánchez (2012), os exemplos mais emblemáticos desta época foram: *Love Canal* (EUA) e *Lekkerkerk* (Holanda) onde os resíduos industriais, principalmente químicos, que depositados inadequadamente, provocaram problemas relacionados à saúde humana e ao meio ambiente. A percepção da grandiosidade do problema e a pressão, por parte da sociedade, levaram estes países a desenvolver metodologias para o gerenciamento de áreas contaminadas a fim de facilitar os processos de tomada de decisão relacionados às formas de intervenção mais adequadas para estas áreas (MOURA; CAFFARO FILHO, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016).

Com o intuito de avaliar os impactos gerados aos ecossistemas, provocados por atividades antrópicas, surge no início dos anos 1990 a Avaliação de Risco Ecológico (ARE), que pode ser aplicada tanto de forma prospectiva quanto retrospectiva (PEREIRA *et al.*, 2018). Esta metodologia permite a avaliação, tanto qualitativa quanto quantitativa, por meio de diferentes parâmetros, dos efeitos adversos nos meios biótico e abiótico (PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPINDOLA, 2019). Atualmente, uma das abordagens mais utilizadas é a embasada no conceito da Tríade, descrita por Long e Chapman (1985) e padronizada pela norma ISO 19204 (ISO, 2017), que considera três linhas de evidência: química, ecológica e ecotoxicológica, permitindo uma abordagem integrada e facilitando a compreensão dos efeitos adversos causados no ecossistema como um todo (PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPINDOLA, 2019). Atualmente, a ARE possui relevância dentro do gerenciamento de áreas contaminadas e vem sendo integrada em políticas voltadas ao meio ambiente (PEREIRA *et al.*, 2018).

Nacionalmente, o reconhecimento das primeiras áreas contaminadas ocorreu na década de 1980, no Estado de São Paulo (SÁNCHEZ, 2012). Este mesmo Estado criou em 1993 a primeira agência ambiental capaz de desenvolver trabalhos relacionados à esta temática, a

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) responsável pela elaboração do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001), um dos poucos documentos norteadores utilizados pelos tomadores de decisão. Apenas no ano 2009 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) aprovou a primeira norma específica que aborda a contaminação do solo e o gerenciamento de áreas contaminadas, a Resolução nº420/09 (CONAMA, 2009; FERNANDES; NUNES; PORTO, 2016). Atualmente, poucos estados brasileiros avançaram no gerenciamento de suas áreas contaminadas. Além de SP, os estados que mais avançaram nesta temática são: Minas Gerais, Rio de Janeiro e Pernambuco (ARAÚJO *et al.*, 2016). O Estado do Rio de Janeiro teve a sua primeira listagem oficial contendo a quantidade e a descrição das suas áreas contaminadas, publicada apenas no ano de 2013 (INEA, 2014). Grande parte da contaminação destas áreas é relacionada à industrialização, à produção e distribuição de combustíveis não renováveis. Portanto, são encontradas nestas áreas grandes quantidades de substâncias derivadas do petróleo (TAVARES; RISSARDI; CAVANI, 2016).

Entre estas áreas listadas, podemos destacar uma, pertencente ao Estado do Rio de Janeiro, onde em 1984 houve um vazamento de, aproximadamente, 5.000 L de gasolina na Faixa de Oleodutos ORBEL I. Todo o combustível vazado percolou em subsuperfície, até atingir um córrego distante cerca de 87,5 m a jusante do ponto inicial do acidente tornando o consumo de água advinda de poços e de alimentos cultivados no local considerados impróprios para a saúde humana (SANTA CATARINA, 2018).

Substâncias derivadas do petróleo como os hidrocarbonetos, são altamente hidrofóbicas e persistentes, e por isso, muito difíceis de serem removidas do ambiente (PATOWARY *et al.*, 2018). Solos contaminados por estas substâncias exigem uma maior atenção voltada para os compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) por apresentarem toxicidade crônica tanto ao ecossistema quanto aos seres humanos. Além dos compostos BTEX, os compostos orgânicos voláteis (VOCs), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) também são substâncias alvo de atenção, pois além de tóxicas são móveis no solo e podem contaminar a água (superficial e subterrânea) (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

O presente trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação de risco ecológico para uma área contaminada por vazamento de um oleoduto, portanto, substâncias derivadas do petróleo, no Estado do Rio de Janeiro, utilizando o conceito da tríade holandesa, a fim de fornecer dados para um melhor gerenciamento desta área contaminada, bem como contribuir

para novos estudos envolvendo este tema no Brasil. Esta dissertação está vinculada ao Programa de Pós-graduação em Ecossistemas Agrícolas e Naturais (PPGEAN), da UFSC, Campus de Curitibanos, o qual possui foco na manutenção da biodiversidade, na avaliação de impactos ambientais e na conservação dos recursos naturais.

Esta dissertação está dividida em dois capítulos:

1. Modelo conceitual para a área de estudo e plano de análises;
2. Avaliação detalhada do risco ecológico.

# Capítulo 1

---

## **Modelo conceitual e plano de análises**

## RESUMO

As áreas contaminadas vêm sendo objeto de estudo e preocupação de agências ambientais no mundo todo nas últimas décadas. A Avaliação de Risco Ecológico (ARE) é um processo que tem como objetivo determinar quais os possíveis impactos gerados nos ecossistemas, provocados por atividades antrópicas. Esta metodologia é aplicada com base em três linhas de evidência: química, ecológica e ecotoxicológica, buscando-se diminuir as incertezas no processo de avaliação e auxiliar nos processos de tomada de decisão e gerenciamento de áreas contaminadas. Dentre as áreas contaminadas existentes no Brasil, destacamos uma em específico, alvo deste trabalho. Esta área, localizada no interior do Estado do Rio de Janeiro, foi contaminada devido ao vazamento de um oleoduto nos anos 80, e passou por processos de remediação. O objetivo deste capítulo foi construir o modelo conceitual e o plano de análises para a área contaminada em questão, considerando substâncias derivadas do petróleo, tendo como foco os compartimentos terrestre e aquático, e buscando apresentar as diretrizes para a primeira etapa de uma ARE em áreas contaminadas com contaminação similar. Para tanto, foi realizada a contextualização sobre áreas contaminadas no Brasil, seu histórico, legislações aplicadas e as principais dificuldades relacionadas a este tema dentro do contexto nacional. Foram identificados os principais constituintes de substâncias derivadas do petróleo e os efeitos provocados por estas substâncias no ecossistema. Além disso, a partir de estudos anteriores e de uma visita ao local, foi elaborada a contextualização sobre a área contaminada em estudo. Como principais resultados, são apresentados o modelo conceitual específico para o local, onde é possível observar os principais compartimentos ambientais afetados, os receptores ecológicos além das suas principais vias de exposição. No plano de análises, são apontados os receptores ecológicos selecionados para o estudo, sua relevância ecológica, os objetivos que levam à proteção destes receptores (funções ecológicas por eles desempenhadas no ecossistema) e a indicação dos *endpoints* para avaliação.

**Palavras-chave:** Avaliação de Risco Ecológico. Modelo Conceitual. Plano de Análises.

## ABSTRACT

Contaminated areas have been the object of study and concern of environmental agencies worldwide in recent decades. The Ecological Risk Assessment (ERA) is a process that aims to determine the possible impacts generated on ecosystems, caused by anthropic activities. This methodology is applied based on three lines of evidence: chemical, ecological and ecotoxicological, seeking to reduce uncertainties in the evaluation process and assist in decision-making and management processes of contaminated areas. Among the contaminated areas existing in Brazil, we highlight one specific, target of this work. This area, located in the interior of the State of Rio de Janeiro, was contaminated due to the leak of a pipeline in the 1980s, and underwent remediation processes. The objective of this chapter was to construct the conceptual model and the analysis plan for this contaminated area, considering petroleum-derived substances, focusing on terrestrial and aquatic compartments, and seeking to present the guidelines for the first stage of an ERA in contaminated areas with similar contamination. To this end, the contextualization about contaminated areas in Brazil, their history, legislation applied, and the main difficulties related to this theme was carried out within the national context. The main constituents of petroleum-derived substances and the effects of these substances on the ecosystem have been identified. In addition, from previous studies and a site visit, the contextualization about the contaminated area under study was elaborated. As main results, the specific conceptual model for the site is presented, where it is possible to observe the main environmental compartments affected, the ecological receivers beyond their main routes of exposure. In the analysis plan, the ecological receptors selected for the study, their ecological relevance, the objectives that lead to the protection of these receptors (ecological functions performed by them in the ecosystem) and the indication of endpoints for evaluation are pointed out.

**Keywords:** Analysis Plan. Conceptual Model. Ecological Risk Assessment.

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente contaminação de ecossistemas, sejam eles terrestres ou aquáticos, provocada pelas mais diversas atividades humanas tornou-se objeto de investigação de diversos países industrializados (FERREIRA; LOFRANO; MORITA, 2020; MENDES; SALOMÃO; NIEMEYER; MARQUES, 2017). Neste sentido, a Avaliação de Risco Ecológico (ARE) embasada no conceito da tríade holandesa surge como uma metodologia de mensuração dos impactos causados nos ecossistemas, integrando diferentes metodologias em três linhas de evidência: química, ecológica e ecotoxicológica. Desta forma, a ARE vem sendo utilizada para uma compreensão mais abrangente dos impactos provocados nos ecossistemas e auxiliando a gestão de locais contaminados (PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPÍNDOLA, 2019).

Entre os países mais avançados em termos de gerenciamento de áreas contaminadas, criação de protocolos, metodologias e parâmetros norteadores, podemos destacar a Holanda e os Estados Unidos da América (EUA) (BARBOSA; GUIMARÃES, 2016; MOURA; CAFARO FILHO, 2015). De forma geral, Moura e Cafaro Filho (2015), ressaltam que atualmente a União Europeia e os EUA aplicam metodologias padronizadas para que a contaminação não provoque efeitos significativos aos seres humanos e ao ecossistema, considerando o uso pretendido do solo.

No Brasil, até o presente momento, não existe uma metodologia padronizada para a realização de uma ARE e, portanto, são utilizadas metodologias descritas por outros países como os EUA, por exemplo (PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPÍNDOLA, 2019). Neste sentido, podemos destacar a Resolução nº 420 de 2009 publicada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), contendo critérios e valores orientadores para a qualidade do solo quando expostos a contaminantes químicos, além de orientar sobre o gerenciamento de áreas contaminadas (CONAMA, 2009).

Dentre os Estados brasileiros, aqueles que obtêm um maior destaque no que se refere ao gerenciamento, identificação e criação de leis ou decretos específicos para o tema, podemos destacar apenas os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro (ARAÚJO *et al.*, 2016). Ainda, o Estado de São Paulo destaca-se como um precursor na área ambiental devido à criação Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em 1968, para responder aos problemas provocados pelo rápido desenvolvimento industrial do estado. A CETESB destaca-se, também, por ser a responsável pela elaboração do Manual de Gerenciamento de Áreas

Contaminadas onde são apresentados conceitos e metodologias para a remediação de locais contaminados, tornando-se um dos principais documentos norteadores nessa temática a nível nacional (CETESB, 2001). Mais recentemente, a CETESB (2020) publicou, em consulta pública, uma norma padrão contendo as diretrizes para a execução de uma ARE, em contexto nacional. E este é mais um avanço em relação aos trabalhos dentro desta temática e, que poderá servir como norteador para o gerenciamento de áreas contaminadas.

Algumas AREs foram realizadas no Brasil, utilizando a metodologia holandesa embasada no conceito da tríade, com o objetivo de avaliar os impactos provocados pela contaminação antrópica nos ecossistemas com sucesso (MENDES *et al.* 2017; 2020; PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPÍNDOLA, 2019). De forma geral, a ARE é desenvolvida em duas fases que servirão de embasamento para as tomadas de decisão. A fase 1 é utilizada para a realização da caracterização e representação espacial dos riscos utilizando ferramentas rápidas e com um bom custo-benefício. Durante a fase 2 são aplicadas metodologias específicas e incluindo espécies-chave direta ou indiretamente associadas ao local de estudo. A partir da integração dos resultados obtidos, os agentes envolvidos tomam decisões para uma melhor gestão do local (JENSEN E MESMAN, 2006; NIEMEYER *et al.*, 2010; 2015).

Diante disto, o objetivo do presente capítulo foi elencar e elaborar os primeiros passos para a realização de uma ARE utilizando o conceito da tríade holandesa e tomando como norte a principal legislação brasileira, a Resolução CONAMA nº420 de 2009.

## **2 AVALIANDO ÁREAS CONTAMINADAS NO BRASIL**

Um dos maiores desafios atuais da sociedade é gerenciar os passivos ambientais produzidos, sobretudo, pela indústria de bens e serviços. A desativação, o abandono e a disposição errônea de resíduos ou acidentes com substâncias produzidas podem provocar efeitos adversos ao meio ambiente, os quais precisam ser mitigados (TEIXEIRA *et al.* 2016).

Existem no Brasil muitas dificuldades relacionadas aos instrumentos legais aplicados no contexto de áreas contaminadas. Isto ocorre pois existem quatro entes capazes de legislar e administrar temas relacionados à temática ambiental, são eles: União, Estados Federados, Distrito Federal e Municípios dificultando a utilização e aplicação de leis de forma linear (FERREIRA; LOFRANO; MORITA, 2020). Reconhecidamente, o Estado de São Paulo foi um dos precursores dentro da temática relacionada ao gerenciamento e à criação de instrumentos

legais tornando-se, portanto, referência para pesquisadores e tomadores de decisão pertencentes às outras unidades da federação (ARAÚJO *et al.*, 2016; FERREIRA; LOFRANO; MORITA, 2020).

A CETESB define área contaminada como um local ou terreno onde, comprovadamente, exista a contaminação provocada pela introdução de substâncias ou resíduos que possam ter sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados e infiltrados nestes locais, de maneira planejada, acidental ou natural. Esta contaminação se dá pela ocorrência de substâncias químicas que podem provocar reações adversas à saúde humana e ambiental ao serem disseminadas de forma indiscriminada. Substâncias reconhecidamente nocivas como organoclorados, bifenilas policloradas, compostos fenólicos, hidrocarbonetos de petróleo e metais tóxicos estão entre as mais encontradas em ambientes classificados como contaminados (CETESB, 2001).

Ainda, segundo o Ministério do Meio Ambiente – MMA (BRASIL, 2019), tais poluentes ou contaminantes podem estar concentrados em diferentes compartimentos do ecossistema como: solo, sedimentos, rochas e águas superficiais e subterrâneas. Estes contaminantes podem ser disseminados através de diferentes formas como: ar, águas superficiais e subterrâneas e solo e através de diferentes vias como lixiviação, adsorção e absorção, escoamento, inalação e contato dérmico.

A ARE vêm de encontro com esta temática e é utilizada com a finalidade de mensurar os possíveis efeitos adversos, de diferentes contaminantes, sobre os indivíduos dentro do ecossistema (JENSEN; MESMAN, 2006; XING; HU; WANG, 2020). A abordagem mais aplicada em estudos de ARE é a embasada no conceito da tríade, atualmente padronizada pela norma ISO 19204 (ISO, 2017). Para tanto, devem ser percorridas três principais linhas de evidência, e são elas: química, com a finalidade de descrição e quantificação das substâncias químicas (concentração); ecológica para que seja realizada uma investigação quantitativa e qualitativa das características ecológicas do ecossistema; e ecotoxicológica para que se possam investigar os efeitos das substâncias químicas encontradas, com a utilização de ensaios padronizados, sobre organismos-teste pertencentes a diferentes níveis tróficos (PAGLIARINI; OLIVEIRA; ESPÍNDOLA, 2019).

Uma ARE embasada no conceito da tríade, usualmente, consiste em fases que são norteadoras das decisões sobre a área avaliada. De início (fase 1), é delineada uma caracterização e representação espacial dos possíveis riscos para o local. Isto se dá a partir da

construção de um modelo conceitual específico para a área de estudo e, onde sejam identificados quais os compartimentos ambientais possivelmente afetados, as principais vias de contaminação e quais são os possíveis receptores ecológicos envolvidos. Ainda, para a avaliação dos efeitos adversos, devem ser utilizadas ferramentas rápidas e com um bom custo-benefício (JENSEN; MESMAN, 2006; NIEMEYER *et al.*, 2010). Na fase 2, devem ser aplicadas metodologias específicas e que demandam um maior período como os ensaios crônicos, por exemplo. A partir da integração dos dados obtidos para as três linhas de evidência, durante as duas fases, é possível ter uma caracterização ampla da área em avaliação, que podem embasar as decisões sobre o gerenciamento do local (NIEMEYER *et al.*, 2015).

Nacionalmente, o primeiro caso noticiado sobre áreas contaminadas ocorreu no ano 1975 em São Caetano do Sul, SP, com a desativação do complexo industrial pertencente às Indústrias Reunidas Matarazzo. Houve o reconhecimento, por parte do poder público, da existência de grave contaminação causada pelo manejo inadequado dos resíduos oriundos do processo produtivo, envolvendo produtos químicos como os ácidos sulfúrico e clorídrico e hexaclorociclohexano (ARAÚJO *et al.*, 2016). Desde então, muitos outros casos de contaminação, principalmente relacionados a compartimentos como o solo e água subterrânea, têm sido expostos ao conhecimento público. Um dos principais exemplos nacionais, relacionados a aplicação de uma ARE embasada no conceito da tríade, foi o desenvolvido por Niemeyer *et al.* (2010, 2015), que foi realizado em uma área reconhecidamente contaminada por metais, devido à exploração de chumbo, em Santo Amaro, município do interior da Bahia.

Ferreira; Lofrano; Morita (2020) ressaltam algumas dificuldades ainda existentes, entre elas a dificuldade na conceituação de termos técnicos e científicos, incluindo o conceito de solo que pode ser interpretado de diversas maneiras a depender da área de conhecimento (geologia, ciências agrárias, ambientais e engenharias). Além do fato de que os valores orientadores aplicados nacionalmente, de acordo com o tipo de uso da terra, são baseados em legislações de países como a Holanda e Estados Unidos da América, que são totalmente diferentes dos solos e condições climáticas do Brasil.

Identificar e mapear as áreas contaminadas é de relevância para a saúde pública e para a realização do seu gerenciamento. No Brasil, a partir da Resolução nº420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), foi instituído o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas (BDNAC), com o intuito de tornar públicas as informações sobre as áreas contaminadas presentes nos Estados, a partir de dados oficiais provenientes dos seus

órgãos ambientais. Apenas três unidades da federação possuem dados disponíveis no BDNAC: São Paulo (CETESB), Rio de Janeiro – Instituto Estadual do Ambiente (INEA) e Minas Gerais - Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM).

Mais especificamente no Estado do Rio de Janeiro, a primeira lista contendo a relação de áreas contaminadas foi publicada apenas no ano de 2013, com um total de 163 áreas cadastradas. O último cadastro, divulgado em 2015, destacou 328 áreas contaminadas, ao total (INEA, 2014; RIO DE JANEIRO, 2015). A contaminação destes locais é oriunda, principalmente, de postos de combustível (56%), indústrias (27%), aviação (9%), aterros residuais (4%) e comércio (3%). As principais atividades industriais que dão origem a esta contaminação estão relacionadas com atividades de refino de petróleo, coque, combustíveis nucleares, álcool, química e metalurgia. Como o Estado possui destaque e forte vínculo com indústrias de refino de petróleo, entre os principais contaminantes encontrados nas áreas cadastradas destacam-se: benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) (TAVARES; RISSARDI; CAVANI, 2016).

### **3 CONTAMINAÇÃO POR ATIVIDADES DE EXPLORAÇÃO DO PETRÓLEO**

A crescente demanda de recursos naturais, proporcionada pelo aumento do processo de industrialização, trouxe consigo um aumento da exploração, produção e utilização do petróleo e seus derivados (VARJANI; UPASANI, 2017; XIE *et al.*, 2018). O rápido crescimento econômico de diversos países, alcançado nas últimas décadas, trouxe consigo um aumento de consumo de petróleo e seus derivados (VARJANI; UPASANI, 2017). A contaminação de ambientes terrestres e aquáticos por diversas substâncias oriundas de atividades antrópicas é um problema atual, evidente e incontestável (FERREIRA; LOFRANO, MORITA, 2020).

Segundo Varjani e Upasani (2017), a contaminação do solo por hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), é uma das principais problemáticas a nível mundial por apresentar toxicidade para uma diversidade de organismos vivos (de microrganismos a seres humanos). A poluição química é uma das principais fontes de degradação solo, pois afeta diretamente a atividade biológica ao interferir na absorção ou disponibilidade de nutrientes (BALSEIRO-ROMERO; MONTERROSO; CASARES, 2018). A contaminação por hidrocarbonetos de

petróleo pode ser oriunda deste recurso em sua forma bruta ou refinada (gasolina, diesel e óleos lubrificantes, por exemplo) e pode ocorrer de várias maneiras, entre as quais podemos citar: perfuração de poços para exploração de petróleo e gás, vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneos e oleodutos, descarte incorreto de resíduos e combustão interna de motores, por exemplo (HENTATI *et al.*, 2012; GAINER *et al.*, 2018).

Segundo Khan *et al.* (2018), os principais constituintes dos hidrocarbonetos de petróleo são: oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. De forma geral, os hidrocarbonetos de petróleo podem ser classificados em três grupos: 1) hidrocarbonetos aromáticos, onde estão inclusos os grupos monocíclicos BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs); 2) os hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos de cadeia) e 3) compostos orgânicos polares (BALSEIRO-ROMERO; MONTERROSO; CASARES, 2018).

Solos contaminados com petróleo, conseqüentemente, provocam a contaminação do lençol freático local. Provocando uma cascata de efeitos negativos no ecossistema, tornam o consumo de água inseguro e podem provocar perdas econômicas e de produtividade em cultivos agrícolas (WANG *et al.*, 2008; HENTATI *et al.*, 2012). Solos contaminados com estas substâncias, frequentemente, apresentam efeitos negativos na germinação e crescimento de plantas (XIE, *et al.*, 2017; 2018).

Embora não exista um conceito sólido para definir o tempo de exposição, Khan *et al.* (2018) ressaltam que, em uma contaminação recente, os hidrocarbonetos podem ser classificados como “frescos” e, em um ambiente contaminado por período prolongado como “desgastados ou intemperizados”.

Segundo Balseiro-Romero, Monterroso e Casares (2018), o combustível derramado no solo é conhecido como líquido de fase não aquosa (LFNA) e a sua migração no meio ambiente sofre influência dos seguintes fatores: propriedades do solo (pH, matéria orgânica disponível, teor de argila, porosidade e condutividade hidráulica); condições ambientais como pluviosidade, temperatura, e atividade biológica além do volume de líquido derramado, sua composição e propriedades (polaridade, hidrofobicidade, solubilidade, volatilidade, etc...). Portanto, as principais vias de intemperismo desta substância são: adsorção, dissolução, volatilização, fotodegradação e biotransformação (BRASSINGTON *et al.*, 2007; KHAN *et al.*, 2018).

Ao longo do tempo, os processos de biodegradação ou intemperismo dos HTPs liberam no ambiente compostos potencialmente tóxicos como os alifáticos e aromáticos. Desta forma, a avaliação da biodisponibilidade e concentração destes compostos fornece informações sobre o potencial de exposição do ecossistema (KHAN *et al.*, 2018).

#### 4 ÁREA DE ESTUDO: LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO

A área objeto deste estudo pertence ao bioma Mata Atlântica, fitofisionomia Floresta Ombrófila Densa Montana, na região serrana do Estado do Rio de Janeiro (Figura 1). Segundo Calvi; Piña-Rodrigues (2005), esta localidade apresenta uma altitude média de 916 m, possui um clima que pode ser classificado como tropical úmido, apresentando uma pluviosidade média de 2.250 mm com pouco déficit hídrico e temperatura média anual entre 15,7°C a 27,7°C.

A origem da contaminação primária foi um vazamento de aproximadamente 5.000 L de combustível (gasolina) que ocorreu em março de 1984 na Faixa de Oleodutos ORBEL I (RIO DE JANEIRO, 2017). A gasolina percolou em subsuperfície e atingiu o Córrego do Saco, que está distante cerca de 87,5 m à jusante do ponto onde ocorreu o vazamento. Todo o combustível em fase livre represado foi removido com a utilização de caminhões-vácuo e toda a porção de solo superficial atingida foi escavada e removida (SANTA CATARINA, 2018).

Quando ocorreu este acidente, em 1984, esta área era considerada predominantemente rural e havia apenas um morador próximo à faixa de dutos. No presente momento, este local é considerado um bairro urbanizado, de ocupação predominantemente residencial e com presença de áreas verdes (SANTA CATARINA, 2018). Portanto, seguindo as recomendações contidas no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2001), a área de influência do entorno da localização da Faixa de Oleodutos ORBEL I foi definida em um raio de 500 m a partir dos seus limites.

No ano de 2002, foram realizados trabalhos de diagnóstico ambiental e avaliação de risco a saúde humana da área (KIANG, 2015). Considerando os valores orientadores presentes na Resolução Conama nº420/09 e US-EPA foram detectadas, para águas subterrâneas, altas concentrações dos compostos orgânicos: Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; Bromodiclorometano; Dibromoclorometano; Naftaleno; 1,2-dibromo-3-cloropropano e 1,2dibromoetano. Considerando os metais, foram detectados: Alumínio (Al); Bário (Ba); Chumbo (Pb); Cromo (Cr); Ferro (Fe); Manganês (Mn) e Níquel (Ni). Não foram detectados

riscos à saúde humana relacionados a compostos orgânicos voláteis (EVERTON DE OLIVEIRA, 2003). Em 2009, foi realizada uma campanha de amostragem de água subterrânea para os parâmetros BTEX e HPA's e metais presentes, com o objetivo de monitorar a pluma de contaminação de fase dissolvida (KIANG, 2015; SANTA CATARINA, 2018).

Em outubro de 2009, um relatório de atividades descreveu os diversos serviços prestados, entre eles: levantamentos topográficos, sondagens e instalação de poços de extração de fase dissolvida, poços verticais para extração de vapor, poços de injeção de ar, coletas de amostras de sedimento de fundo de drenagem, amostras de água superficial, análises de compostos químicos orgânicos e inorgânicos para amostras de solo e água (KIANG, 2015). Os resultados indicaram que, para as amostras de água subterrânea, mesmo após a remediação (entre os anos 2008 e 2009), ainda foram encontradas concentrações elevadas dos compostos voláteis: naftaleno, HTP e BTEX (LILIAN ABREU, 2014). De um total de 86 amostras de solo, coletadas em profundidades de 0,50 m a 9,40 m, os resultados demonstraram contaminação por benzeno (amostragem BTEX); benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, fenantreno e naftaleno (amostragem HPAs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (amostragem HTP) (MARCOS FERRARI, 2015; SANTA CATARINA, 2018).

De 2011 a 2013, houve a continuidade dos estudos em andamento, entre eles a avaliação de risco à saúde humana e amostragem para a realização de um diagnóstico geoambiental. Os trabalhos de campo de 2011 constataram a presença de fase livre em três poços de monitoramento; porém, nos trabalhos realizados a partir de janeiro de 2013 não foram mais constatadas a presença de fase livre ou indícios visuais de contaminação (FREDERICO PRESOTTO, 2013).

Com a finalidade de verificar a presença de metais que pudessem ser de ocorrência natural na região e, portanto, ter relação com a composição química da matriz geológica do local, em 2014 foi realizada uma série de investigações químicas em pontos de *background*, em uma área não contaminada (área de servidão do duto ORBEL I) e em uma área caracterizada como potencialmente contaminada durante a fase de Investigação Ambiental Confirmatória. As análises detectaram altas concentrações de alumínio, arsênio, cobre, ferro, manganês, selênio e vanádio (SANTA CATARINA, 2018). As altas concentrações dos metais alumínio, ferro e manganês podem ser associadas à formação geológica do local. Esta região é rica em silicatos aluminosos e ferrosos, enquanto o vanádio tem ocorrência natural associada ao ferro, portanto, as grandes concentrações encontradas são aceitáveis.

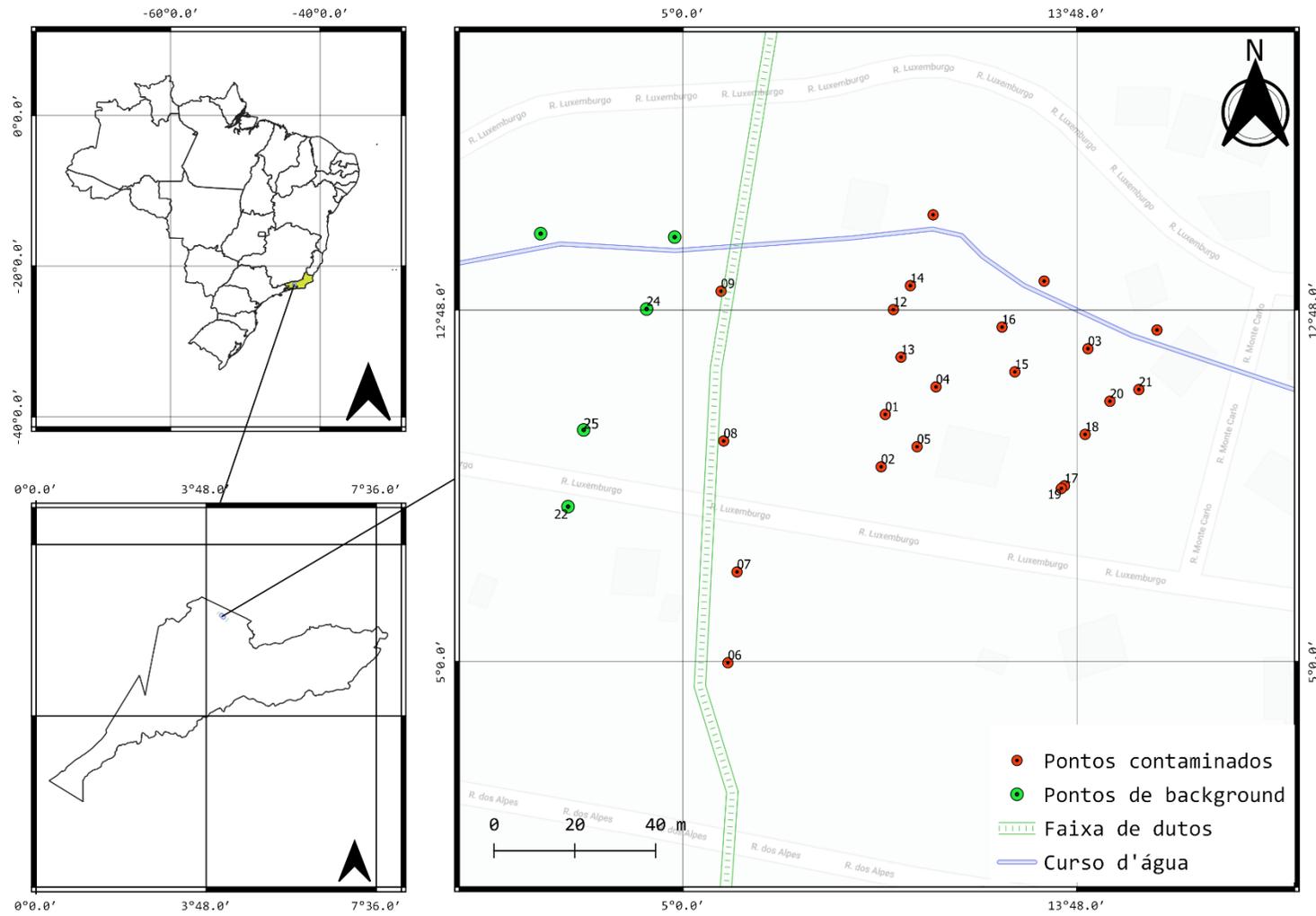
A partir de julho de 2007, após os moradores relatarem a presença de odor no local, a Transpetro iniciou estudos e investigações na região. O plano de remediação emergencial para eliminação de riscos eminentes adotou diversos sistemas de remediação entre eles: *Air Sparging (AS)*, *Soil Vapor Extraction (SVE)*, *Multi-phase Extraction (MPE)*, *Pump & Treat (P&T)*, SVE e Oxidação Química e Barreira Hidráulica (BH) (FREDERICO PRESOTTO, 2013).

Especificamente, as operações relacionadas à Oxidação Química tiveram início em julho de 2014, na área pertencente ao lote 143, considerado um *hotspot* de contaminantes orgânicos segundo a pluma de contaminação. Para realização deste tratamento, foi utilizado o produto denominado *Oxygen BioChem*<sup>®</sup> (OBC), um composto formado por persulfato de sódio e peróxido de cálcio (JOÃO THIAGO VIANA, 2015). Já no ano de 2015, durante a realização de uma sondagem de monitoramento foram relatados problemas relacionados a baixa permeabilidade do solo e seu alto grau de compactação. Durante a realização de tais atividades foram constatados também a formação de caminhos preferenciais, fraturamento de solo e retorno da substância utilizada (OBC), além do vazamento de 24 L deste, durante a realização de uma manobra no lote 143 (MARCOS FERRARI, 2015). Durante toda a operação, finalizada em julho de 2015, foram injetados 37.000 L da substância OBC (RIO DE JANEIRO, 2016).

As campanhas de monitoramento da água subterrânea que se seguiram quantificaram concentrações acima dos valores orientadores para os seguintes compostos orgânicos: benzeno ( $>5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), etilbenzeno ( $>300 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), xileno ( $>500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), naftaleno ( $>140 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), estireno ( $>20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e dicloroetano ( $>10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), e para os metais: alumínio ( $>3.500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), bário ( $>700 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), chumbo total ( $>10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), cobalto ( $>70 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), cromo total ( $>50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e níquel ( $>20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Não foram detectados níveis de contaminação por orgânicos voláteis, semivoláteis ou pesticidas organoclorados durante as quatro campanhas realizadas para o monitoramento de água superficial (SANTA CATARINA, 2018).

Todas as atividades desenvolvidas com a finalidade de remediação foram paralisadas no ano de 2016 e, a partir de então, foram realizadas quatro campanhas de monitoramento de água superficial e subterrânea as quais serviram de base para a avaliação de risco à saúde humana (SANTA CATARINA, 2018). Os estudos previamente realizados demonstraram que, com a finalidade de preservar a saúde humana, os moradores desta área não devem consumir água proveniente de poços ou cacimbas e nem mesmo consumir vegetais cultivados no local.

Figura 1- Localização da área de estudo e dos pontos amostrais utilizados.



Fonte: A autora, 2020.

## 5 MODELO CONCEITUAL

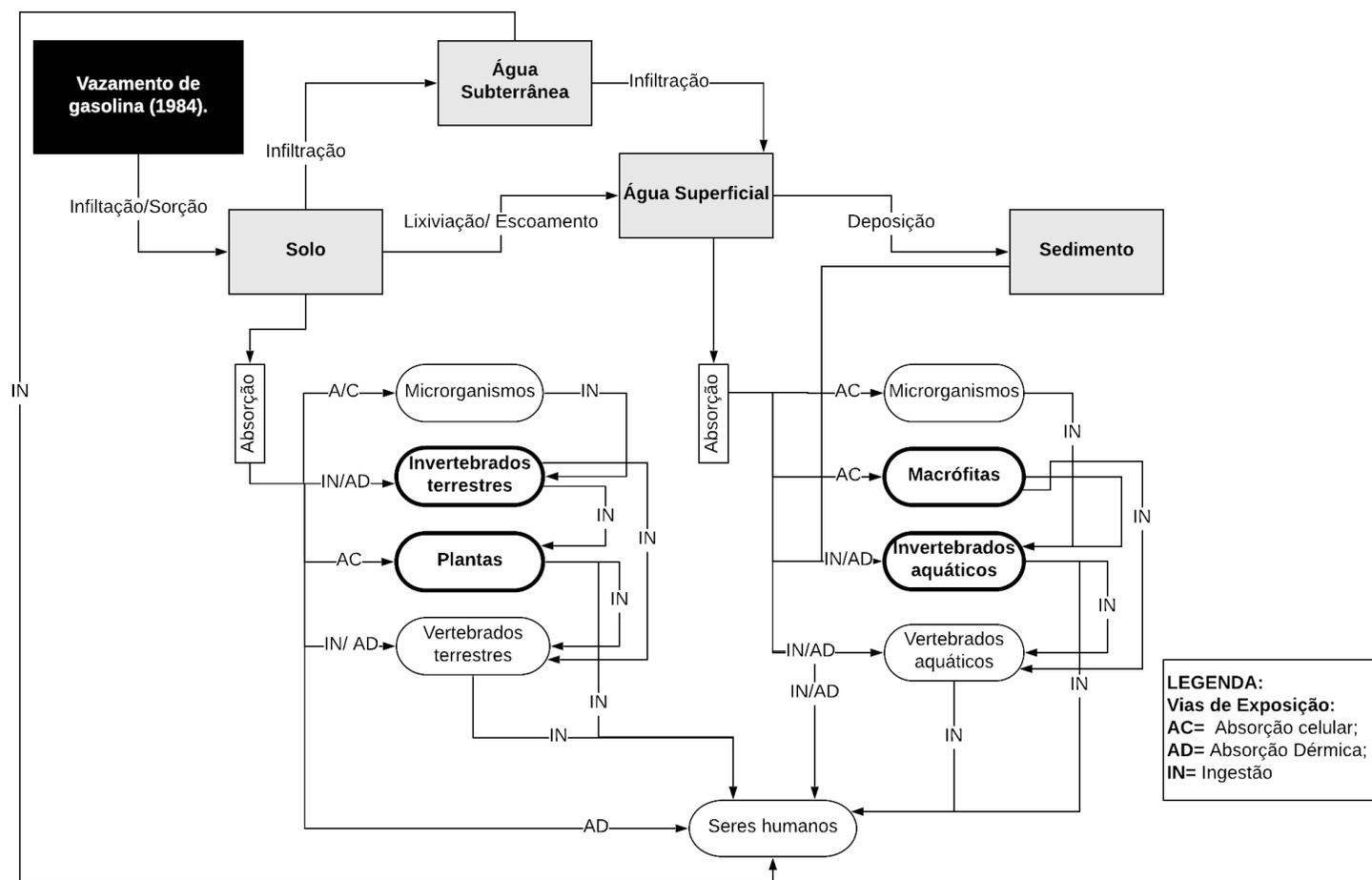
Esta é uma etapa fundamental para a realização de uma ARE. Para a construção de um modelo conceitual se faz necessário o conhecimento do histórico de uso da área, uma visita prévia ao local de estudo, a realização de um levantamento prévio sobre quais são os principais contaminantes que podem ser encontrados e a realização de um estudo prévio sobre o comportamento destes no ambiente (WEEKS; COMBER, 2005; JENSEN; MESMAN, 2006). É a partir do modelo conceitual que poderão ser identificados os compartimentos ambientais possivelmente afetados, as principais rotas de contaminação e os receptores ecológicos. Para a construção do modelo conceitual deste estudo, foram seguidos os seguintes passos:

1. Verificação dos principais objetivos e as estratégias de gerenciamento aplicadas à área contaminada avaliada. Especificamente, são relacionados à mitigação de efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, evitando a dispersão dos contaminantes;
2. Sumarização de dados prévios, buscando identificar lacunas ou inconsistências;
3. Reconhecimento físico e exploração da área, identificação de prováveis conexões fonte-via-receptores *in situ*, impactos visíveis, possíveis lacunas existentes nos dados prévios e caracterização do atual estado do local.

A partir de estudos prévios, dos dados disponíveis sobre a área contaminada, e a visita ao local, foi construído o modelo conceitual (Figura 2). As fontes de contaminação primárias identificadas nesta área foram o solo e as águas superficiais e subterrânea (lençol freático) devido ao vazamento de combustível (gasolina). As principais ligações fonte-via-receptores foram identificados a partir do histórico de uso e ocupação da área, estudos prévios relacionados, principalmente, à saúde humana além da visita realizada na área de estudo. As principais fontes de exposição dos receptores ecológicos podem ser o solo e água contaminados, por ingestão, absorção celular e absorção radicular. Compostos derivados do petróleo podem estar disponíveis aos organismos que tem contato direto com solo e água superficial, como plantas, microrganismos, invertebrados edáficos e vertebrados terrestres, bem como para plantas, algas, outros microrganismos aquáticos, invertebrados aquáticos e peixes (receptores primários). A possível contaminação dos receptores primários pode influenciar diretamente a

cadeia trófica devido às interações ecológicas presa-predador e pode afetar, também, espécies de vertebrados como aves, pequenos mamíferos, anfíbios e répteis pela dieta.

Figura 2 - Modelo conceitual para a avaliação de risco ecológico na área contaminada no interior do Estado do Rio de Janeiro. Caixa em preto, representa a fonte de contaminação. Caixas em cinza representam os compartimentos ambientais afetados. Vias de exposição identificadas por setas e receptores ecológicos por cilindros. Em destaque, os receptores ecológicos avaliados neste estudo.



Fonte: A autora, 2019.

## 6 PLANO DE ANÁLISES

Este plano foi construído especificamente para a área de estudo e teve como seu foco principal os compartimentos solo, água subterrânea e água superficial. Os receptores ecológicos e respectivas avaliações podem ser observados na Tabela 1. As avaliações foram voltadas para os compartimentos terrestre e aquático e visam:

1. Avaliar o potencial risco ecológico para o local utilizando o conceito da tríade holandesa ao integrar informações oriundas das linhas de evidência química, ecológica e ecotoxicológica;
2. Identificar a possível perda da função habitat e, conseqüentemente, as dificuldades para a restauração do ecossistema, avaliar os efeitos adversos das substâncias derivadas do petróleo sobre organismos edáficos e organismos aquáticos em consequência da lixiviação;
3. Auxiliar na gestão e possível identificação de áreas prioritárias, dentro do local de estudo. Formular estratégias de ação apropriadas para esta área contaminada a partir informações coletadas nas avaliações realizadas.

As amostragens de solo foram delineadas com base em estudos prévios, seguindo uma pluma de contaminação (Figura 3) pré-determinada e somam, ao todo, 22 pontos como demonstrado na figura 1. Foram coletadas amostras de solo superficiais (camada 0 – 20 cm), intermediária (camada 1 m) e próximo ao contato com o lençol freático. Apenas os solos oriundos da camada superficial foram usados nas avaliações. Foram coletados três pontos amostrais como solos de referência, todos localizados em áreas fora da pluma de contaminação. Entre os principais contaminantes de interesse avaliados neste estudo para além dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), destacamos:

Tabela 1- Principais contaminantes de interesse avaliados. HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos); BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno).

<b>Metais</b>	<b>HPAs</b>	<b>BTEX</b>
Ag Prata	Antraceno	Benzeno
As (Arsênio)	Benzo(a)antraceno	Tolueno
Ba (Bário)	Benzo(k)fluoranteno	Etilbenzeno
Cd (Cadmio)	Benzo(g,h,i)perileno	m,p-xilenos
Co (Cobalto)	Benzo(a)pireno	o-xilenos
Cr (Cromo)	Criseno	
Cu (Cobre)	Dibenzo(a,h)antraceno	
Ni (Níquel)	Fenantreno	
Mo (Molibdênio)	Indenol(1,2,3, cd)pireno	
Pb (Chumbo)	Naftaleno	
Sb (Antimônio)		
Se (Selênio)		
Zn (Zinco)		

Fonte: A autora, 2020.

Foram incluídos ensaios característicos das fases 1 e 2 da ARE. Os ensaios caracterizados como de fase 1, ou varredura, são utilizados com a finalidade de produzir uma representação primária dos riscos e para determinar a existência de algum ponto amostral que possa ser excluído da fase 2. Uma possível exclusão pode ocorrer devido a um baixo valor de risco ecológico relevante para os receptores ecológicos ou devido à existência de alto risco ecológico, indicado por todas as linhas de evidência, demonstrando a necessidade imediata de ações mitigatórias. Jensen e Mesman (2006) ressaltam que as ferramentas de avaliação da fase 1 devem ser fáceis, rápidas e que apresentem uma boa relação custo-benefício.

Como característicos da fase 1, foram realizados, para a linha de evidência química, o cálculo de risco comparando as concentrações dos contaminantes de interesse nas amostras de solo com os valores de prevenção estabelecidos pela Resolução nº 420/09 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A linha de evidência ecotoxicológica englobou a aplicação de ensaios de ecotoxicidade rápidos e de baixo custo. As amostras de solo superficial (0 – 20 cm) foram avaliadas quanto à perda da função hábitat por meio dos ensaios de fuga e letalidade de minhocas, conforme as normas ABNT NBR ISO 17512-1 (ABNT, 2011) e ABNT NBR 15537 (ABNT, 2014), respectivamente, além de ensaio de toxicidade para germinação de sementes e crescimento de raiz EPA 712–C–96–154 (US-EPA, 1995), utilizando a alface (*Lactuca sativa* L.) como organismo-teste.

A fase 2, ou de avaliação detalhada, foi aplicada para reduzir as incertezas sobre o risco ecológico apontado pela fase 1. A linha de evidência química seguiu com a comparação das concentrações das substâncias químicas derivadas do petróleo, desta vez para as três profundidades de solo coletadas (0 – 20 cm; 100 cm e próxima ao contato com o lençol freático), com os valores de prevenção contidos na Resolução 420/09 do CONAMA. Na linha de evidência ecotoxicológica, a fase 2 compreendeu a realização de ensaios crônicos como crescimento e biomassa de vegetais e reprodução de organismos-teste invertebrados, apenas com amostras de solo oriundas da camada 0 – 20 cm. Foram realizados ensaios de reprodução de colêmbolos *Folsomia candida* (Collembola) e enquitreídeos *Enchytraeus crypticus* (Oligochaeta), conforme as normas ABNT NBR ISO 11267 (ABNT, 2019) e ABNT NBR ISO 16387 (ABNT, 2012), respectivamente. Tais ensaios são reconhecidamente aplicados na avaliação de solos contaminados em ecossistemas tropicais (NIEMEYER *et al.*, 2015). Para a avaliação utilizando vegetais terrestres foram aplicados os ensaios de crescimento e biomassa de *L. sativa*, e da espécie arbórea pioneira *Mimosa scabrella* Benth. seguindo as recomendações

da norma ABNT NBR ISO 11269-2 (ABNT, 2014), adaptada para o ensaio com *M. scabrella*. Para a linha de evidência ecológica, foi avaliada a atividade alimentar da fauna edáfica, usando o método *bait lamina*, conforme as recomendações da norma ISO 18311 (ISO, 2016). Esta é uma metodologia considerada relevante e que vem sendo utilizada em processos de ARE (p.ex., em NIEMEYER *et al.*, 2010). Para avaliar o potencial de liberação de contaminantes a partir do solo para os ecossistemas aquáticos adjacentes, foram realizados elutriatos de solo, os quais foram avaliados com o ensaio de inibição de crescimento da macrófita aquática *Lemna minor* L., conforme a norma ISO 20079 (2005).

Tabela 2 – Organismos-teste e seus respectivos endpoints avaliados para a realização da ARE.

Receptor	Relevância ecológica	Objetivo de proteção	Endpoint avaliado
	Proteção e manutenção da estrutura do solo	Sustentar a função habitat local	Teste de toxicidade de plantas terrestres com espécie padronizada e com espécie arbórea
Plantas	Inserção de matéria orgânica e nutrientes	Propiciar condições ideais para o crescimento, germinação e incremento de biomassa	
	Fornecimento de habitat e alimento para demais organismos locais	Proporcionar condições favoráveis para diferentes espécies (riqueza e diversidade)	
Macrófita aquática	Manutenção da oxigenação	Manutenção da qualidade da água	Crescimento e biomassa
	Fornecimento de alimento para outros animais	Proporcionar condições ideais para o desenvolvimento de espécies de animais	

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 2 - Organismos-teste e seus respectivos *endpoints* avaliados para a realização da ARE (Continuação).

Receptor	Relevância Ecológica	Objetivo de proteção	Endpoint avaliado
Invertebrados do solo	Manutenção da estrutura e fertilidade do solo	Manutenção das funções básicas de estruturação do habitat	Comportamento de fuga de colêmbolos e minhocas
	Decomposição da matéria orgânica	Manutenção de uma diversidade de organismos edáficos ativos	Letalidade de minhocas
	Suprimento alimentar para outras espécies animais		Reprodução de enquitreídeos e colêmbolos
			Atividade alimentar da fauna edáfica <i>bait lamina</i>
Invertebrados aquáticos	Teia trófica aquática	Função de retenção do solo. Aplicado para receptores aquáticos (águas superficiais e subterrâneas)	Letalidade e reprodução de Cladóceros

Fonte: A autora, 2020.

## 7 CONCLUSÃO

Este trabalho contextualiza a temática da avaliação de risco ecológico no Brasil, apresenta o atual estágio de desenvolvimento desta temática, algumas de suas dificuldades, um breve histórico e quais os principais efeitos adversos que podem ocorrer no meio ambiente desencadeados por substâncias derivadas do petróleo. Foram apresentados o histórico local da área de estudo, objeto deste trabalho, localizada no interior do Estado do Rio de Janeiro, o modelo conceitual e o plano de análises. Todos foram delineados e construídos seguindo a metodologia da tríade holandesa e, portanto, considerando as linhas de evidência química, ecológica e ecotoxicológica. Os ensaios delineados para a fase 1, foram construídos seguindo a premissa do método (rápidas e de baixo custo); já os ensaios da fase 2 foram construídos para que fossem capazes de fornecer uma análise mais detalhada e aprofundada sobre a área contaminada avaliada. Todos os valores de risco, quando integrados, serão úteis no fornecimento de informações a respeito da biodisponibilidade real dos contaminantes e para indicar possíveis áreas prioritárias para ações mitigatórias, evitando gastos desnecessários.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 17512-1**: Qualidade do solo – Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento Parte 1: Ensaio com minhocas (*Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*). Rio de Janeiro: ABNT, 2011b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15537**: Ecotoxicologia terrestre - Toxicidade aguda - Método de ensaio com minhocas (Lumbricidae). Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 11267**: Qualidade do solo - Inibição da reprodução de Collembola (*Folsomia candida*) por poluentes do solo. 2019. 22 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 16387**: Qualidade do solo – Efeitos de poluentes em Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp) – Determinação de efeitos sobre reprodução e sobrevivência. Rio de Janeiro, 2012. 29 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Qualidade do solo – Determinação dos efeitos de poluentes na flora terrestre – Parte 2: Efeito de substâncias químicas na emergência e no crescimento de vegetais superiores. ABNT **NBR ISO 11269-2**. ABNT: Rio de Janeiro, 2014.
- ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 17-43, set. 2010. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702010000300002>.
- ARAÚJO, M. M.; GARCIA, L. P. TEIXEIRA, C. E.; CUNHA, R. C. A.; BRITO, M. Histórico, motivação e legislação para a dinâmica do GAC no Brasil. In: TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L. (Org.). **Panorama GAC**: Mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: IPT, 2016. 142 p.
- BALSEIRO-ROMERO, María; MONTERROSO, Carmen; CASARES, Juan J. Environmental Fate of Petroleum Hydrocarbons in Soil: Review of Multiphase Transport, Mass Transfer, and Natural Attenuation Processes. **Pedosphere**, [s.l.], v. 28, n. 6, p.833-847, dez. 2018. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160\(18\)60046-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160(18)60046-3).
- BARBOSA, Alexandre Muselli; GUIMARÃES, Camila Camolesi. Contexto internacional. In: TEIXEIRA, Cláudia Echevengúá; MOTTA, Flávia Gutierrez; MORAES, Sandra Lúcia de (org.). **Panorama GAC**: mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo: IPT, 2016. Cap. 8. p. 1-141.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Áreas contaminadas**. 2019. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas.html>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

BRASSINGTON, K. J. *et al.* Weathered Hydrocarbon Wastes: A Risk Management Primer. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 37, n. 3, p.199-232, jul. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380600819625>.

CALVI, Geângelo Pentene; PIÑA-RODRIGUES, Fátima C. M. Fenologia e produção de sementes de *Euterpe edulis* Mart em trecho de floresta de altitude no município de Miguel Pereira -RJ. **Revista Universidade Rural**, Seropédica - RJ, v. 25, n.1, p. 33-40, jan-jun 2005.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR TECHNISCHE ZUSAMMENARBEIT (GTZ). **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2. ed. São Paulo, SP: Ed. CETESB, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **P4.001: Avaliação de Risco Ecológico (ARE)**. 1 ed. São Paulo: Cetesb, 2020. 38 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2020/10/NTC-P4.001-EM-CONSULTA-PUBLICA-03.11.2020.pdf#page=1&zoom=auto,-107,848>. Acesso em: 22 nov. 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Dez./2009.

EVERTON DE OLIVEIRA (São Paulo). Hidroplan (ed.). **Laudo técnico complementar de avaliação hidrogeológica e ambiental em área compreendida pela faixa de dutos ORBEL-1, em Miguel Pereira – RJ**. Cotia: Hidroplan, 2003. 58 p.

FERNANDES, L. O.; NUNES, J. A.; PORTO, M. F. S. Contaminação química: respostas das instituições responsáveis e ações das populações atingidas no Brasil e em Portugal. **Saúde e Sociedade**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.218-232, mar. 2016. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-12902016145753>.

FERREIRA, Renata Marques; LOFRANO, Fábio Cunha; MORITA, Dione Mari. Remediação de áreas contaminadas: uma avaliação crítica da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 115-125, jan. 2020. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522020168968>.

FREDERICO PRESOTTO (São Paulo) (ed.). **Investigação Ambiental Detalhada e Avaliação de Risco à Saúde Humana – RBCA Tier 2 – Fase III: faixa de oleodutos ORBEL I**. São Paulo: Servmar, 2013. 403 p.

GAINER, Amy *et al.* Petroleum hydrocarbon mixture toxicity and a trait-based approach to soil invertebrate species for site-specific risk assessments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s.l.], v. 37, n. 8, p.2222-2234, 19 jun. 2018. Wiley.  
<http://dx.doi.org/10.1002/etc.4164>.

HENTATI, Olfa *et al.* Toxicity assessment for petroleum-contaminated soil using terrestrial invertebrates and plant bioassays. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v. 185, n. 4, p.2989-2998, 10 jul. 2012. Springer Science and Business Media LLC.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2766-y>.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Lista de áreas contaminadas**. Rio de Janeiro: INEA, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 19204**: Soil quality - Procedure for site-specific ecological risk assessment of soil contamination (soil quality TRIAD approach). Geneva, 2017.

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. Soil quality Method for testing effects of soil contaminants on the feeding activity of soil dwelling organisms— Bait-lamina test. **ISO 18311**. 2016.

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. **ISO 20079**: Water quality — Determination of toxic effect of water constituents and wastewater to duckweed (*Lemna minor*) — Duckweed growth inhibition test. Geneva, 2005.

JENSEN, John; MESMAN, Miranda (Ed.). **Ecological risk assessment of contaminated land: Decision support for site specific investigations**. Bilthoven: Liberation, 2006. 138 p.

JOÃO THIAGO VIANA (Rio de Janeiro). Odebrecht Ambiental. **Relatório de evolução da operação da barreira hidráulica - 01**. Miguel Pereira: Odebrecht Ambiental, 2015. 187 p.

KHAN, Muhammad Atikul Islam *et al.* Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil- a review. **Chemosphere**, [s.l.], v. 212, p.755-767, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.094>.

KIANG, Chang Hung (org.). **Projeto de avaliação integrada de áreas de passivo ambiental em Miguel Pereira - RJ**. Rio Claro: Unesp, 2015. 39 p.

LILIAN ABREU (Rio de Janeiro) (ed.). **Investigação de vapores no solo e avaliação de risco à saúde humana pelo potencial intrusão de vapor**. Botafogo: Arcadis, 2014. 427 p.

LONG, E. R.; CHAPMAN, P.M. A sediment quality triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget sound. **Marine Pollution Bulletin**, v.16, p. 405-415, 1985.

MARCOS FERRARI (Rio de Janeiro). Odebrecht Ambiental. **Relatório de evolução da operação da barreira hidráulica - 02**. Miguel Pereira: Odebrecht Ambiental, 2015. 155 p.

MENDES, Máira P.; SALOMÃO, André L. S.; NIEMEYER, Júlia C.; MARQUES, Marcia. Ecological risk assessment in a tropical wetland contaminated with gasoline: tier 1. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, [S.L.], v. 23, n. 5, p. 992-1007, 12 jun. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2017.1294477>.

MENDES, Máira P.; CUNHA, Deivisson L.; SANTOS, Vinícius M.L. dos; VIANNA, Marco Tadeu G.; MARQUES, Marcia. Ecological risk assessment (ERA) based on contaminated groundwater to predict potential impacts to a wetland ecosystem. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 21, p. 26332-26349, 3 maio 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08755-8>.

MOURA, Antônia Angélica Correia de Araújo; CAFFARO FILHO, Roberto Augusto. Panorama do gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil após a resolução CONAMA 420/09. **Águas Subterrâneas**, [S.L.], v. 29, n. 2, p. 202-212, 10 ago. 2015. Lepidus Tecnologia. <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i2.27972>.

NIEMEYER, J. C. *et al.* Environmental risk assessment of a metal-contaminated area in the Tropics. Tier I: screening phase. **Journal of Soils and Sediments**, [s.l.], v. 10, n. 8, p.1557-1571, 26 maio 2010. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0255-x>.

NIEMEYER, Júlia Carina *et al.* Ecological Risk Assessment of a Metal-Contaminated Area in the Tropics. Tier II: detailed assessment. **Plos One**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 2-25, 3 nov. 2015. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0141772>.

PAGLIARINI, Éric Cesar; OLIVEIRA, Vanessa Bezerra de Menezes; ESPINDOLA, Evaldo Luiz Gaeta. Ecological risk assessment (era) application for the evaluation of impacts on natural aquatic ecosystems. **Ambiente & Sociedade**, [S.L.], v. 22, p. 1-20, 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4422asoc0292r2vu1911ao>.

PATOWARY, R.; PATOWARY, K.; KALITA, M. C.; DEKA, S. Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 129, p.50-60, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.01.004>.

PEREIRA, R.; CACHADA, A.; SOUSA, J. P.; NIEMEYER, J. C.; MARKWIESE, J.; ANDERSEN, C. P. Ecotoxicological Effects and Risk Assessment of Pollutants. **Soil Pollution**, [s.l.], p.191-216, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-849873-6.00008-x>.

RIO DE JANEIRO. Ana Cristina Rangel Henney. Instituto Estadual do Ambiente (org.). **Gerenciamento de Áreas Contaminadas do Estado do Rio Janeiro**: cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas. 2. ed. Rio de Janeiro: INEA, 2015. 14 p.  
RIO DE JANEIRO. Flávia Gonçalves de Castro. Petrobrás. **Relatório de paralisação da barreira hidráulica e proposição de ações complementares**: duto ORBEL I. Miguel Pereira: Petrobrás, 2016. 13 p.

RIO DE JANEIRO. Ministério Público Federal do Rio de Janeiro (ed.). **MPF move ação para reparar danos ambientais de vazamento de óleo em Miguel Pereira (RJ)**. 2017. MPF - RJ. Disponível em: <https://mpf.jusbrasil.com.br>. Acesso em: 01 dez. 2020

SANCHEZ, A. L. **Análise de risco ecológico para o diagnóstico de impactos ambientais em ecossistemas aquáticos continentais tropicais**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. doi: 10.11606/D.18.2012.tde-20042012-153101.

SANTA CATARINA. HENRY XAVIER CORSEUIL. (org.). **Simulação do risco a saúde humana com o modelo matemático scbr**. Florianópolis: UFSC, 2018. 76 p.

SWARTJES, Frank A. Introduction to Contaminated Site Management. **Dealing with Contaminated Sites**, [s.l.], p.3-89, 10 nov. 2010. Springer Netherlands. [http://dx.doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6_1).

TAVARES, T.; RISSARDI, M. CAVANI, A. C. M. Mapeamento das áreas contaminadas no Brasil. In: TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L. (org.). **Panorama GAC: Mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: IPT, 2016. 142 p.

TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L.; QUEIROZ, A. P.; CUNHA, C. A. Conceitos norteadores. In: TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L. (Org.). **Panorama GAC: Mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: IPT, 2016. 142 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 712-C-96-154: Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test**. United States: USEPA, 1995. 8 p.

VARJANI, Sunita J.; UPASANI, Vivek N. A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 120, p. 71-83, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>.

XIE, Wenjun *et al.* The responses of two native plant species to soil petroleum contamination in the Yellow River Delta, China. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 31, p.24438-24446, 11 set. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-0085-0>.

XIE, Wenjun *et al.* Different responses to soil petroleum contamination in monocultured and mixed plant systems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l.], v. 161, p.763-768, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.053>

XING, Lu; HU, Mingsheng; WANG, Yi. Integrating ecosystem services value and uncertainty into regional ecological risk assessment: a case study of Hubei province, central china. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 740, p. 1-12, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140126>.

WANG, Jing *et al.* Phytoremediation of petroleum polluted soil. **Petroleum Science**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.167-171, maio 2008. Springer Science and Business Media LLC.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s12182-008-0026-0>.

WEEKS, J. M.; COMBER, S. D. W. Ecological risk assessment of contaminated soil.  
**Mineralogical Magazine**, [S.L.], v. 69, n. 5, p. 601-613, out. 2005. Mineralogical Society.  
<http://dx.doi.org/10.1180/0026461056950274>.

## **Capítulo 2**

---

### **Avaliação detalhada do risco ecológico**

## RESUMO

A Avaliação de Risco Ecológica (ARE) embasada no conceito da tríade holandesa é uma metodologia de avaliação aplicada em áreas contaminadas a nível mundial. Para tanto, se fazem necessárias a coleta, organização e a análise de dados para que seja possível estimar o risco de contaminação do local avaliado, por meio de cálculos que possibilitem estimar a probabilidade de efeitos adversos para os ecossistemas terrestres e aquáticos. O objetivo deste capítulo foi realizar uma ARE, embasada no conceito da tríade holandesa (ISO 19204: 2017), para uma área contaminada por substâncias derivadas do petróleo, usando três linhas de evidência: química, ecológica e ecotoxicológica. Para tanto, foram realizados ensaios laboratoriais, em uma malha amostral de 22 pontos, inclusive três controles locais. Foram realizados o ensaio comportamental de fuga com a espécie *Eisenia andrei*; ensaios agudos de letalidade com *E. andrei*, imobilidade de *Daphnia similis* e germinação de sementes de *Lactuca sativa*; ensaios crônicos de reprodução de *Ceriodaphnia dubia*, *Folsomia candida* e *Enchytraeus crypticus*; crescimento e biomassa de *L. sativa*, da espécie arbórea *Mimosa scabrella* e da macrófita *Lemna minor*. Como avaliação ecológica a campo foi aplicada a metodologia das iscas *bait lamina*, expostas por 15 dias; e avaliação da comunidade bentônica. Todos os ensaios realizados foram analisados estatisticamente por meio de uma ANOVA, seguida do teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), para dados normais. Os dados não normais foram analisados por meio do teste de Kruskal-Wallis seguido do teste Dunn ( $p < 0,05$ ). Foram realizados os cálculos de risco, para cada linha de evidência e do risco integrado. Os resultados indicaram ausência de contaminação química na camada superficial do solo (0-20 cm). Os ensaios com organismos terrestres indicaram risco em pontos pertencentes ao lote 143. Os ensaios com invertebrados aquáticos indicaram ecotoxicidade do compartimento aquático subterrâneo nos pontos sob influência da contaminação, apresentando redução da mobilidade entre 20 e 100%. No corpo d'água adjacente, os ensaios apontaram ecotoxicidade da água e sedimentos, incluindo pontos à montante da área, o que pode indicar influência antrópica de outra natureza. Os dados ecológicos indicaram uma redução na atividade alimentar ( $< 10\%$ ) dos organismos edáficos em todos os pontos, porém com grande variabilidade, provavelmente em relação à cobertura vegetal; a comunidade bentônica apresentou baixa riqueza ( $< 5$ ) de táxons em todos os pontos amostrais. Os cálculos de risco integrado, indicaram a presença de risco ecológico moderado (entre 0,50 e 0,75) em oito pontos. Tais resultados podem estar relacionados a substâncias não analisadas, aplicadas durante as atividades de remediação do local, a metabólitos oriundos do processo de degradação ou a atividades antrópicas não identificadas. As incertezas identificadas para este local indicam a necessidade do refinamento dos dados através da realização de uma nova amostragem no local, a inclusão de novos parâmetros e a atribuição de diferentes pesos para o processo de integração de risco, uma vez que as espécies vegetais contribuíram com dois parâmetros (crescimento e biomassa) e os invertebrados edáficos com apenas um parâmetro, relacionado à reprodução.

**Palavras-chave:** Áreas Contaminadas. Avaliação de Risco Ecológico. Hidrocarbonetos de petróleo.

## ABSTRACT

The Ecological Risk Assessment (ERA) based on the Dutch triad concept is an assessment methodology applied in contaminated areas worldwide. Therefore, it is necessary to collect, organize and analyze data to estimate the risk of contamination of the evaluated site, through calculations that allow estimating the probability of adverse effects for terrestrial and aquatic ecosystems. The objective of this chapter was to carry out an ERA, based on the concept of the Dutch triad (ISO 19204: 2017), for an area contaminated by petroleum-derived substances, using three lines of evidence: chemical, ecological and ecotoxicological. For this, 22 sampling points were evaluated, including three control points, for the terrestrial compartment; ten sampling points for groundwater and five for surface water and sediment, upstream and downstream of the affected body water. The escape behavioral test was performed with the species *Eisenia andrei*; acute lethality test with *E. andrei*, immobility of *Daphnia similis* and germination of *Lactuca sativa* seeds; chronic tests of *Ceriodaphnia dubia*, *Folsomia candida* and *Enchytraeus crypticus*; growth and biomass of *L. sativa*, the tree species *Mimosa scabrella* and macrophyte *Lemna minor*. As ecological evaluation the field was applied the methodology of bait lamina, exposed for 15 days; and evaluation of the benthic community. All trials were statistically analyzed by means of an ANOVA, followed by Dunnett test ( $p < 0.05$ ), for normal data. The non-normal data were analyzed using the Kruskal-Wallis test followed by the Dunn test ( $p < 0.05$ ). Risk calculations were performed for each line of evidence and integrated risk. The results indicated no chemical contamination in the soil surface (0-20 cm). Tests with terrestrial organisms indicated risk at points belonging to lot 143. The tests with aquatic invertebrates indicated quality reduction of underground aquatic compartment at the points under the influence of contamination, presenting mobility reduction, between 20 and 100%. In the local body of water, the tests indicated quality reduction of water and sediment quality, but also at the point upstream of the area, which may indicate anthropic influence of another nature. The ecological data indicated a reduction in the feeding (<10%) activity of soil invertebrate organisms in all points evaluated, but with great variability, probably in relation to vegetation cover; the benthic community showed low taxa richness (<5) in all sampling points. The integrated risk calculations indicated the presence of moderate ecological (0.50 and 0.75) risk in eight points. These results may be related to unanalyzed substances, applied during site remediation activities, metabolites from the degradation process or unidentified anthropic activities. The uncertainties identified for this site indicate the need for data refinement through a new sampling on site, the inclusion of new parameters and the assignment of different weights for the risk integration process, since the plant species contributed with two parameters (growth and biomass) and soil invertebrates with only one parameter, related to reproduction.

**Keywords:** Contaminated Areas. Ecological Risk Assessment. Petroleum hydrocarbons.

## 1 INTRODUÇÃO

Inicialmente o conceito de avaliação de risco ecológico (ARE) surgiu em 1990 com o objetivo de mensurar quais seriam os efeitos causados sobre os indivíduos, em diferentes ecossistemas, devido ao seu contato com substâncias químicas ou alterações físicas do meio (XING; HU; WANG, 2020).

Para a sua realização, se faz necessária à coleta, organização e análise de dados ambientais com a finalidade de estimar o risco ecológico aplicando uma técnica que permite calcular a probabilidade de efeitos adversos no ecossistema (JENSEN; MESMAN, 2006; NIEMEYER *et al.*, 2015). Entre as etapas de sua realização, incluem-se a identificação de perigos, formulação do problema, e análise e caracterização dos riscos, a partir dos quais serão tomadas as decisões necessárias para o gerenciamento da área (MURALIKRISHNA; MANICKAM, 2017).

Uma das abordagens mais utilizadas é a embasada no conceito da Tríade, descrita por Long e Chapman (1985) inicialmente para avaliação de sedimentos, mas que vem sendo recomendada e aplicada, também, para a avaliação de solos contaminados (NIEMEYER *et al.*, 2015; NIEMEYER; SILVA; SOUSA, 2017). Atualmente padronizada pela norma ISO 19204 (ISO, 2017) esta metodologia considera três linhas de evidência a serem percorridas: a linha de evidência química, ecológica e ecotoxicológica. Segundo Pagliarini, Oliveira e Espíndola (2019), a linha de evidência química é aplicada para descrever quais são os contaminantes e qual o nível de exposição (concentrações de determinadas substâncias químicas) o ambiente está exposto; a linha de evidência ecotoxicológica investiga os efeitos das substâncias encontradas sobre organismos pertencentes a diferentes níveis tróficos, utilizando testes padronizados; e a linha de evidência ecológica investiga de forma quantitativa e qualitativa as características ecológicas do ecossistema.

Usualmente, esta metodologia é desenvolvida em três fases ou etapas, as quais norteiam as decisões. Resumidamente, a fase 1 ou de varredura busca uma caracterização e representação espacial de riscos para o local e utiliza-se de ferramentas que sejam rápidas e simples, portanto, devem apresentar uma boa relação custo-benefício (NIEMEYER *et al.*, 2010). A fase 2 ou triagem refinada, aplica metodologias mais específicas, como por exemplo, avaliação de efeitos crônicos. As fases incluem potenciais fontes de conexão dos receptores ecológicos (fonte-via-receptor) de espécies-chave que podem, ou não, estar diretamente

associado com o local (NIEMEYER *et al.*, 2015). No caso de ainda haver incertezas, pode-se avançar para uma fase adicional (fase 3) de avaliação detalhada e a uma avaliação final (fase 4), onde novas avaliações podem ser adicionadas, ou mesmo repetidas, buscando a diminuição das incertezas (JENSEN; MESMAN, 2006).

Entre as pesquisas desenvolvidas no país que utilizaram a metodologia da tríade para a realização da ARE, estão o trabalho realizado por Niemeyer *et al.* (2010; 2015) em uma área contaminada por metais no município de Santo Amaro, Bahia; o estudo desenvolvido por Sánchez (2012), em ecossistemas aquáticos, no Estado de São Paulo; o trabalho desenvolvido por Tallini *et al.* (2012) aplicando o protocolo proposto pela US-EPA durante o monitoramento do Rio Jacuí, Rio Grande do Sul; o trabalho desenvolvido por Mendes *et al.* (2017) para avaliar a atenuação natural e a eficiência das ações de remediação aplicadas em uma zona úmida contaminada com gasolina no Estado do Rio de Janeiro, e o trabalho desenvolvido por Pagliarini; Oliveira; Espíndola (2019) realizado para avaliar possíveis efeitos adversos causados por atividades agrícolas em águas de abastecimento no município de Bom Repouso no Estado de Minas Gerais.

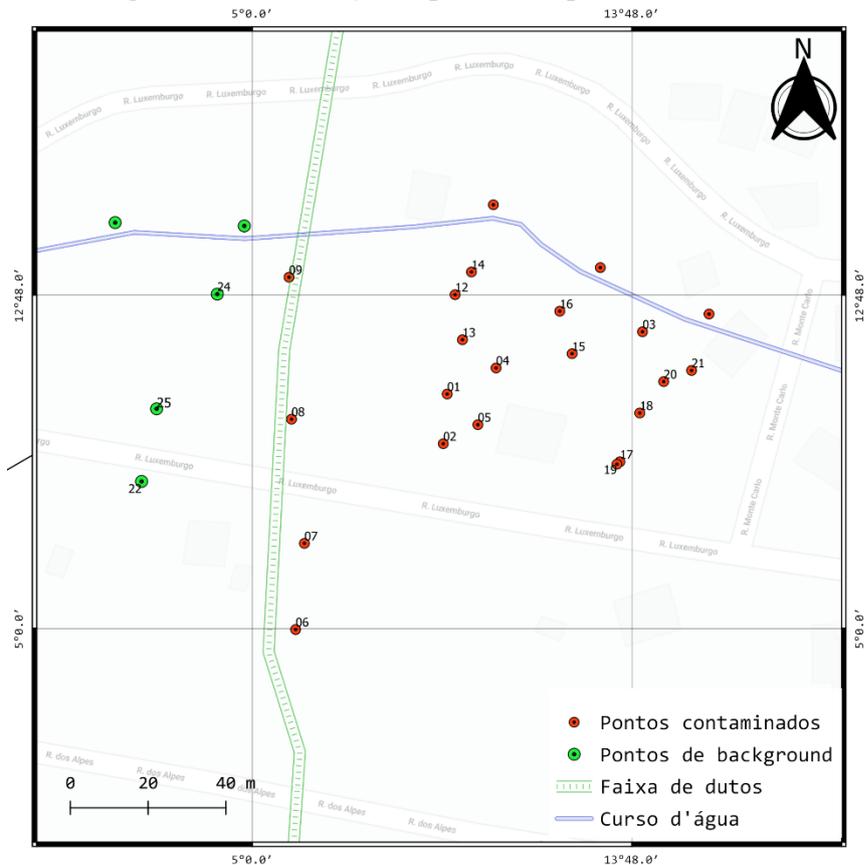
O objetivo do presente capítulo foi realizar uma ARE embasada no conceito da tríade em uma área contaminada por vazamento de um oleoduto, ocorrido nos anos 1980, onde houve contaminação do solo, águas subterrâneas e águas superficiais.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO SOLO**

A coleta foi realizada em setembro de 2019 (Apêndice A). Foi realizada uma amostragem composta por 19 pontos amostrais (Figura 1) localizados dentro da área contaminada, e três pontos controle (*background*). Em cada ponto, foi coletada uma amostra composta de solo para cada camada superficial (0-20 cm), a 100 cm de profundidade e próximo à franja capilar. Para os ensaios de ecotoxicidade, foram coletadas amostras compostas apenas da camada superficial, com auxílio de pás, peneiradas em malha de 5 mm e armazenada em sacos plásticos. Em cada ponto, foram coletados três quilos de solo para a caracterização química e física e oito quilos para a realização dos ensaios de ecotoxicidade.

Figura 1 – Localização espacial dos pontos de coleta.



Fonte: A autora, 2020.

As amostras para as determinações químicas foram coletadas em triplicata, com o auxílio de um trado manual de 4" de diâmetro, conforme as recomendações contidas na norma ABNT NBR 15492 (ABNT, 2015). Foram realizadas a análise granulométrica conjunta, seguindo a norma ABNT NBR 7181 (ABNT, 2018) e a análise de compactação e caracterização ABNT NBR 6457 (ABNT, 2016). As análises foram realizadas por laboratório contratado para a determinação dos seguintes contaminantes: BTEX, HTPs, HPAs e metais.

Foram coletadas 500 g de solo, por profundidade, para metais. Para a determinação de Cádmio (Cd), Arsênio (As), Cromo (Cr), Manganês (Mn) e Chumbo (Pb) foi realizado utilizando adaptações do protocolo EPA 3051A (US-EPA, 2007), destinado à digestão de amostras por micro-ondas, tornando possível a obtenção dos teores extraíveis destes elementos. Todos os demais metais e semimetais avaliados foram analisados em Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (Thermo modelo iCAP-RQ).

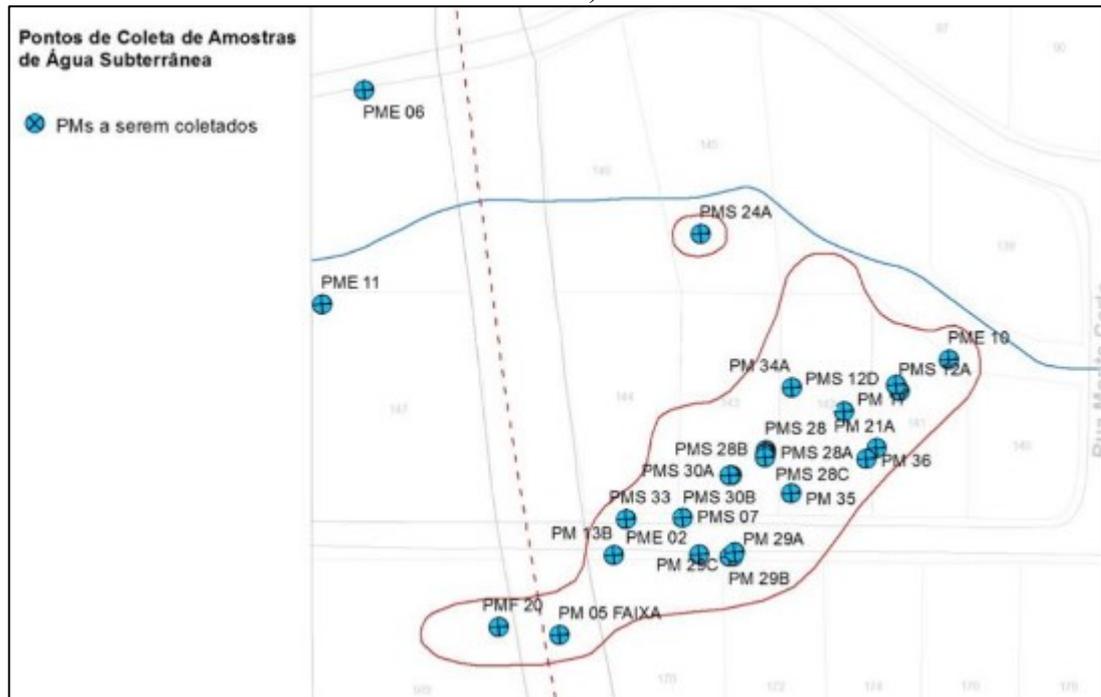
Os parâmetros BTEX, HTPs e HPAs foram coletados dois frascos, de 200 ml cada, por profundidade; os parâmetros físicos foram coletados um frasco de 350 ml e um saco de

500g, por profundidade. Para a determinação dos compostos presentes no solo, foram utilizadas as normas: EPA 8260C (US-EPA, 2006) para a determinação dos compostos BTEX; EPA 8015C (US-EPA, 2007) para a determinação de HTPs; EPA 8270D (US-EPA, 2007) para a determinação de HPA's e, para extração ultrassônica, dos dois últimos, foi utilizada a norma EPA 3550C (US-EPA, 2007).

## 2.2 COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS E DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Este trabalho foi executado por pesquisadores do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), durante a fase de campo que ocorreu em setembro de 2019. As amostragens subterrâneas foram realizadas com auxílio da sonda medidora multiparâmetro modelo *Professional Plus YSI* em poços de monitoramento (10 pontos amostrais), já existentes no local (Figura 2). As amostras superficiais foram realizadas à montante e à jusante do Córrego do Saco, em 5 pontos amostrais (Figura 1). Foram coletadas 10 amostras, por poço, e 5 amostras superficiais, de 2L cada. Foram seguidas as recomendações contidas nas normas ABNT NBR 15847 (ABNT, 2010), para a coleta de água com a utilização do método de purga, e a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2017) que aborda a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Durante as coletas foram mensurados os seguintes parâmetros indicativos da qualidade da água: pH, oxigênio dissolvido, potencial de óxido redução, condutividade elétrica, temperatura e turbidez. Todas as amostras foram acondicionadas em frascos devidamente identificados e, posteriormente mantidas sob refrigeração (entre 2°C e 6°C) e transportadas para o laboratório. A determinação de compostos orgânicos seguiram as normas: EPA 5021A (US-EPA, 2014) e EPA 8260D (US-EPA, 2018) para os compostos BTEX; as normas EPA 3510C (US-EPA, 1996) e EPA 8270D (US-EPA, 2007) para determinação de HPA's; e a norma EPA 8015C (US-EPA, 2007) para TPHs.

Figura 2 – Pontos amostrais para coleta de amostras de água subterrânea (poços de monitoramento).



Fonte: Laboratório de Estudos de Bacias (UNESP, 2019).

### 2.3 COLETA DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

Este trabalho foi executado por pesquisadores do LEBAC da Universidade Estadual Paulista (UNESP), durante a fase de campo realizada em setembro de 2019. As amostras foram coletadas seguindo os mesmos pontos para coleta de água superficial no Córrego do Saco, anteriormente citadas. Foram coletadas amostras com quatro subamostras em quatro pontos perpendiculares entre si, com auxílio de uma draga modelo van Veen, de sedimentos entre 5 cm e 10 cm para cada ponto amostral (Apêndice B). Posteriormente para cada ponto, as subamostras foram homogeneizadas em uma bandeja, acondicionadas em frascos plásticos, identificadas e enviadas para laboratório.

### 2.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Todas as amostras de solo coletadas e utilizadas nestes ensaios passaram por 2 ciclos completos de congelamento e descongelamento a fim de eliminar possíveis organismos edáficos que pudessem contaminar ou preda os organismos-teste utilizados. Estas amostras

também tiveram, previamente, a sua capacidade de retenção de água (CRA), calculadas segundo as recomendações contidas na norma ABNT NBR ISO 11269-2 (ABNT, 2014) para posterior ajuste de umidade durante a realização dos ensaios (Apêndice C).

Com a finalidade de controle laboratorial para todos os ensaios realizados foi preparado e utilizado o solo artificial tropical (SAT), composto por 5% de pó de casca de coco, 20% de caulim e 75% de areia fina lavada e seca, conforme a norma OECD 226 (OECD, 2016). Todos os ensaios realizados para o compartimento aquático, tiveram como controle laboratorial água natural.

#### **2.4.1 Ensaio de Fuga com Oligoquetas**

Este é um ensaio de comportamento utilizado, principalmente, nas fases iniciais de uma ARE e foi realizado justamente com a intenção de ter uma visão inicial dos possíveis pontos amostrais que pudessem apresentar maior toxicidade. O ensaio seguiu as recomendações da norma ABNT NBR ISO 17512-1 (ABNT, 2011), com minhocas da espécie *Eisenia andrei*. Foram realizados testes do tipo *dual control* onde são utilizados solo controle em ambos os lados. Para cada tratamento, foram usadas cinco caixas plásticas retangulares (20 X 12 X 6 cm), as quais foram preenchidas de um lado com solo de referência, e do outro, solo-teste, com o auxílio de uma divisória removível. A camada de solo foi de aproximadamente 5 cm e 350 g de cada lado, para possibilitar a movimentação dos organismos. Dez indivíduos adultos de *E. andrei*, com peso entre 300 e 600 mg, previamente aclimatados em SAT por 24 h, foram adicionados no centro de cada réplica (Apêndice D).

O ensaio foi mantido em incubadora BOD a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ , sob fotoperíodo de luz/escuro de 12h/12h. Após as 48 horas, a divisória foi reinsertada em cada recipiente-teste e foi registrado o número de organismos em solo de referência e solo-teste.

#### **2.4.2 Ensaio de Letalidade com Oligoquetas**

Este é um ensaio utilizado para a fase de varredura e foi executado devido à falta de informações prévias relativas à toxicidade das amostras utilizadas. Para tanto, este ensaio seguiu a norma ABNT NBR 15537 (ABNT, 2014). O ensaio foi composto por quatro réplicas de 500 g de solo, as quais receberam 10 minhocas adultas da espécie *E. andrei*, todas cliteladas, com

peso entre 300 e 600 mg, e idade entre 2 e 12 meses. Os organismos foram aclimatados por 24 horas antes do início do experimento, no solo controle (SAT). Os recipientes-teste tinham capacidade para 1 L e tampas perfuradas, permitindo trocas gasosas. O ensaio foi acondicionado em incubadora BOD a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$  e com fotoperíodo luz/escuro de 12h/12h, por 14 dias, período durante o qual as minhocas permaneceram em contato direto com o solo, sem adição de alimento. Ao 7 e ao 14 dia, foi verificado o número de minhocas sobreviventes em cada réplica (Apêndice E).

#### **2.4.3 Ensaio de germinação de sementes e crescimento de raiz de alface (*L. sativa*)**

Este ensaio foi realizado a partir de amostras de elutriatos, elaborados na proporção 1:10 (solo: água destilada), agitados em 150 rpm por 24 horas e depois decantados, seguindo recomendações da norma ABNT NBR 15469 (2015) (Apêndice F). Após estes procedimentos, os elutriatos foram mantidos em geladeira e usados no dia seguinte.

O ensaio de germinação e crescimento de raiz seguiu as recomendações da norma EPA 712-C-96-154 (US-EPA, 1995) e foi realizado com sementes de *Lactuca sativa* (alface). O ensaio foi realizado em placas de Petri de 12 cm de diâmetro, com quatro réplicas, onde foram adicionados um papel toalha especial para germinação de sementes (Qualy<sup>®</sup>), 5 ml de elutriato e 10 sementes de alface. O experimento foi conduzido em incubadora do tipo BOD sob uma temperatura de  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , sob completa escuridão durante as primeiras 48 horas (período necessário para germinação de, no mínimo, 65% das sementes nos tratamentos controles). Após este período, foi acionado o fotoperíodo 16/8 horas de luz e escuro durante 7 dias (período necessário para que as raízes atingissem tamanho  $> 2$  cm nos tratamentos controles). Após, foram contabilizadas as sementes germinadas para cada réplica, de cada tratamento, e determinado o comprimento de cada raiz com o auxílio de uma régua (Apêndice G).

#### **2.4.4 Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis***

Este ensaio foi conduzido conforme as recomendações contidas na norma ABNT NBR 12713 (ABNT, 2016). Seu objetivo é verificar a toxicidade de substâncias químicas solúveis ou dispersas em água por meio da mobilidade dos organismos. Foram utilizadas amostras de água subterrânea oriundas de dez poços de monitoramento já existentes na área de estudo

(PME-11, PME-24A, PME-28, PME-30B, PME-10, PMS-33, PMS-7, PME-02, PME-13B, PM Faixa 05 C), o ponto PME-11 foi utilizado como controle local à montante. Para águas superficiais foram utilizados cinco pontos amostrais (item 2.2), como controle foram utilizados os pontos 01 e 02 à montante. Foram utilizadas 4 réplicas por tratamento (ponto amostral). Cada recipiente-teste foi preenchido com 10 ml de água (subterrânea ou superficial) e, posteriormente, foram adicionados 20 organismos-teste com idade entre 6h a 24h. Todos os tratamentos (n=10) foram devidamente cobertos e acondicionados sob incubadora com fotoperíodo de 12h/12h de luz/escuro, com temperatura entre  $18^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ , por um período de 48h sem fornecimento de alimento.

Para que fosse possível a avaliação da ecotoxicidade aguda de sedimentos, este mesmo ensaio foi realizado utilizando elutriatos, utilizando os cinco pontos amostrais descritos no item 2.2. e utilizando como controle local os pontos 01 e 02. Todos os elutriatos foram obtidos a partir das coletas de sedimentos dos cinco pontos de amostrais à montante e à jusante do Córrego do Saco (item 2.3) e seguiram as recomendações contidas na norma ABNT NBR ISO 15469 (ABNT, 2016).

## **2.4.5 Ensaios de Reprodução com Invertebrados Edáficos**

### *2.4.5.1 Folsomia candida* (Colêmbolos)

Este ensaio foi executado seguindo as recomendações da norma ABNT NBR ISO 11267 (ABNT, 2019). Para cada tratamento, foram utilizados seis recipientes-teste com capacidade para 125 ml, preenchidos com 30 g de solo, onde foram inseridos 10 colêmbolos com idades entre 10 e 12 dias. Os organismos foram alimentados ao início do ensaio e no 14º dia, com a adição de aproximadamente 2 mg de fermento seco granulado (*Saccharomyces cerevisiae*). Todos os recipientes foram abertos duas vezes por semana para aeração. O ensaio foi armazenado em incubadora a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ , sob fotoperíodo de luz/escuro de 12h/12h, por 28 dias. Para a realização da leitura do ensaio, foram adicionadas água e tinta de carbono em cada recipiente que, em seguida, foram agitados a fim de fazer os organismos emergirem (Apêndice H). Para cada réplica foi feito um registro fotográfico, utilizado para a contagem dos organismos no programa Image J®.

#### 2.4.5.2 *Enchytraeus crypticus* (Enquitreídeos)

Este ensaio foi realizado seguindo as recomendações contidas na norma ABNT NBR ISO 16387 (ABNT, 2012). Foram utilizados 6 recipientes-teste de capacidade de 125 ml onde foram adicionadas 30g de solo, por tratamento (ponto amostral). Em cada réplica, foram adicionados 10 organismos adultos clitelados. Durante o período de duração do ensaio, foram fornecidas cerca de 25 mg de aveia em flocos finos, em cada recipiente, que foram pesados semanalmente para a reposição de água. O ensaio foi armazenado em incubadora a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$  sob fotoperíodo de luz/escuro de 12h/12h. A leitura do ensaio foi realizada após 28 dias, quando foi adicionado álcool 70% e 10 gotas de uma solução de rosa de bengala a 1% em etanol (Apêndice I).

#### 2.4.6 Ensaio de reprodução com o invertebrado aquático *Ceriodaphnia dubia*

Este ensaio tem como objetivo verificar a existência de efeitos crônicos sobre a reprodução e a sobrevivência dos organismos-teste quando expostos a substâncias químicas solúveis ou dispersas em água. Neste ensaio, foram avaliadas amostras de água subterrânea, e água superficial e elutriatos dos sedimentos do Córrego do Saco descritos nos itens 2.2 e 2.3. Como pontos controle local foram utilizados os pontos 01 e 02, para águas superficiais e sedimentos, e o ponto PME-11 para águas subterrâneas. Os ensaios seguiram as recomendações da norma ABNT NBR 13373 (ABNT, 2017), sendo realizados com dez réplicas. Para a avaliação de sedimentos, foram preparados de elutriatos conforme a norma ABNT NBR ISO 15469 (ABNT, 2016). Em cada recipiente-teste foram adicionados 15 ml de amostra. Posteriormente, foi adicionado um organismo-teste com idade entre 6h e 24h. Todos os tratamentos foram mantidos em incubadora com um fotoperíodo de luz/escuro de 12h/12h e sob uma temperatura entre  $23^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ . Todos os organismos foram alimentados diariamente com a alga *Raphidocelis subcapitata* ( $2,0 \times 10^5$  células/ml por organismo), durante todo o período de 7 dias.

## 2.4.7 Ensaio de crescimento e biomassa de plantas terrestres

### 2.4.7.1 *Lactuca sativa* L. (Alface)

Este ensaio foi conduzido seguindo as recomendações contidas na norma ABNT NBR ISO 11269-2 (ABNT, 2014). O ensaio foi conduzido com quatro réplicas por tratamento, em recipientes-teste com capacidade de 1 L, preenchidos com 500 g de solo e onde foram adicionadas 10 sementes de *L. sativa*. Após a germinação de 50% no controle, foi realizado um raleio, deixando 5 plantas em cada recipiente-teste. Este ensaio foi conduzido em casa de vegetação com temperatura a  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ , por um período de 15 dias. A umidade foi mantida a 60% com auxílio de cordões imersos em água, conectados aos recipientes-teste e a um recipiente (500 ml) contendo água destilada, segundo os cálculos de CRA, previamente realizados (Apêndice J). Ao final do ensaio, as plantas foram cortadas acima da superfície do solo e secas em estufa de circulação forçada com temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  até peso constante (cerca de três dias). Foram avaliadas a porcentagem de germinação, tamanho (cm) e a biomassa da parte aérea (mg) por planta de cada tratamento.

### 2.4.7.2 *Mimosa scabrella* Benth. (Bracatinga)

Este ensaio foi conduzido conforme as recomendações contidas na norma ABNT NBR ISO 11269-2 (ABNT, 2014) e com a aplicação de algumas adaptações propostas por Silva (2018) para utilização de espécie arbórea como organismo-teste.

Foram utilizados seis tubetes por tratamento, preenchidos com 140 g de solo, onde foram adicionadas três sementes de *M. scabrella*. As sementes tiveram a dormência superada através do método de imersão em água a  $80^{\circ}\text{C}$  por um período de 18 horas, antes de iniciar o ensaio, conforme o recomendado por Carvalho (2002). Foi estipulado um período máximo de 10 dias para a germinação, conforme a recomendação contida nas Regras para Análise de Sementes (RAS) (BRASIL, 2009). Após este período, foi realizado um raleio e permaneceu apenas uma plântula por tubete. Todo o ensaio foi conduzido em casa de vegetação sob uma temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$  por um período de 35 dias contados a partir da realização do raleio. A umidade do solo foi mantida com a inserção de um cordão ligado a um recipiente com água (Apêndice K). Ao final do ensaio, as plantas foram cortadas logo acima do solo, armazenadas

em sacos de papel, devidamente identificados, e secos em estufa com circulação de ar a 60°C até atingirem peso constante. Os parâmetros considerados para a análise foram a porcentagem de germinação, o tamanho de raiz e de parte aérea (cm) (Apêndice L), e o peso seco (mg).

#### **2.4.8 Ensaio de inibição do crescimento da planta aquática *Lemna minor* (Lentilha d'água)**

Este ensaio foi conduzido conforme as recomendações contidas na norma ISO 20079 (ISO 2005). Para cada tratamento, foram utilizados cinco recipientes-teste com capacidade para 125 ml. Nos tratamentos referentes aos solos contaminados, os recipientes foram preenchidos com 100 ml de elutriato, previamente preparados, na proporção 1:10, agitados por 24 horas, posteriormente centrifugados por 30 minutos (3400 rpm, força 2016). Cada elutriato foi preparado seguindo as recomendações contidas na norma ABNT NBR ISO 15469 (ABNT, 2016). Em cada recipiente, foram adicionadas 12 frondes de lemnas de tamanhos semelhantes, todas advindas do mesmo lote de cultivo. O ensaio foi conduzido por um período de sete dias, acondicionado em incubadora BOD a  $24 \pm 2$  °C, sob fotoperíodo de luz/escuro de 16h/8h, sob uma intensidade luminosa de 10.000 lux (Apêndice M). Ao final do ensaio, foram mensurados o número de frondes (n), tamanho de raiz (cm) e peso seco (mg). Para obtenção do peso seco, as plantas foram acondicionadas em sacos de papel, devidamente identificados, e acondicionados em estufa de circulação forçada à 55°C até atingirem peso constante.

## **2.5 AVALIAÇÃO ECOLÓGICA**

### **2.5.1 Avaliação da atividade alimentar da fauna edáfica – método *bait lamina***

Esta avaliação seguiu as recomendações contidas na norma ISO 18311 (ISO, 2016). Os bait lamina foram confeccionados a partir de lâminas de PVC plásticas de 120 mm de comprimento e 1 mm de espessura, onde foram feitos 16 orifícios de 2 mm de diâmetro cada, separados 5 mm um do outro, com o uso de uma mini furadeira. Os orifícios foram preenchidos com uma isca composta por uma mistura de 70% de celulose, 27% de farinha de trigo e 3% de carvão ativado, umedecida com água destilada. Foram instalados verticalmente, em cada ponto amostral, quatro grupos (réplicas), compostos por oito iscas *bait-lamina* cada (Apêndice N). O

tempo de exposição foi de 15 dias, entre os dias 11 e 26 de setembro de 2019, quando foram retirados e registrados o número de aberturas (consumo) de cada isca. O percentual de iscas consumidas de cada ponto amostral foi comparado com a parcela utilizada como controle, o ponto S22.

### **2.5.2 Avaliação ecológica da comunidade bentônica em sedimentos**

A metodologia aplicada seguiu as recomendações contidas no documento CETESB L5.309 (CETESB, 2003). A amostragem seguiu os mesmos cinco pontos de coleta de águas superficiais e sedimentos com auxílio de uma draga do tipo van Veen, como o descrito no item 2.3. Como controle local foram utilizados os pontos 01 e 02. Todas as amostras coletadas continham, no mínimo, metade do pegador preenchido com sedimento e água. Imediatamente as amostras foram preservadas com formaldeído 40% neutralizado com bicarbonato de sódio. Posteriormente, foram acondicionadas em sacos plásticos, identificados, lacrados e acondicionados em ambiente refrigerado para o transporte até o laboratório. Durante a preparação, todas as amostras foram lavadas em rede (malha 0,5 mm) para retirada de material grosseiro, conservadas em etanol 70° GL e coradas com aproximadamente 10 ml de solução rosa de bengala (1:1000) em potes de vidro identificados e preenchidos com metade do volume de amostra e metade de conservante. A triagem, identificação e contagem dos organismos foram realizadas a olho nu, com o auxílio de uma bandeja branca e, também, com o auxílio de uma lupa onde pequenas frações da amostra foram dispostas em placas de Petri descartáveis de fundo quadriculado. Os resultados foram expressos através do cálculo do número de indivíduos por unidade de área (ind./m<sup>2</sup>), por meio de uma regra de três.

## **2.6 CÁLCULO DE RISCO ECOLÓGICO**

O risco ecológico foi calculado seguindo a metodologia da tríade holandesa, que consiste na utilização de três linhas de evidência: química, ecológica e ecotoxicológica. Todos os cálculos consideraram o S22 como solo de referência e seguiram as recomendações contidas em Jensen e Mesman (2006). Esta metodologia consiste na apresentação de valores correspondentes à uma escala que varia 0 e 1, sendo que valores próximos ou iguais a 1

correspondem a um alto risco ecológico, e valores próximos a 0 correspondem a um baixo risco ou risco inexistente.

Primeiramente, os valores de cada parâmetro foram escalonados em relação ao solo de referência (S22), para o qual o risco é considerado zero. Todos os dados sofreram transformação logarítmica para valores entre 0 e 1. Os valores de referência utilizados para o cálculo da linha de evidência química foram os valores de prevenção da Resolução nº 420/09 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual aborda o gerenciamento de áreas contaminadas. O segundo passo consistiu em integrar os valores dentro de cada linha de evidência, apresentando o valor de risco químico, ecotoxicológico e ecológico para os pontos amostrais. Por último, realizou-se o cálculo do risco ecológico integrado e os valores foram interpretados conforme mostram as tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Interpretação dos valores de risco integrado, por ponto amostral, adaptado de Jensen e Mesman (2006).

<b>Risco Integrado</b>	<b>Interpretação</b>
< 0,25	não há risco
0,26 < RI < 0,50	baixo risco
0,51 < RI < 0,75	moderado risco
0,76 < RI < 1,00	alto risco

Fonte: A autora, 2020.

Tabela 2 – Valores de risco e sua interpretação, por classe de uso do solo, adaptado de Jensen e Mesman (2006).

Desvio (D)	Risco Integrado (RI)	Conclusão (Uso do Solo)		
		Aceitável	Não Aceitável	
D < 0,4	0,00 < RI < 0,25	N, A, R, I	-	
	0,26 < RI < 0,50	A, R, I	N	
	0,51 < RI < 0,75	I, “R”	A (com receptores importantes)	
			N, A	
	0,76 < RI < 1,00	I (solo selado)	R (com funções “verdes”)	
N, A, R				
D > 0,4	0,00 < RI < 0,25	A, R, I	N	
	0,26 < RI < 0,50	I, “R”	A (com receptores importantes)	
			N, A	
	0,51 < RI < 1,00	I (solo selado)	R (com funções “verdes”)	
			N, A, R	
		I (com áreas “verdes”)		

N (áreas naturais); A (áreas agrícolas); R (áreas residenciais); I (áreas industriais)

Fonte: A autora, 2020.

## 2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram analisados seguindo as recomendações específicas de cada ensaio realizado. Para fins de comparação, em todos os ensaios relativos ao compartimento terrestre foi utilizado o S22 (solo de referência), com exceção do ensaio de comportamento de fuga (item 2.4.1). Os ensaios relacionados ao compartimento aquático superficial e sedimentos foram utilizados como controle os pontos 01 e 02; e como controle subterrâneo foi utilizado o PME-1, todos localizados à montante. Para os ensaios de comportamento de fuga e mobilidade de *Daphnia similis* (itens 2.4.1 e 2.4.4) foi aplicado o ensaio exato de Fisher ( $p < 0,05$ ).

Os demais ensaios rápidos descritos nos itens 2.4.2; 2.4.3 e os ensaios realizados durante a fase de avaliação detalhada descritos nos itens 2.4.5.1; 2.4.5.2; 2.4.6; 2.4.7.1; 2.4.7.2; 2.4.8; 2.5.1 foi aplicada uma análise de variância (ANOVA) seguida do teste de comparações múltiplas de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando os dados foram considerados normais e homogêneos. Tais pressupostos foram verificados por meio dos testes de Shapiro-Wilk, Levene e Bartlett ( $p < 0,05$ ). Para os dados que não foram considerados normais, foi aplicada a estatística não paramétrica de Kruskal-Wallis seguida do teste de comparações múltiplas de Dunn ( $p < 0,05$ ).

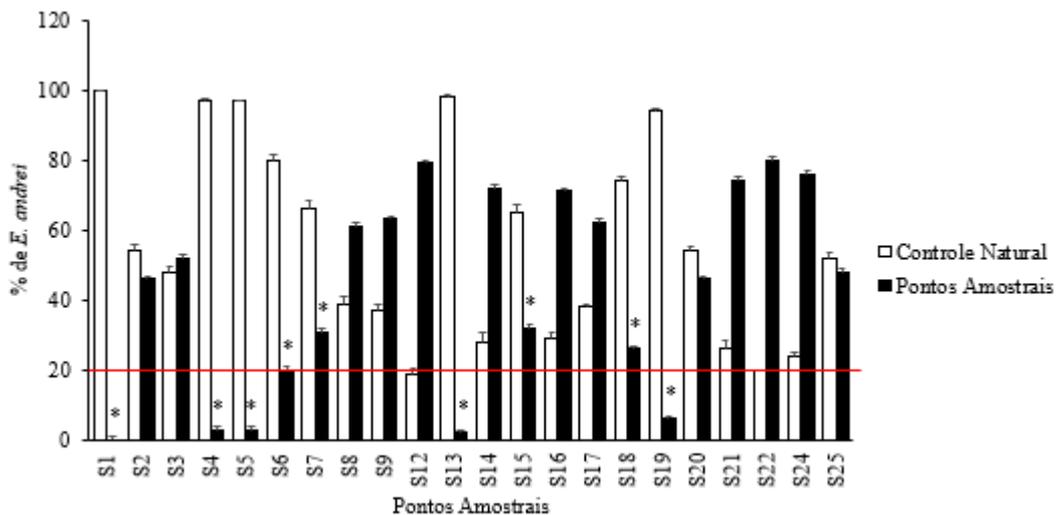
Todas as análises foram feitas com auxílio do software estatístico R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011).

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ENSAIO DE FUGA COM OLIGOQUETAS

Estes ensaios cumpriram os critérios de validação, conforme o descrito na norma ABNT NBR ISO 17512-1 (ABNT, 2011), apresentando uma distribuição aleatória das minhocas no *dual control*, ou seja, no ensaio onde os recipientes-teste foram preenchidos com solo controle em ambos os lados. Inicialmente, foi utilizado como solo de referência (controle natural) o S25 por estar localizado em uma área de mata nativa e fora da pluma de contaminação. Os resultados, obtidos após 48 horas de exposição, podem ser observados na figura 3.

Figura 3 – Porcentagem de indivíduos da espécie *E. andrei* (média  $\pm$  desvio padrão) nos solos teste e solo de referência (S25). Asteriscos (\*) representam diferenças significativas segundo o teste exato de Fisher ( $p < 0,05$ ), indicando fuga do solo contaminado. A linha vermelha indica perda da função habitat ( $> 80\%$  dos organismos no controle).



Fonte: A autora, 2020.

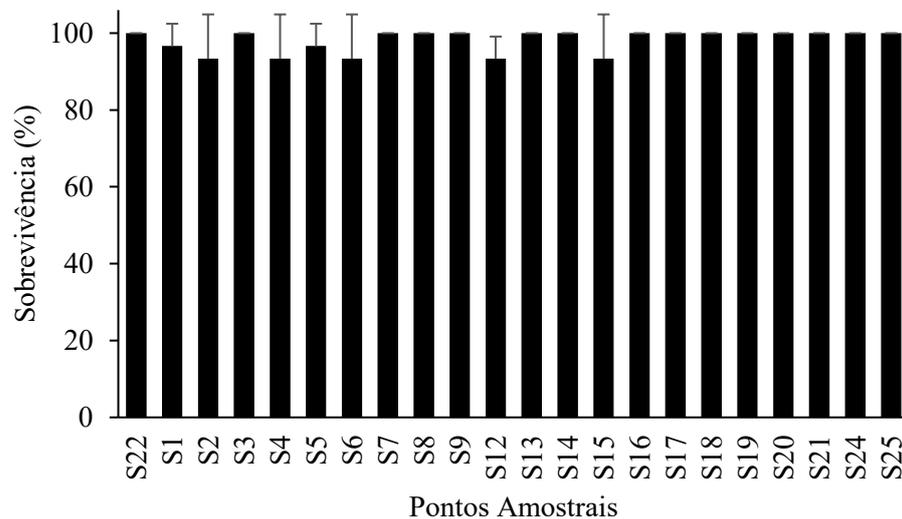
Os resultados indicaram fuga dos indivíduos quando em contato com os pontos S1, S4, S5, S6, S7, S13, S15, S18 e S19. É possível notar que houve perda da função de habitat

para os tratamentos S1, S4, S5 e S13, todos pertencentes ao lote 143; para o S6, localizado na faixa de dutos; e para o S19, pertencente ao lote 140.

### 3.2 ENSAIO DE LETALIDADE COM OLIGOQUETAS

Foram cumpridos os critérios de validação para este experimento, conforme o descrito na norma ABNT NBR 15537 (ABNT, 2014), ou seja, não houve letalidade superior a 10% no controle durante o período de 14 dias. Os resultados podem ser observados na figura 4.

Figura 4 – Sobrevivência de minhocas da espécie *E. andrei* (média  $\pm$  desvio padrão) nos solos teste e controle (S22).



Fonte: A autora, 2020.

Os resultados mostraram que não houve letalidade significativa em nenhum dos pontos amostrais. Em geral, os resultados deste ensaio mostram que o solo não apresenta ecotoxicidade aguda para minhocas, ou seja, não ocasiona a morte delas em campo. Os resultados são coerentes com as observações de campo na ocasião da coleta de solo, uma vez que foram encontradas minhocas juvenis e adultas (Figura 5), além de outros invertebrados como colêmbolos e larvas de coleópteros.

Figura 5 – Espécime de minhoca, não identificado, encontrado durante a fase de coleta de amostras de solo.

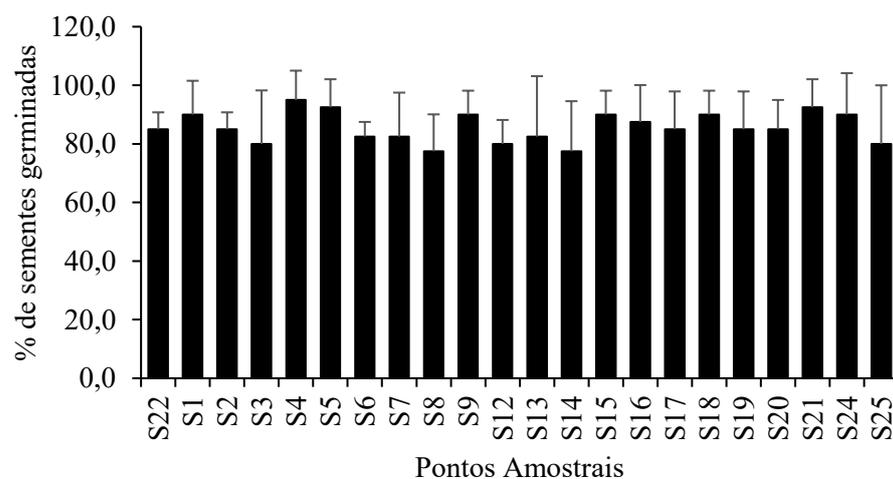


Fonte: A autora, 2019.

### 3.3 GERMINAÇÃO DE SEMENTES E CRESCIMENTO DE RAIZ DE ALFACE (*L. sativa*)

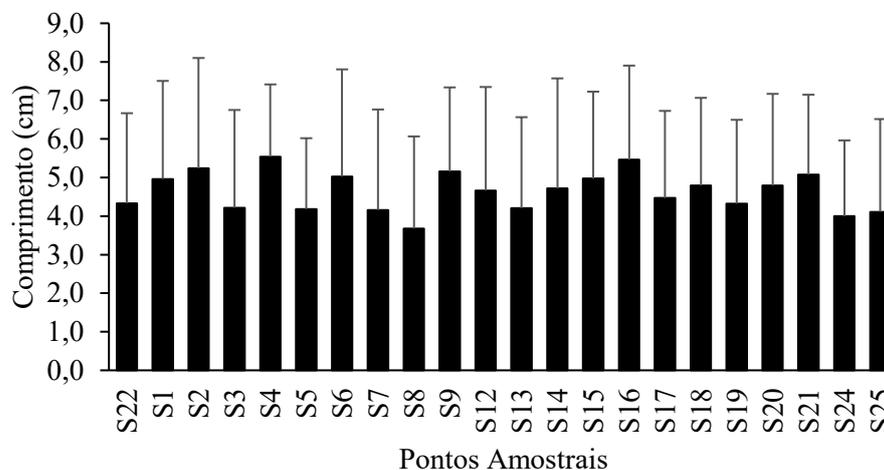
Este ensaio cumpriu os critérios de validação descritos na norma EPA 712-C-96-154 (US-EPA, 1995), com 85% de germinação (>70%) no controle natural (S22) e comprimento médio de  $4,3 \pm 2,3$  (>2 cm) Os resultados deste ensaio podem ser observados nas figuras 6 e 7, que seguem:

Figura 6 – Germinação de sementes de *L. sativa* expostas aos elutriatos das amostras de solo. Não houve diferença estatisticamente significativas segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ), comparados ao solo de referência (S22).



Fonte: A autora, 2020.

Figura 7 - Comprimento de radícula de sementes de *L. sativa* quando expostas aos elutriatos das amostras de solo. Não houve diferença estatística, segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ), comparados ao solo de referência (S22).



Fonte: A autora, 2020.

Os dados de germinação e crescimento (cm) desta espécie não foram considerados normais, portanto, foi utilizado o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) para realizar as comparações, seguido do teste de Dunn. Os resultados mostraram que não houve diferenças estatisticamente significativas, entre os pontos, indicando que o elutriato dos pontos não ocasionou efeitos deletérios sobre a germinação da alface.

### 3.4 ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM *Daphnia similis*

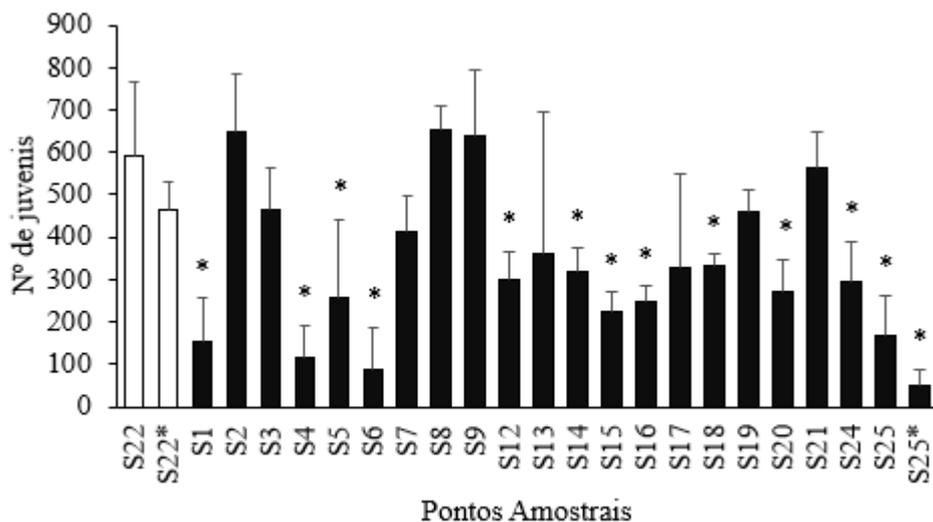
Este ensaio cumpriu os critérios de validação descritos na norma ABNT NBR 12713 (ABNT, 2016). Dentre todos os pontos amostrais avaliados, foram encontrados efeitos tóxicos apenas para as amostras subterrâneas. Foi observada imobilidade, ou ecotoxicidade aguda, para o PME-02; PMS07 e PMS33 (Apêndice O). Dentre os cinco pontos amostrais coletados para a avaliação da água superficial, não foram identificados efeitos de ecotoxicidade aguda (Apêndice P). A avaliação dos sedimentos apontaram ecotoxicidade aguda para os pontos 01, 03 e 05 indicaram uma redução da mobilidade os indivíduos de 30, 90 e 100%, respectivamente (Apêndice Q).

### 3.5 ENSAIOS DE REPRODUÇÃO COM INVERTEBRADOS EDÁFICOS

#### 3.5.1 *F. candida* (Colêmbolos)

Este ensaio foi realizado em duas etapas de condições semelhantes, devido à disponibilidade de organismos-teste de idade sincronizada. Ambos cumpriram os critérios de validação descritos na norma ABNT NBR ISO 11267 (ABNT, 2019), onde o controle SAT e o solo de referência S22 apresentaram reprodução >100 juvenis e letalidade <20% de indivíduos adultos, por réplica, e coeficiente de variação <30%. Os resultados foram apresentados em um mesmo gráfico com a finalidade de facilitar a sua visualização (Figura 8). Todos os tratamentos foram comparados com o solo de referência (S22).

Figura 8 – Reprodução de *F. candida* (número médio de juvenis  $\pm$  desvio padrão) após 28 dias de exposição às amostras de solo. Barras com asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas (teste de Dunnett,  $p < 0,05$ ). Para a primeira etapa, foram comparados ao S22 os pontos S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S13, S17 e S25; para a segunda etapa foram comparados ao S22\* os pontos S12, S14, S15, S16, S18, S19, S20, S21, S24, S25\*.



Fonte: A autora, 2020.

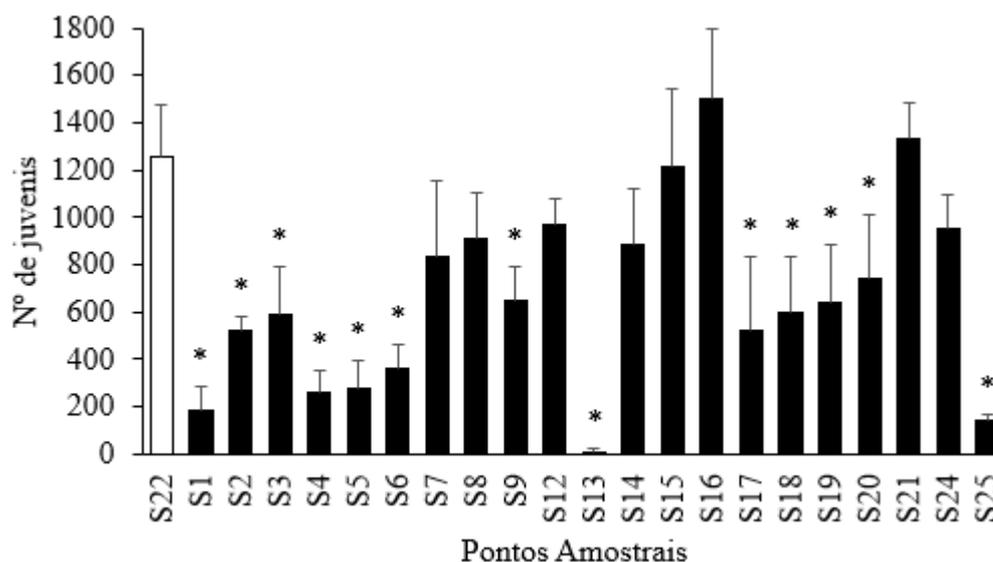
Os dados de reprodução cumpriram os pressupostos de distribuição normal e homogeneidade das variâncias, condições para o uso da ANOVA. Os resultados evidenciaram que a reprodução sofreu uma redução significativa em 12 dos 22 pontos amostrais, quando comparados ao solo de referência. Dentre estes, os pontos S24 e S25 estão fora da pluma de contaminação previamente delimitada; S1, S4 e S5 situam-se no lote 143, onde foram realizadas

intervenções para remediação; S6, na faixa de dutos, ligeiramente acima do indicado como o local que iniciou o vazamento; S15, pertencente ao lote 142; S12, S14 e S16, próximos ao Córrego do Saco, em uma área de vegetação secundária; e S18 e S20, nos lotes 140 e 141, respectivamente.

### 3.5.2 *Enchytraeus crypticus* (Enquitreídeos)

Este ensaio cumpriu os critérios de validação no controle SAT e solo de referência S22, preestabelecidos na norma ABNT NBR ISO 16387 (ABNT, 2012), portanto, a letalidade de adultos foi <10%, número de juvenis <25 por réplica, e o coeficiente de variação foi <50%. Os dados cumpriram os pressupostos da ANOVA de normalidade e homogeneidade das variâncias. Os resultados indicaram que houve uma redução significativa, quando comparados ao S22, em 13 pontos amostrais (Figura 9).

Figura 9 – Reprodução de *E. crypticus* (número médio de juvenis  $\pm$  desvio padrão) após 28 dias de exposição. Asteriscos (\*) indicam redução significativa da reprodução em comparação ao solo de referência (S22) (ANOVA, Dunnett,  $p < 0,05$ ).



Fonte: A autora, 2020.

Entre os pontos que apresentaram redução no número de indivíduos juvenis estão os pontos S1, S2, S4, S5 e S13, dentro do lote 143, destacando-se o S13 que apresentou a maior redução dentre todas as amostras avaliadas; S6, na zona íngreme da faixa de dutos; S9, na zona úmida da faixa de dutos; S3, S17, S18, S19 e S20, localizados nos lotes 140 e 141; e S25,

localizado em área de mata secundária e antropizada, onde não é suposto haver efeitos que estejam relacionadas ao evento de contaminação.

### 3.6 ENSAIO DE REPRODUÇÃO COM O INVERTEBRADO AQUÁTICO *Ceriodaphnia dubia*

Este ensaio cumpriu os critérios de validação descritos na norma ABNT NBR 13373 (ABNT, 2017). Os resultados obtidos, para avaliação da água subterrânea, indicaram efeitos crônicos como a redução ou a ausência de reprodução dos indivíduos. Foram observados efeitos letais de 100% dos indivíduos adultos para os pontos PME-02, PMS-7 e PMS-33 e de 90% para o ponto PME-11. Desta forma, não houve reprodução nestes tratamentos. Todos os pontos amostrais indicaram comprometimento da qualidade da água subterrânea, conforme o apresentado no Apêndice R.

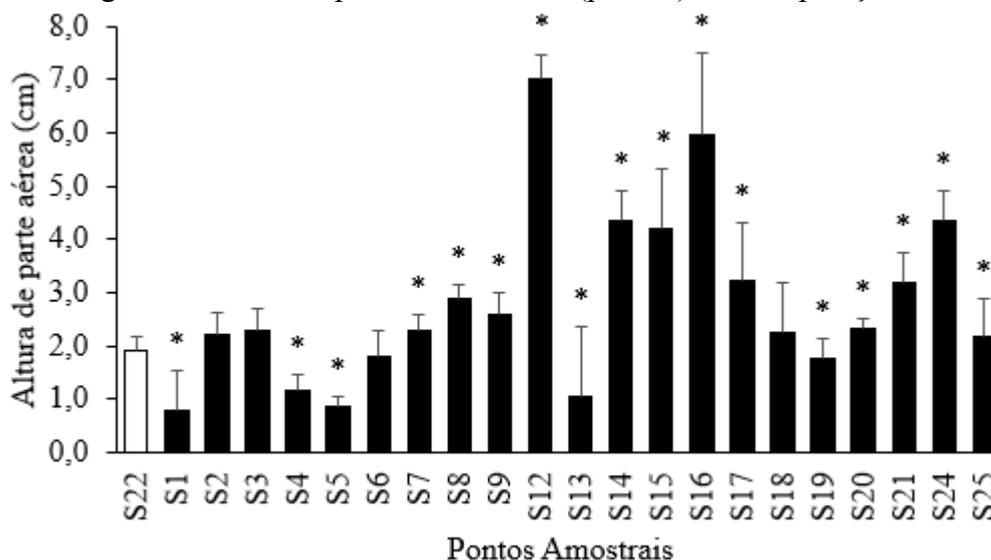
Os resultados obtidos para a avaliação da água superficial do Córrego do Saco indicaram uma ecotoxicidade crônica para os quatro primeiros pontos amostrais. Dentre estas, o ponto amostral com maior efeito ecotoxicológico foi o 02, onde houve letalidade de 30% dos indivíduos (Apêndice S). Foram encontrados efeitos crônicos para todos os cinco pontos amostrais de sedimentos e foi observada uma letalidade de 100% para os pontos 01, 03 e 05, indicando que há contaminação tanto à montante quanto a jusante do ponto inicial da contaminação primária (Apêndice T).

#### 3.6.1 Ensaio de crescimento e biomassa de plantas terrestres

##### 3.6.1.1L. *sativa* (Alface)

O critério de validação deste ensaio foi cumprido com 75% de germinação no tratamento controle, conforme o contido na norma ABNT NBR ISO 11269-2 (ABNT, 2014). O ensaio teve uma duração de 15 dias e os resultados obtidos para o parâmetro crescimento (cm) podem ser observados na figura 10.

Figura 10 – Crescimento de parte aérea (média  $\pm$  desvio padrão) de *L. sativa* após 15 dias de exposição às amostras de solo. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas, segundo o teste não paramétrico Dunn ( $p < 0,05$ ) em comparação ao S22.

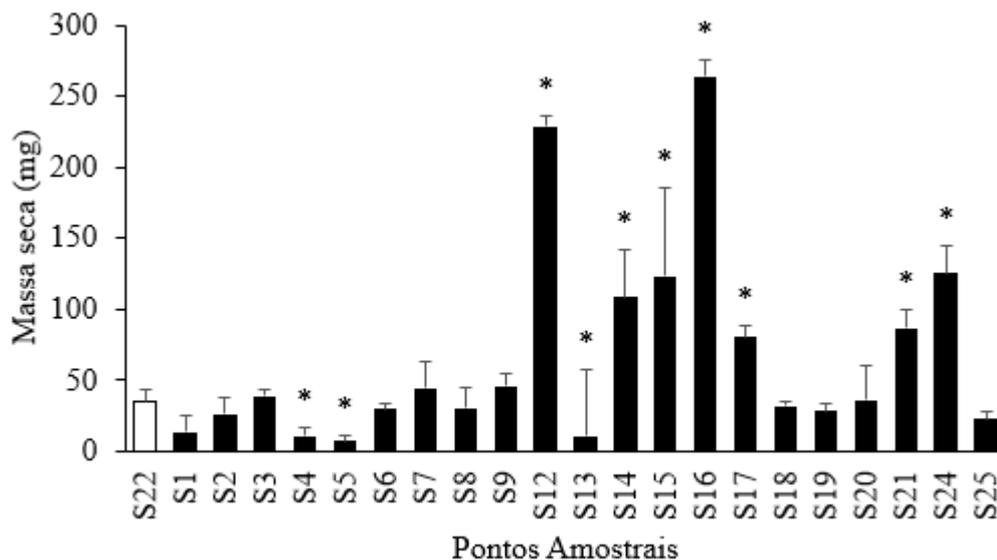


Fonte: A autora, 2020.

Os dados obtidos para este parâmetro não cumpriram os pressupostos da ANOVA, portanto, foram submetidos a análise não paramétrica de Kruskal-Wallis, seguida do teste de comparações múltiplas de Dunn ( $p < 0,05$ ). Os resultados indicaram diferenças significativas em 17 pontos amostrais, contudo, em sua maioria é possível verificar um crescimento superior ao solo de referência (S22): S7, S8, S9, S12, S14, S15, S16, S17, S20, S21, S24 e S25. Puderam ser observados valores significativamente inferiores ao S22 para os pontos S1, S4, S5, S13 e S19, dos quais, os quatro primeiros estão localizados no lote 143, enquanto o último está no lote 140.

Os valores de biomassa, determinados a partir da massa seca da parte aérea, cumpriram os pressupostos da ANOVA e demonstrou que houve diferença significativa quando comparados ao solo de referência (S22), conforme o demonstrado na figura 11.

Figura 11 – Biomassa de parte aérea (média  $\pm$  desvio padrão) de *L. sativa* após 15 dias de exposição em solo. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao solo de referência (S22).



Fonte: A autora, 2020.

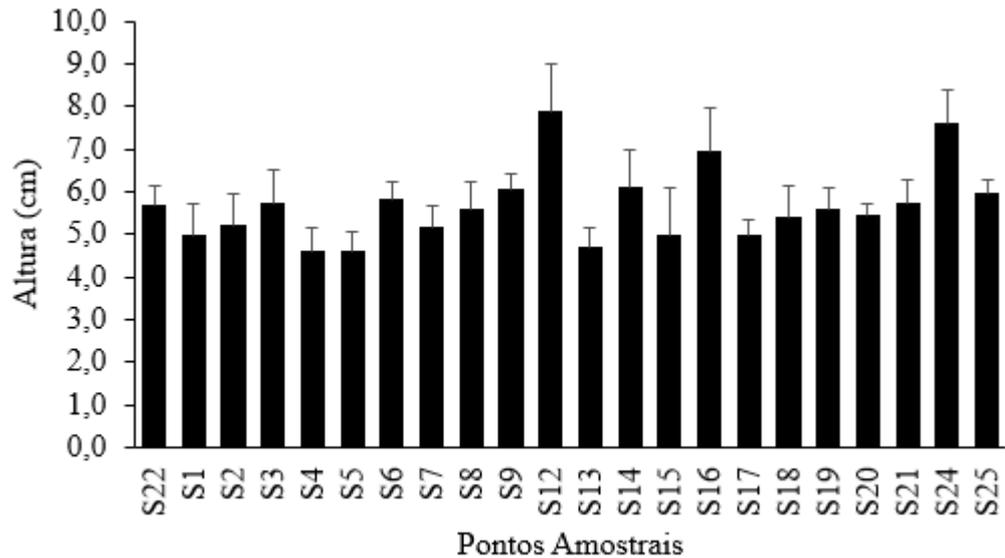
Os resultados, comparados com S22, indicam um incremento na biomassa para os pontos S12, S14, e S16, mais próximos ao Córrego do Saco; S17 e S21, localizados nos lotes 140 e 141, respectivamente; e para S24, localizado em uma área de mata secundária, fora da área de influência dos contaminantes. Os pontos que sofreram uma redução significativa da biomassa foram aqueles pertencentes ao lote 143: S1, S4, S5 e S13.

### 3.6.1.2 *Mimosa scabrella* (Bracatinga)

Este ensaio foi conduzido em casa de vegetação. O período máximo estipulado para a germinação foi de dez dias, quando foi realizado o raleio, restando apenas uma plântula por tubete. A partir de então, o ensaio foi conduzido por um período de 35 dias, totalizando então, 45 dias de duração para o ensaio.

Foram avaliados os parâmetros crescimento e biomassa de raízes e parte aérea. Os dados não cumpriram os pressupostos da ANOVA, portanto, foram submetidos ao teste não paramétrico de Kruskal-Wallis seguido do teste de comparações múltiplas de Dunn ( $p < 0,05$ ). Os resultados indicaram que não houve diferenças significativas em relação ao solo de referência S22 (Figura 12).

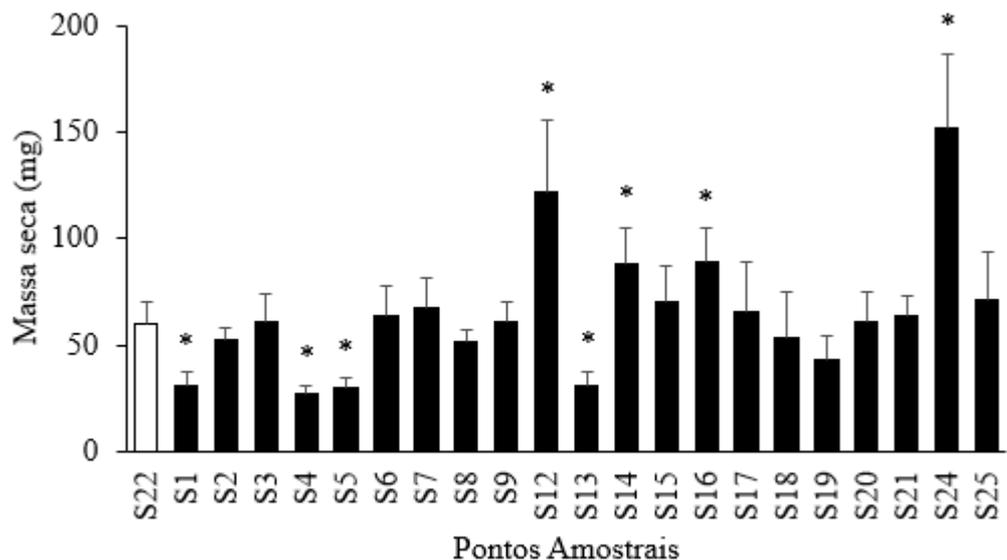
Figura 12 – Crescimento de parte aérea (média  $\pm$  desvio padrão) de *M. scabrella* exposta as amostras de solo coletadas. Não houve diferença estatisticamente significativa, segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ), quando comparado ao solo de referência (S22).



Fonte: A autora, 2020.

Os dados relativos ao parâmetro biomassa de parte aérea apresentaram diferenças estatisticamente significativas quando comparados ao S22 e podem ser observados na figura 13. Os dados de biomassa apresentaram distribuição normal e homogeneidade de variâncias, sendo submetidos à ANOVA seguida do teste de comparações múltiplas de Dunnett ( $p < 0,05$ ).

Figura 13 – Biomassa de parte aérea (média  $\pm$  desvio padrão) de *M. scabrella* após 35 dias expostas as amostras de solo coletadas. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao S22.

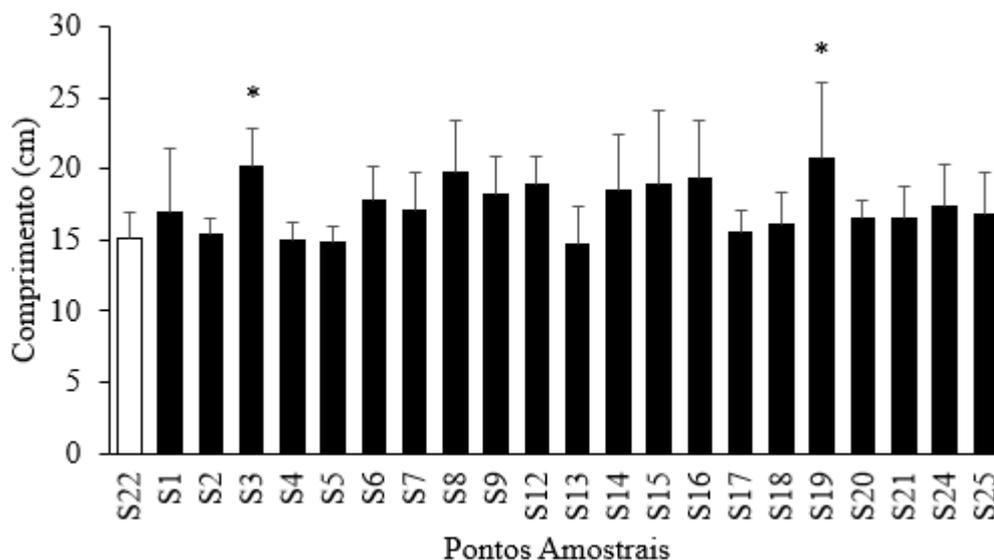


Fonte: A autora, 2020.

Os resultados do ensaio com a bracinga apontaram que não houve ecotoxicidade para o crescimento da espécie arbórea nos pontos S12, S14, S16 e S24, o que condiz com o que foi observado em campo, considerando que estes pontos estão localizados em áreas com cobertura vegetal secundária, e onde o S24 está fora da área de influência do evento de contaminação. Nestas amostras, houve um incremento na biomassa de parte aérea em relação a S22, o que pode ser influência da deposição de material orgânico que o solo recebe ao longo do ano pela presença da vegetação. Os pontos amostrais que apresentaram valores de biomassa significativamente inferiores foram: S1, S4, S5 e S13, pertencentes ao lote 143.

Os resultados de comprimento de raízes (cm) indicaram valores significativamente superiores para S3 e S19, comparados ao controle S22, e podem ser observados na figura 14. O ponto S3 pertence a uma área bem próxima ao contato com o a fonte de água local (Córrego do Saco), de pouca interferência antrópica e com grande aporte de matéria orgânica, advinda dos organismos vegetais presentes. O ponto S19 está em uma área mais elevada, em relação ao S3, porém, também recebe grande aporte de material vegetal. Ambos os pontos mencionados pertencem ao lote 140.

Figura 14 – Crescimento de raízes (média  $\pm$  desvio padrão) de *M. scabrella* expostas as amostras de solo coletadas. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ), quando comparados ao S22.

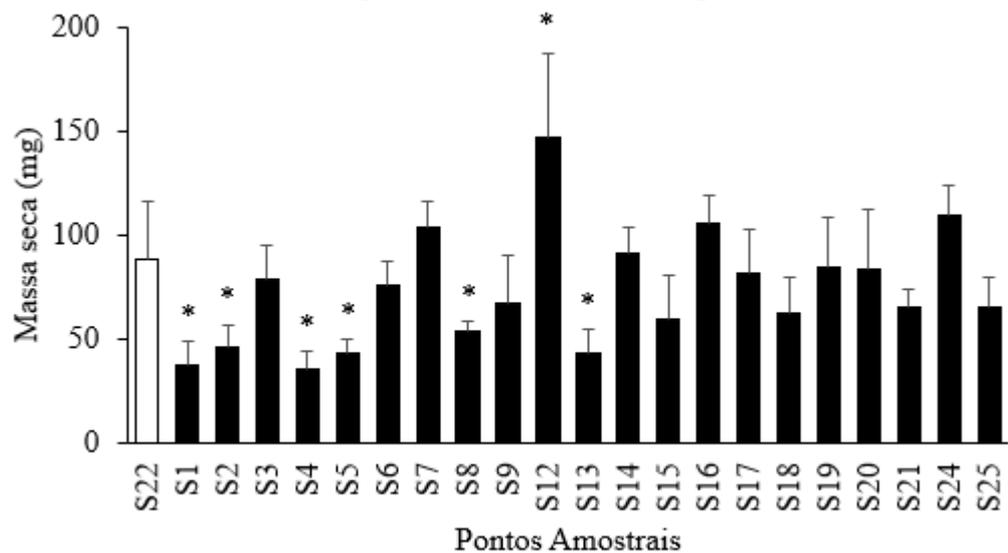


Fonte: A autora, 2020.

Ao analisarmos a biomassa das raízes, podemos notar que este apresentou maior sensibilidade comparado aos demais parâmetros analisados para esta espécie. Os resultados

evidenciaram redução significativa para os pontos S1, S2, S4, S5 e S13 pertencentes ao lote 143, e S8, no domínio da faixa de dutos (Figura. 15).

Figura 15 – Biomassa de raízes (média  $\pm$  desvio padrão) de *M. scabrella* expostas aos solos coletados. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas em relação ao solo de referência S22, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ).

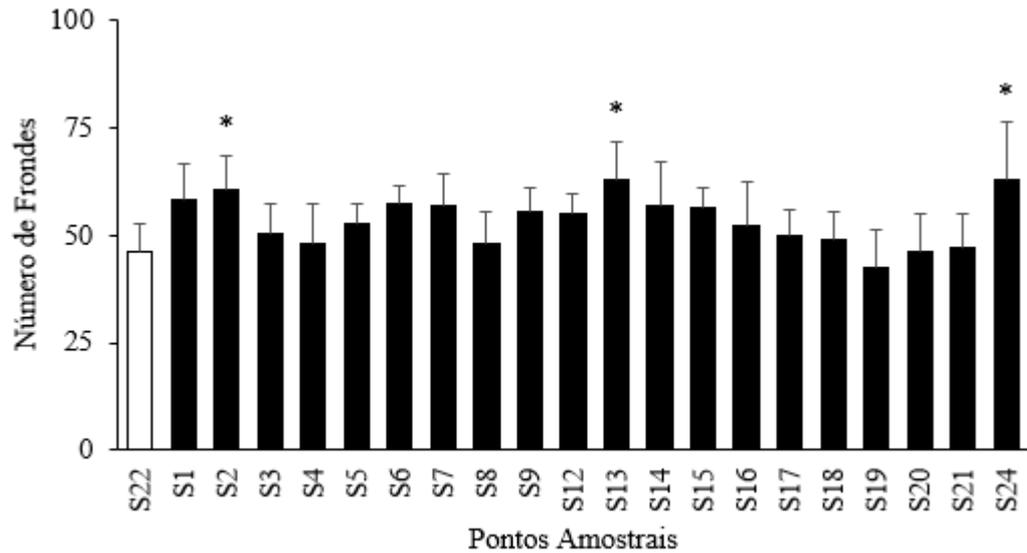


Fonte: A autora, 2020.

### 3.6.2 Ensaio de inibição do crescimento da planta aquática *L. minor* (Lentilha d'água)

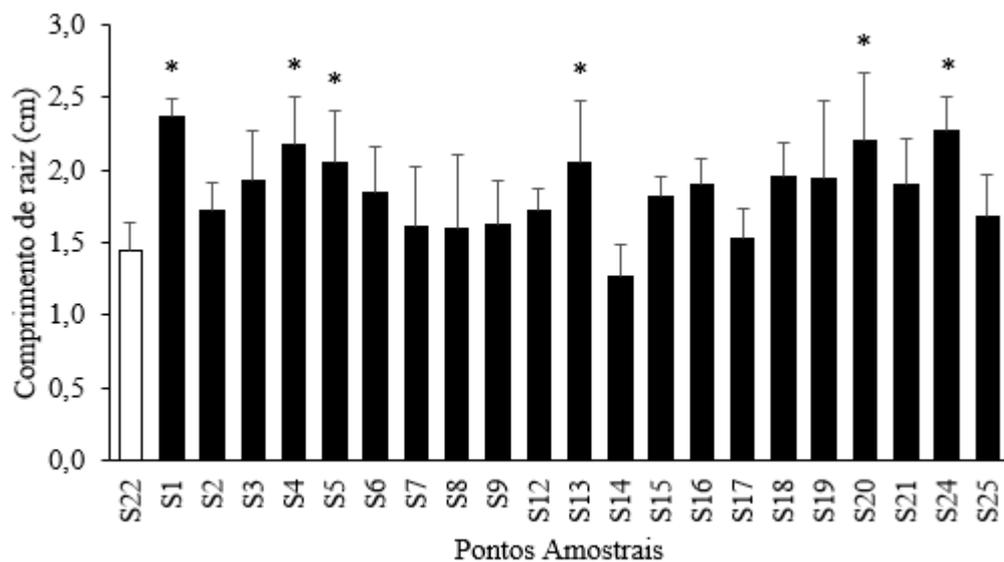
Este ensaio foi conduzido em duas etapas de condições semelhantes, devido a capacidade de suporte da incubadora. Após o período de exposição de sete dias, foram cumpridos os critérios de validação exigidos para o crescimento da espécie no controle meio Steinberg e no elutriato oriundo do solo de referência S22, conforme o descrito na norma ISO 20079 (2005). Os resultados para o número de frondes, comprimento de raiz (cm) e biomassa (mg), podem ser observados nas figuras 16, 17 e 18, respectivamente.

Figura 16 – Número de frentes de *L. minor* ao final do ensaio. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas, comparados ao elutriato S22, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ).



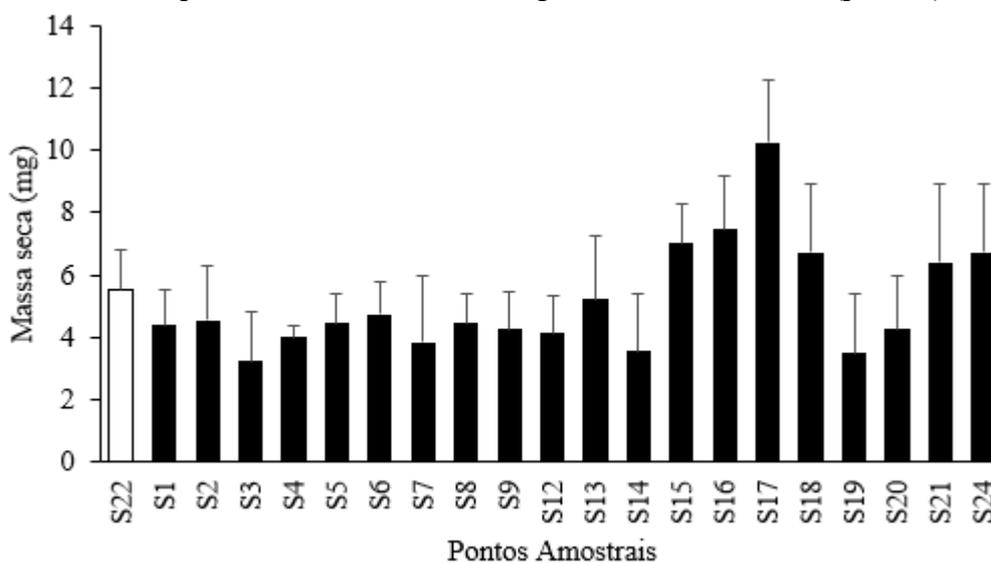
Fonte: A autora, 2020.

Figura 17 – Comprimento de raiz de *L. minor* ao final do ensaio. Asteriscos (\*) indicam diferenças estatisticamente significativas, comparados ao elutriato S22, segundo o teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ).



Fonte: A autora, 2020.

Figura 18 – Biomassa de *L. minor* ao final do ensaio. Não houve diferenças estatisticamente significativas, comparados ao elutriato S22, segundo o teste de Dunn ( $p < 0,05$ ).



Fonte: A autora, 2020.

Os dados obtidos para o número de frondes, quando comparados com o elutriato do solo de referência S22, apontaram que houve um aumento no número médio de frondes em S2, S13 e S24. Dentre estes, apenas o S24 está em uma área fora da área delimitada pela pluma de contaminação. Os pontos S2 e S13 estão localizados no lote 143, onde houve intervenção para contenção dos contaminantes. Para os demais pontos, não houve diferenças estatisticamente significativas (Figura 16).

Os dados de comprimento de raízes mostraram que quase todos os pontos amostrais obtiveram um comprimento médio maior do que a referência S22, havendo diferenças significativas em seis pontos: S1, S4, S5 e S13, localizados no lote 143; S20, no lote 140; S24, este último fora da pluma de contaminação (Figura 17).

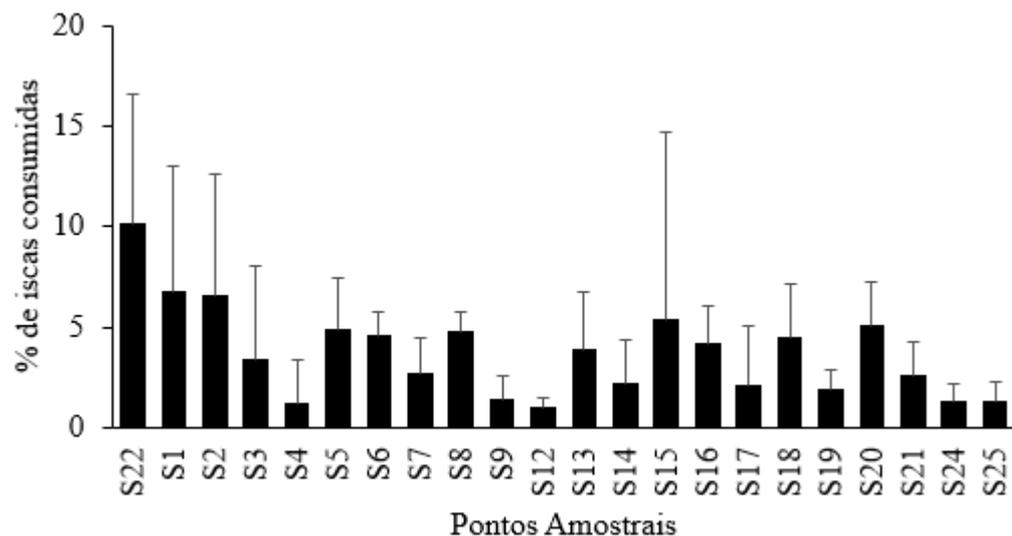
Os dados para biomassa não apresentaram distribuição normal, e por isso foram analisados por estatística não paramétrica com o teste de Kruskal-Wallis, seguido do teste de comparações múltiplas de Dunn ( $p < 0,05$ ). Os resultados indicaram que não houve diferença estatisticamente significativa para este parâmetro (Figura 18).

### 3.7 AVALIAÇÃO ECOLÓGICA

#### 3.7.1 Avaliação da atividade alimentar da fauna edáfica – método *bait lamina*

Após o período de exposição das iscas em campo por 20 dias, em setembro de 2019, os resultados da taxa de consumo não apresentaram diferenças estatisticamente significativas quando comparados ao solo de referência S22 (Figura 19). Em geral, foram observados baixos valores de consumo das iscas, se considerarmos o clima da região (quente e úmido). Dados da série histórica dos últimos 20 anos, de 1998 à 2018, indicam uma precipitação média de 1,9 mm e uma temperatura média de 20°C para o mês de setembro para a região da área de estudo (CLIMATE-DATA, 2018).

Figura 19 – Porcentagem de consumo (média  $\pm$  desvio padrão) das iscas *bait lamina* expostas a campo por um período de 20 dias durante o mês de setembro de 2019. Não houve diferenças estatisticamente significativas em relação ao solo de referência (ANOVA, Dunnett,  $p < 0,05$ ).



Fonte: A autora, 2020.

#### 3.7.2 Avaliação ecológica da comunidade bentônica em sedimentos

Os dados obtidos indicaram uma baixa riqueza de espécies em toda a malha amostral. Segundo o protocolo da CETESB (2012), quando a riqueza é menor do que cinco categorias taxonômicas, a qualidade da água é considerada ruim. A riqueza de taxa nos pontos de 01 a 05 foi de 2, 5, 1, 1 e 4, respectivamente. O índice de diversidade de Shannon ( $H'$ ) foi calculado

utilizando o log base 2, calculado conforme recomenda o protocolo, indica uma qualidade ruim em todos os pontos ( $H' < 1,00$ ). Ainda, para os pontos 03 e 04, houve ocorrência de organismos pertencentes a apenas do Filo Nematoda (Apêndice U). Portanto, os resultados obtidos indicam comprometimento da qualidade do ecossistema aquático local em pontos à montante da área em estudo.

### 3.8 AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO

#### **3.8.1 Linha de evidência química para metais**

De maneira geral, foram encontrados valores considerados de risco ( $\geq 0,25$ ) para os metais Bário (Ba), Cromo (Cr) e Zinco (Zn), o que ocorreu com maior frequência em amostras coletadas a 1 m de profundidade e em áreas próximas ao contato com o lençol freático (Tabela 3).

Tabela 3 – Cálculo de risco para a linha de evidência química. Valores apresentados para metais Ba (Bário), Cr (Cromo) e Zn (Zinco) com base nos valores de prevenção da legislação vigente: CONAMA 420 de 2009. Segundo Jensen e Mesman (2006), quanto mais próximo de 1,00 maior o risco para o metal avaliado. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático.

P. Amostrais	Metais								
	Ba	Cr	Zn	Ba	Cr	Zn	Ba	Cr	Zn
	Camada 0 - 20 cm			Camada 1 m			Franja capilar		
P22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P1	-	0,22	-	-	-	-	-	0,27	-
P2	0,1	0,08	0,56	-	0,1	-	-	0,31	-
P3	0,38	0,16	-	-	-	-	0,25	-	0,6
P4	-	0,34	-	-	0,16	-	0,13	0,32	-
P5	-	0,19	-	0,29	0,02	-	0,28	0,34	-
P6	-	0,17	-	-	0,14	-	-	0,15	-
P7	-	-	-	0,04	-	-	0,02	0,12	0,56
P8	-	0,18	-	-	0,03	-	-	0,06	-
P9	0,18	0,3	-	0,07	0,17	-	0,26	0,15	-
P12	0,07	0,08	-	0,08	0,25	-	0,11	0,38	-
P13	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-
P14	0,22	-	-	0,03	-	-	-	-	-
P15	0,2	-	-	0,01	-	-	0,04	-	-
P16	0,2	-	-	-	-	-	0,18	0,26	-
P17	-	0,01	-	-	-	-	0,04	0,14	-
P18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P19	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-
P20	-	0,08	-	-	0,22	-	-	-	-
P21	-	0,03	-	-	-	-	-	0,21	0,12
P24	0,13	0,23	-	0,23	0,23	-	0,34	0,21	-
P25	-	0,23	-	-	0,31	-	0,19	0,11	-

Considerando os 22 pontos amostrais, aqueles que ultrapassaram o limite de 0,25 e que, portanto, pode-se considerar a existência de risco para o metal Ba foram: S3, S5, S9 e S24. Foi constatado risco na camada superficial (0-20 cm) para este metal apenas em S3. Em todos os outros pontos, o Ba está nas camadas mais profundas entre 1 m e onde há contato com o lençol freático. Dentre os pontos contaminados com Ba, o S5 situa-se no lote 143, onde houve a intervenção com oxidação química; S9 pertence à faixa de dutos; e o S24 está fora da área delimitada pela pluma de contaminação. Os valores de risco para todos os pontos citados podem ser considerados baixos (entre 0,26 e 0,50). Cabe ressaltar que em nenhum dos pontos avaliados houve concentrações  $>150 \text{ mg.kg}^{-1}$ , portanto, não ultrapassaram os valores de prevenção estabelecidos pelo CONAMA 420/09.

Para Cr, foram encontrados valores de risco em 7 dos 22 pontos amostrados. Em sua grande maioria, este metal foi encontrado em concentrações mais altas nas camadas mais profundas do solo. Foi identificado risco na camada superficial nos pontos S4 (lote 143) e S9 (faixa de dutos); na camada de 1 m, no S12; e nas camadas próximas do lençol freático nos pontos S1, S2, S4, S5, pertencentes ao lote 143, e nos pontos S12 e S16, que margeiam o Córrego do Saco. Os valores encontrados para todos os pontos são considerados de baixo risco. Podemos destacar os pontos S4 e S12 com valores  $>75 \text{ mg.kg}^{-1}$  em camadas até 1 metro de profundidade para o Cr. Portanto, ultrapassam o valor de prevenção descrito no CONAMA 420/09.

Para Zn, os valores de risco podem ser considerados médios (entre 0,51 e 0,75) para os pontos S2, S3 (lote 143) e S7 (pertencente à faixa de dutos). Apenas o S2 apresentou alta concentração deste metal na camada superficial do solo, enquanto os demais pontos possuem valores de risco nas camadas próximas ao contato com o lençol freático. E, ao considerarmos o Zn, todos os pontos anteriormente apresentados como de risco apresentaram concentrações superiores a  $300 \text{ mg.kg}^{-1}$  e, portanto, ultrapassaram os valores de prevenção estabelecidos pela Resolução nº 420 do CONAMA (Tabela 4).

Tabela 4 – Concentrações de metais (g) de interesse Ba (Bário), Cr (Cromo) e Zn (Zinco) que ultrapassam (\*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático.

P. Amostrais	Metais (mg.kg <sup>-1</sup> )								
	Ba	Cr	Zn	Ba	Cr	Zn	Ba	Cr	Zn
	Camada 0 - 20 cm			Camada 1 m			Franja capilar		
P22	32,4	24,6	< 0.07	27,0	32,2	< 0.07	23,5	25,4	< 0.07
P1	11,9	53,1	< 0.07	< 0.007	30,5	< 0.07	< 0.007	62,1	< 0.07
P2	51,7	33,6	<b>383*</b>	12,8	44,2	< 0.07	< 0.007	70,3	< 0.07
P3	142	43,5	< 0.07	-	-	-	80,3	25,0	<b>456*</b>
P4	22,0	<b>75,4*</b>	< 0.07	20,1	52,4	< 0.07	49,1	73,1	< 0.07
P5	17,3	47,9	< 0.07	97,8	34,9	< 0.07	92,2	<b>77,7*</b>	< 0.07
P6	< 0.007	45,6	< 0.07	< 0.007	49,4	< 0.07	9,2	43,7	< 0.07
P7	17,1	10,6	< 0.07	33,6	25,8	< 0.07	26,4	39,6	<b>375*</b>
P8	< 0.007	46,6	< 0.07	< 0.007	35,4	< 0.07	< 0.007	31,8	< 0.07
P9	73,2	68,1	< 0.07	40,5	54,0	< 0.07	83,9	43,4	< 0.07
P12	45,5	33,4	< 0.07	41,4	67,4	< 0.07	45,5	<b>88,1*</b>	< 0.07
P13	< 0.007	< 0.005	< 0.07	26,8	< 0.005	< 0.07	49,6	< 0.005	< 0.07
P14	84,6	< 0.005	< 0.07	33,2	< 0.005	< 0.07	22,7	< 0.005	< 0.07
P15	79,3	< 0.005	< 0.07	28,9	< 0.005	< 0.07	30,7	< 0.005	< 0.07
P16	77,4	15,7	< 0.07	-	-	-	61,2	60,6	< 0.07
P17	< 0.007	25,7	< 0.07	4,9	31,3	< 0.07	30,4	41,1	< 0.07
P18	< 0.007	14,1	< 0.07	< 0.007	15,1	< 0.07	< 0.007	12,6	< 0.07
P19	< 0.007	17,3	< 0.07	< 0.007	41,0	< 0.07	< 0.007	5,9	< 0.07
P20	23,9	33,2	< 0.07	7,3	63,3	< 0.07	9,8	17,7	< 0.07
P21	14,1	28,1	< 0.07	-	-	-	23,2	51,7	40
P24	58,8	54,3	< 0.07	80,8	63,9	< 0.07	113,2	52,1	< 0.07
P25	17,9	54,6	< 0.07	< 0.007	<b>80,1*</b>	< 0.07	64,2	37,5	< 0.07

Fonte: A autora, 2020.

### 3.8.2 Linha de evidência química para hidrocarbonetos

Quando calculado o risco químico para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), cabe ressaltar que foram encontrados valores de risco apenas nas camadas mais profundas do solo, em contato com o lençol freático (Tabela 5). O Naftaleno apresentou valores de risco alto ( $>0,75$ ) para S1, S2, S5 (lote 143); valor médio (entre 0,51 e 0,75) para S16, próximo ao Córrego do Saco; e valor baixo (entre 0,26 e 0,50) para S15 (lote 142).

Tabela 5 – Concentrações de do composto Naftaleno (HPA) de interesse. Valores que ultrapassam (\*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático.

P. Amostras	Naftaleno (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	Camadas		
	0 - 20 cm	1 m	Franja Capilar
P22	< 0,02	< 0,24	< 0,03
P1	< 0,02	< 0,02	<b>0,86*</b>
P2	< 0,02	< 0,02	<b>0,43*</b>
P3	< 0,03	-	< 0,03
P4	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P5	< 0,02	< 0,02	<b>2,29*</b>
P6	< 0,02	< 0,02	< 0,02
P7	< 0,02	< 0,02	< 0,02
P8	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P9	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P12	< 0,02	< 0,03	< 0,03
P13	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P14	< 0,03	< 0,03	< 0,03
P15	< 0,02	< 0,03	<b>0,15*</b>
P16	< 0,02	-	<b>0,23*</b>
P17	< 0,02	< 0,03	< 0,03
P18	< 0,02	< 0,03	< 0,03
P19	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P20	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P21	< 0,02	-	< 0,03
P24	< 0,02	< 0,02	< 0,03
P25	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Quando calculado o risco químico para os compostos BTEX (Tabela 6), foram encontrados valores de risco apenas para as substâncias Tolueno, m,p-Xileno e o-Xileno. O Tolueno expressou um alto valor de risco (0,92) em um único ponto amostral, S5. A substância m,p-Xileno apresentou valores de risco em apenas dois pontos amostrais, S2 (0,39, baixo risco) e S5 (0,97, alto risco). Para o composto o-Xileno, foram identificados valores de risco em 5 dos 22 pontos, são eles: S1, S2, S5, S15 e S16. Para os pontos pertencentes ao lote 143, apenas o S1 apresenta um médio valor de risco. Já os pontos S2 e S5 apresentaram alto valor de risco, 0,76 e 0,98, respectivamente. O ponto S15 (lote 142), e o ponto S16 apresentaram valores médios de risco; 0,74 e 0,67, respectivamente.

De maneira geral, o S5 apresentou um elevado risco ( $>0,90$ ) para compostos Tolueno, m,p-Xileno, o-Xileno e Naftaleno, nas amostras retiradas da camada em contato com a água subterrânea. As concentrações destas substâncias e os pontos em que estas ultrapassam os valores orientadores previstos na Resolução nº 420 do CONAMA (CONAMA, 2009), podem ser observados na Tabela 6. Conforme os resultados encontrados na linha de evidência química, a maior parte dos compostos e metais avaliados apresenta-se nas camadas mais profundas do solo, o que está de acordo com o evento de vazamento do oleoduto, o qual ocasionou o evento de contaminação (Apêndices V e W).

Tabela 6 – Concentrações de compostos Tolueno, m,p-Xilenos, o-Xileno (BTEX), para os dois últimos compostos foram utilizados o valor de prevenção para Xileno. Valores que ultrapassam (\*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático.

P. Amostrais	Compostos BTEX (mg.kg <sup>-1</sup> )								
	Tolueno	m,p-Xilenos	o-Xileno	Tolueno	m,p-Xilenos	o-Xileno	Tolueno	m,p-Xilenos	o-Xileno
	<b>Camada 0 - 20 cm</b>			<b>Camada 1 m</b>			<b>Franja capilar</b>		
P22	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063
P1	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	< 0,007	0,0330	0,0330
P2	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	0,0130	0,0930	0,0930
P3	< 0,0072	< 0,0072	< 0,0072	-	-	-	< 0,0073	< 0,0073	< 0,0073
P4	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0071	< 0,0071	< 0,0071
P5	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	<b>1,6100*</b>	<b>4,0400*</b>	<b>4,0400*</b>
P6	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061
P7	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,006	< 0,0060	< 0,0060	< 0,006	< 0,0060	< 0,0060
P8	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	< 0,007	< 0,0070	< 0,0070
P9	< 0,006	< 0,006	< 0,0060	< 0,0060	< 0,0060	< 0,0060	< 0,0066	< 0,0066	< 0,0066
P12	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0072	< 0,0072	< 0,0072
P13	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,0075	< 0,0075	< 0,0075
P14	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0066	< 0,0066	< 0,0066
P15	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0065	0,0350	0,0350
P16	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	-	-	-	0,0100	0,0390	0,0390
P17	< 0,0055	< 0,0055	< 0,0055	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0068	< 0,0068	< 0,0068
P18	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0067	< 0,0067	< 0,0067	< 0,0065	< 0,0065	< 0,0065
P19	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064
P20	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0071	< 0,0071	< 0,0071
P21	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	-	-	-	< 0,0068	< 0,0068	< 0,0068
P24	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0068	< 0,0068	< 0,0068
P25	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0054	< 0,0054	< 0,0054

### 3.8.3 Linha de evidência ecotoxicológica

Ao delinear a amostragem para os ensaios de ecotoxicidade, a pergunta inicial foi se a camada superficial (0-20 cm), considerada como sendo a camada de contato com os receptores ecológicos terrestres, apresentaria ecotoxicidade oriunda do evento de contaminação.

Os resultados para os ensaios de reprodução demonstraram ser os mais sensíveis. As análises demonstraram que, para os colêmbolos da espécie *F. candida*, há evidência de risco ecotoxicológico em 16 dos 22 pontos amostrais. São eles: S1, S4, S5, S6, S7, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S20, S24 e S25.

Um baixo valor de risco (entre 0,26 e 0,50) para os colêmbolos foi encontrado nos pontos: S7 (pertencente a faixa de dutos); S13 (lote 143); S12, S14 e S16 (próximos ao Córrego do Saco), S17, S18, S20 (lote 140) e S24 (área de vegetação secundária).

Entre os pontos com um médio risco ecotoxicológico (entre 0,51 e 0,75) estão: S1, S5 e S15. Já os pontos que apresentaram alto risco ecotoxicológico ( $>0,76$ ) para *F. candida* são: S4; S6 e S25. Quase todos os pontos de médio risco e os dois primeiros pontos da categoria alto risco, estão localizados dentro da pluma de contaminação em um terreno onde foram realizadas intervenções anteriormente a este estudo (lote 143). A exceção se dá apenas no ponto S15, dentro de uma propriedade particular (lote 142), vizinho ao terreno onde houve intervenção. O ponto S6 está dentro da faixa de dutos, acima de onde ocorreu o vazamento. Já o ponto S25 encontra-se em um remanescente florestal alterado, próximo ao logradouro.

Para a espécie *E. crypticus*, o ensaio de reprodução também apresentou valores considerados de risco para 16 dos 22 pontos. Foram eles: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S13, S14, S17, S18, S19, S20 e S25. Classificados como pontos de baixo risco ecotoxicológico para este organismo-teste, podemos listar os pontos pertencentes à faixa de dutos (S7, S8 e S9), o ponto S14 e, finalmente os pontos do lote 140 (S19 e S20). Os pontos amostrais de médio risco para *E. crypticus* pertencentes ao lote 143 são o S2 e S3. O ponto S6, da faixa de dutos, e os pontos do lote 140 foram S17 e S18. Os pontos classificados como de alto risco ecotoxicológico foram: S1, S4, S5 e S13 (lote 143) e o S25, localizado em uma área de vegetação secundária que sofre forte pressão antrópica.

Para os ensaios com espécies vegetais, os resultados dos parâmetros crescimento e biomassa foram mais sensíveis do que germinação. Para a espécie *L. sativa* (alface), o

parâmetro crescimento (cm) indicou valores de risco para 4 dos 22 pontos, S1, S4, S5 e S13, todos pertencentes ao lote 143. Dentre estes pontos o S4 e o S13 apresentam um baixo valor de risco. Os pontos S1 e S5 apresentaram valores considerados médios.

Os valores de biomassa seca (mg) indicaram valores de risco para os pontos S1, S4, S5, S13 (lote 143) e S25. O S25 apresenta um baixo valor de risco (0,34). Os pontos S1, S4 e S13 apresentaram médios valores de risco. O único ponto considerado como de alto risco (0,79), ao avaliar a biomassa de alface foi o S5 (lote 143).

Para a espécie arbórea *M. scabrella*, ao analisarmos os dados de crescimento de raiz e de parte aérea (cm), não foram encontrados valores de risco em nenhum dos 22 pontos amostrais. Quando analisados os dados de peso seco de parte aérea foram encontrados valores de risco em 5 pontos. Foram eles os pontos: S1, S4, S5, S13 (lote 143) e S19 (lote 140). Para aqueles pontos pertencentes ao lote 143, os pontos S1, S5 e S13 apresentaram baixos valores de risco ecotoxicológico. Ainda no mesmo lote, o S4 indicou valor de risco médio (0,55). O ponto do lote 140 apresentou valor de risco baixo (0,28) para este parâmetro.

Os resultados para o peso seco de raízes (mg) apresentaram baixo e médio risco para nove pontos amostrais, sendo eles: S1, S2, S4, S5, S8, S13, S15, S18, S21 e S25. Entre os pontos de baixo risco estão S2 (lote 143), S8 (faixa de dutos), S15 (lote 142), S18 e S21 (lote 140) e S25 (área fora da pluma de contaminação). Os pontos de médio risco ecotoxicológico para este parâmetro foram aqueles pertencentes ao lote 143 (S1, S4, S5 e S13).

Os resultados do ensaio de inibição do crescimento da macrófita aquática *Lemna minor* apresentaram valores de risco para número de frondes e massa seca (mg). O número de frondes apresentou valores de risco baixo para todos os pontos, com exceção do S24, onde não houve risco. Os dados de peso seco (mg. kg<sup>-1</sup>) indicaram valores de risco baixo para 13 pontos: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S12, S14, S19 e S25. Os resultados encontrados para os parâmetros considerados mais sensíveis podem ser observados na tabela 7.

Tabela 7 – Cálculo de risco para linha de evidência ecotoxicológica. Valores apresentados para os ensaios crônicos, reprodução dos invertebrados *F. candida*, *E. crypticus*; crescimento e biomassa de *L. sativa* e *M. scabrella* e inibição do crescimento de *Lemna minor*. Segundo Jensen e Mesman (2006), quanto mais próximo de 1,00 maior o risco. Dados ausentes (-) para os ensaios onde foi utilizado o controle natural para realização do cálculo.

P. Amostrais	Ensaio com invertebrados terrestres				Ensaio com espécies vegetais			
	Reprodução		Parte Aérea		Biomassa (mg.kg <sup>-1</sup> )		Nº de frondes	
	<i>F. candida</i>	<i>E. crypticus</i>	Crescimento (cm)	Biomassa (mg.kg <sup>-1</sup> )	Parte Aérea	Raízes	Peso Macrófita	Nº de frondes
Cont. Lab.	-	-	-	-	-	-	-	-
P22	-	-	-	-	-	-	0,31	0,33
P1	0,74	0,85	0,59	0,61	0,49	0,57	0,29	0,31
P2	-	0,58	-	0,23	0,13	0,48	0,49	0,43
P3	0,21	0,53	-	-	-	0,11	0,37	0,45
P4	0,81	0,79	0,40	0,69	0,55	0,60	0,30	0,40
P5	0,57	0,78	0,56	0,79	0,50	0,51	0,25	0,35
P6	0,85	0,71	0,07	0,14	-	0,14	0,39	0,35
P7	0,31	0,34	-	-	-	-	0,30	0,45
P8	-	0,27	-	0,11	0,15	0,39	0,33	0,37
P9	-	0,48	-	-	-	0,23	0,35	0,37
P12	0,36	0,23	-	-	-	-	0,18	0,28
P13	0,39	0,99	0,46	0,68	0,49	0,51	0,37	0,28
P14	0,31	0,29	-	-	-	-	-	0,28
P15	0,52	0,03	-	-	-	0,32	-	0,33
P16	0,47	-	-	-	-	-	-	0,36
P17	0,45	0,58	-	-	-	0,07	-	0,38
P18	0,29	0,52	-	0,07	0,11	0,29	0,38	0,46
P19	0,01	0,49	0,09	0,18	0,28	0,04	0,24	0,41
P20	0,42	0,41	-	-	-	0,05	-	0,40
P21	-	-	-	-	-	0,26	0,01	0,41
P24	0,36	0,24	-	-	-	-	-	0,20
P25	0,90	0,89	-	0,34	-	0,25	0,32	0,35

### **3.8.4 Linha de evidência ecológica**

A atividade alimentar da fauna edáfica apresentou valores que podem ser considerados de risco em todos os pontos amostrais estudados. Com baixo valor de risco podemos classificar os pontos S1 e S2 (lote 143); S15 (lote 142) e S20 (lote 140). Os pontos amostrais de médio risco foram S3 e S18 (lote 140); S14 e S16 (próximos ao Córrego do Saco); os pontos pertencentes à faixa de dutos S6, S7 e S8 e os pontos S5 e S13 (lote 143). Já os pontos de alto risco ecológico foram S17, S19 e S21 (lote 140); S4 (lote 143); S9 (faixa de dutos); S12 próximo ao Córrego do Saco e os pontos fora da pluma de contaminação S24 e S25.

### **3.8.5 Risco integrado**

Os valores de risco calculados para cada uma das linhas de evidência anteriormente apresentadas, bem como o valor de risco integrado, estão apresentados na tabela 8. Todos os *endpoints* mensurados e que apresentaram efeitos de ecotoxicidade foram considerados para a realização dos cálculos apresentados.

Tabela 8 – Valores de risco para cada linha de evidência, referente ao solo superficial: ChLoE (Linha de Evidência Química); EcLoE (Linha de Evidência Ecotoxicológica); ELoE (Linha de Evidência Ecológica). Valores de risco integrado são seguidos do desvio padrão. Asterisco (\*) representa um desvio padrão  $>0,4$ , indicando necessidade de refinamento da análise.

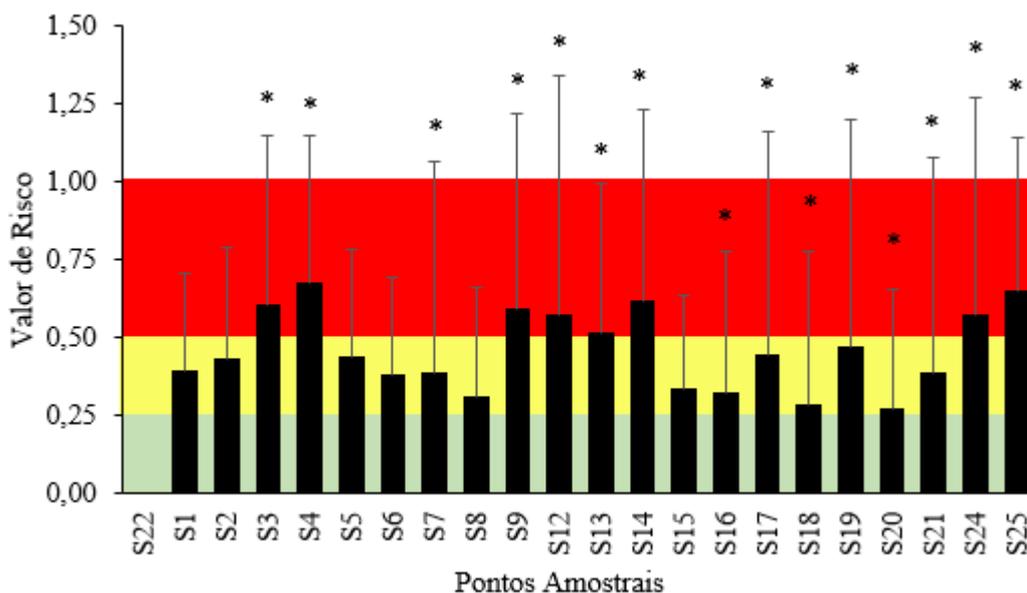
P. Amostrais	Linhas de Evidência			Risco Integrado	Interpretação
	ChLoE	EcLoE	ELoE		
S22	0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00	Solo Referência
S1	0,22	0,57	0,33	0,39 ± 0,31	Baixo
S2	0,64	0,23	0,34	0,43 ± 0,36	Baixo
S3	0,78	0,19	0,66	0,61 ± 0,54	Moderado*
S4	0,34	0,58	0,88	0,68 ± 0,47	Moderado*
S5	0,19	0,55	0,52	0,44 ± 0,34	Baixo
S6	0,17	0,37	0,54	0,38 ± 0,32	Baixo
S7	0,00	0,13	0,73	0,39 ± 0,68	Baixo*
S8	0,18	0,15	0,52	0,31 ± 0,36	Baixo
S9	0,43	0,14	0,86	0,59 ± 0,63	Moderado*
S12	0,14	0,12	0,90	0,57 ± 0,77	Moderado*
S13	0,15	0,65	0,61	0,52 ± 0,48	Moderado*
S14	0,71	0,14	0,78	0,62 ± 0,61	Moderado*
S15	0,37	0,13	0,47	0,34 ± 0,30	Baixo
S16	0,20	0,08	0,58	0,32 ± 0,45	Baixo*
S17	0,01	0,18	0,79	0,45 ± 0,71	Baixo*
S18	0,00	0,18	0,56	0,29 ± 0,49	Baixo*
S19	0,00	0,21	0,81	0,47 ± 0,73	Baixo*
S20	0,08	0,16	0,50	0,27 ± 0,38	Baixo
S21	0,06	0,04	0,74	0,38 ± 0,70	Baixo*
S24	0,33	0,09	0,87	0,57 ± 0,70	Moderado*
S25	0,31	0,50	0,87	0,65 ± 0,49	Moderado*

Fonte: A autora, 2020.

De forma geral, os pontos amostrais que apresentaram maiores valores de risco integrado pertencem ao lote 143 ou estão em suas proximidades. Dentre os oito pontos que apresentaram risco moderado, dois estão localizados fora da área de influência dos contaminantes (S24 e S25).

A existência de valores médios de risco integrado que apresentem um desvio padrão  $>0,4$  indicam algum grau de incerteza entre as três linhas de evidência estudadas. Para a área contaminada em questão, é possível notar a presença de pontos amostrais com um alto desvio padrão e isto indica a necessidade de um refinamento da análise de risco. Considerando a classificação de uso aceitável da terra proposta por Jensen e Mesman (2006) para AREs que apresentam desvio padrão  $> 0,4$  nós podemos, até o momento, considerar apenas três das quatro categorias de uso e isto pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 – Valores de risco integrado (linhas de evidência química, ecológica e ecotoxicológica. Asteriscos (\*) representam pontos amostrais com desvio padrão  $> 0,4$ . Cores diferentes para diferentes usos aceitáveis, vermelho: áreas industriais com solos selados; amarelo: áreas residenciais ou industriais; verde: áreas agrícolas, residenciais e/ ou industriais.



Fonte: A autora, 2020; segundo o proposto por Jensen e Mesman, 2006.

O elevado desvio padrão observado para os pontos que indicaram baixo e moderado valor de risco integrado (S7, S16, S17, S18, S19 e S21) estão relacionados ao baixo risco apontado pela linha de evidência química. Isto indica que os efeitos observados podem estar relacionados à outras substâncias xenobióticas que não foram analisadas.

Entre os pontos que apresentaram valores de risco moderado com altos valores de desvio padrão (S3, S9, S14 e S24), é possível notar que isto ocorreu devido a baixos valores de risco apontados pela linha de evidência ecotoxicológica. Isto evidencia a necessidade de um refinamento destes dados.

Já a linha de evidência ecológica indicou risco para os pontos S7, S12, S16, S17, S18, S19 e S21 e estão, também, relacionados com a baixa atividade alimentar da fauna edáfica (*bait lamina*). Isto indica que os resultados podem ter sido influenciados por substâncias não analisadas ou à outras variáveis que estejam relacionadas ao uso do solo.

#### 4 DISCUSSÃO

É reconhecido que hidrocarbonetos de petróleo apresentam comportamentos diferentes em contato com o solo e/ou a água (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016 KHAN *et al.*, 2018). Portanto, os organismos presentes em ambientes contaminados estarão sujeitos a diferentes rotas de exposição e a utilização de diferentes organismos-teste se torna relevante para uma melhor avaliação do ecossistema afetado.

Os resultados do ensaio de comportamento de fuga (item 3.1) indicam que a estrutura da comunidade de fauna edáfica dos pontos sob influência da contaminação pode ser prejudicada, devido aos organismos apresentarem fuga. As minhocas, entre outros organismos pertencentes à macrofauna edáfica, são reconhecidos como “engenheiros do ecossistema” devido ao importante papel que desempenham na estruturação e manutenção da qualidade dos solos (BRONWN *et al.*, 2015). As minhocas apresentam como principais características influenciadoras do seu grau de exposição a estes contaminantes o seu maior tamanho corporal (comparado aos demais invertebrados avaliados neste estudo) e a sua dieta. Isso indica que elas sofrem exposição direta tanto na fase sólida (solo) quanto líquida (água presente nos poros) (de Bello *et al.*, 2010; GAINER *et al.*, 2018). Ainda, Gainer; Hogan e Siciliano (2019) ressaltam que o comportamento de fuga de invertebrados do solo pode sofrer influência advinda de alterações nas propriedades físicas do solo, como capacidade de absorção de água e disponibilidade de oxigênio. Isto pode ser um fator influente na área avaliada uma vez que os dois lotes (140 e 143), além da área pertencente ao domínio da faixa de dutos, onde há perda da função hábitat, são totalmente alterados. Outro possível fator influenciador do comportamento de fuga apresentado é a possível existência de contaminantes que não estão no escopo de avaliações químicas do presente estudo.

Estudos realizados em solos contaminados por hidrocarbonetos evidenciaram que a letalidade de minhocas (item 3.2) ocorre somente em altas concentrações destes contaminantes. Um estudo realizado por Hentati *et al.* (2013) com minhocas da espécie *E. andrei* demonstrou

que a concentração de efeito para 50% da população ( $CE_{50}$ ) ocorreu apenas a partir de  $644 \text{ mg.kg}^{-1}$  de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs). Gainer *et al.* (2018), ao testarem diferentes organismos, encontraram uma  $CE_{50}$  ainda maior, correspondendo a  $2.860 \text{ mg.kg}^{-1}$  de HTPs para minhocas da espécie *E. fetida* em ensaio crônico (reprodução). Ainda, Gainer; Hogan e Siciliano (2019) ao avaliar um ensaio agudo (comportamento de fuga) com *E. fetida* relataram uma  $CE_{50} = 3.950 \text{ mg.kg}^{-1}$  de HTPs. Demonstrando uma situação bem distante da realidade encontrada na área de estudo. Portanto, a ausência de efeitos letais no ensaio com minhocas está de acordo com as baixas concentrações de hidrocarbonetos detectadas na camada superficial do solo.

O uso de características ecológicas como germinação, crescimento e biomassa é comumente utilizado por diversos pesquisadores com a finalidade de avaliar as respostas dos vegetais quando expostos a situações de estresse como, por exemplo, a mudança de uso da terra (HEVIA *et al.*, 2017; de Bello *et al.*, 2010). Tais características podem facilmente ser aplicadas para a avaliação de áreas contaminadas, uma vez que fornecem informações sobre a capacidade, ou não, de promover a sucessão primária e, conseqüentemente, influenciar a teia trófica quanto a capacidade de reestruturação do ambiente. No presente trabalho, optou-se por usar *L. sativa* (alface), considerada uma espécie padrão, e *M. scabrella*, sendo uma espécie arbórea nativa do Brasil, com estudos para a padronização de um ensaio. *L. sativa* é uma espécie comumente utilizada em ensaios de ecotoxicidade por ser de ciclo rápido, fácil cultivo e indicada para avaliação da qualidade de solos contaminados com substâncias químicas ABNT NBR ISO 11269-2 (ABNT, 2014). Estudos realizados com a finalidade de avaliar o uso ou desenvolvimento de espécies vegetais em áreas contaminadas indicam que a emergência de sementes (item 3.3) não é um *endpoint* que, normalmente, apresente sensibilidade (PRINCZ *et al.*, 2012; HENTATI *et al.*, 2013; Gainer; Hogan e Siciliano (2019); GAINER *et al.*, (2019)). *L. sativa* é uma espécie anual que apresenta alta tolerância para a germinação em solos contaminados com HPA's. Esta tolerância está associada ao baixo teor de reservas nas suas sementes o que faz com que as plantas tenham um rápido desenvolvimento inicial em busca de recursos, portanto, os resultados encontrados neste ensaio podem ser associados a esta característica ecológica da espécie (GAINER; HOGAN E SICILIANO, 2019; HOUGHTON *et al.*, 2013). Estudos indicam que a alface apresenta redução dos parâmetros avaliados apenas em solos com altas concentrações de hidrocarbonetos ( $> 610 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Colêmbolos são comumente utilizados em ensaios que buscam avaliar a sua sensibilidade a contaminação com derivados de petróleo (PRINCZ *et al.*, 2012; HENTATI *et al.*, 2013). Entre as características apresentadas por esta espécie que indicam suas possíveis rotas de exposição a contaminantes orgânicos, Gainer *et al.*, (2018) destacam o tubo ventral e a cutícula cerosa, ambos permitem o contato destas substâncias com estes organismos. Contudo, estudos têm evidenciado que os colêmbolos sofrem efeitos considerados crônicos e/ou comportamentais apenas quando expostos a altas concentrações de hidrocarbonetos. Estudos comportamentais de fuga indicam que esta espécie é sensível a derivados do petróleo apenas em concentrações superiores a  $1.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  (HENTATI *et al.*, 2013; BORI *et al.*, 2015; Gainer; Hogan e Siciliano (2019).

Quanto aos resultados do ensaio de reprodução de colêmbolos *F. candida* (item 3.5.1), ao avaliar o efeito sobre a reprodução, Gainer *et al.* (2018) encontrou uma  $CE_{50} = 3.160 \text{ mg.kg}^{-1}$  em solo contaminados com TPHs. Isto nos evidencia que em solos com baixas concentrações destas substâncias nas camadas superficiais, como a área em estudo, não podem ser associadas aos compostos orgânicos aqui avaliados.

Segundo Gainer *et al.* (2018), os *E. crypticus* (enquitreídeos), assim como as minhocas, apresentam como forma de exposição a sua cutícula permeável. A principal característica ecológica que os diferem é o tamanho corporal e o seu maior contato com os poros de água do solo ou áreas mais úmidas. Ainda, a autora relata que, ao serem expostos a hidrocarbonetos, a reprodução de *E. crypticus* (item 3.5.2) apresenta uma  $CE_{50} = 31.736 \text{ mg.kg}^{-1}$  (GAINER *et al.*, 2018). Portanto, as concentrações de hidrocarbonetos determinadas na área de estudo não podem ser associadas aos efeitos para estes organismos.

Em relação às plantas, características funcionais como ciclo de vida, tamanho, formas de dispersão e morfologia foliar têm sido amplamente estudadas em ecologia com a finalidade de avaliar as respostas de diferentes organismos vivos quando expostos a alterações no ecossistema (LAVOREL, 2012). Um estudo recentemente desenvolvido por Hevia *et al.*, (2017) revelou que entre os vegetais algumas características como tamanho e peso de matéria seca, avaliadas neste estudo, podem e devem servir para avaliar outros parâmetros mais amplos relacionados aos serviços ecossistêmicos que tais organismos prestam em um ambiente natural ou antropizado. Portanto, estudos que utilizem mais de um organismo teste podem fornecer informações não só sobre qual é o estado atual da área estudada como de que maneira a presença ou ausência destes podem influenciar a recuperação deste local.

De acordo com Khan *et al.* (2018), em solos contaminados com hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como os BTX's e em baixas concentrações, dificilmente afetaria o crescimento de vegetais, e isto pode ser observado para ambas as plantas terrestres aqui avaliadas (itens 3.6.1.1 e 3.6.1.2). Ao avaliar a sensibilidade de diferentes vegetais terrestres em solos contaminados com hidrocarbonetos, Gainer; Hogan e Siciliano (2019) encontraram concentrações de efeito totalmente distintas ao avaliar espécies agrícolas e arbóreas. Para a alface (*L. sativa*) foi encontrada uma  $CE_{50} = 1.120 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o parâmetro crescimento de parte aérea e, uma  $CE_{50} = 610 \text{ mg.kg}^{-1}$  para o parâmetro biomassa de raízes (item 3.6.1.1).

A literatura disponível, até o presente momento, que utilize espécies arbóreas em ensaios de ecotoxicidade ou em avaliações de solos contaminados é escassa. Estes organismos não são comumente utilizados, nem mesmo padronizados, para este tipo de avaliação. Contudo, alguns autores têm desenvolvido trabalhos neste sentido, buscando dar uma melhor aplicabilidade para as avaliações de risco ecológicas e destacam a relevância de utilizar espécies de relevância dentro do ecossistema avaliado (PRINCZ *et al.*, 2012; 2017; GAINER; HOGAN E SICILIANO (2019); GAINER *et al.*, 2019).

Neste sentido, a adaptação proposta por Silva (2018) e aplicada como ferramenta de avaliação neste estudo (item 3.6.1.2) vem de encontro com a proposta de restauração desta área contaminada uma vez que a norma atualmente utilizada em ensaios de ecotoxicidade com espécies vegetais (ABNT NBR ISO 11269-2 (2014)) não orienta ou indica o uso de uma espécie arbórea. A *M. scabrella* (bracatinga) é uma espécie arbórea pioneira de rápido desenvolvimento, heliófita, que apresenta elevado grau de interações ecológicas e com grande capacidade de fixar nitrogênio (N) no solo devido ao seu mutualismo com bactérias fixadoras. Portanto, esta pode ser considerada uma espécie a ser utilizada também na recuperação de áreas fortemente antropizadas (REIS; KAGEYAMA, 2003; STEENBOCK *et al.*, 2011).

Ao avaliar espécies arbóreas, coníferas, *Picea glauca* (Moench) Voss e *Pinus banksiana* Lamb, como organismo-teste, o parâmetro mais sensível também foi biomassa de raízes. Para *P. glauca* foi encontrada uma  $CE_{50} = 11.260 \text{ mg.kg}^{-1}$  e para *P. banksiana* uma  $CE_{50} = 22.190 \text{ mg.kg}^{-1}$  (GAINER; HOGAN; SICILIANO (2019)). Espécies vegetais com longo ciclo de vida, como espécies arbóreas, apresentam uma maior tolerância de desenvolvimento em solos contaminados (PRINCZ *et al.*, 2017; GAINER; HOGAN; SICILIANO (2019); GAINER *et al.*, 2019).

A macrófita aquática *Lemna minor*, popularmente conhecida como lentilha d'água é considerada a menor angiosperma do Reino Plantae e, muito comumente, utilizada em ensaios de ecotoxicidade (item 3.6.2) que buscam avaliar águas superficiais contaminadas com compostos orgânicos, metais pesados, hidrocarbonetos, entre outros (EKPERUSI *et al.*, 2019). Um estudo realizado por Zezulka *et al.*, (2013) demonstrou que esta espécie apresenta efeitos consideráveis em baixas concentrações de fluoranteno (0,1 e 1 mg. L<sup>-1</sup>), afetando os processos bioquímicos deste organismo-teste. Ainda, Marchand *et al.*, (2018) verificaram em seu estudo que há uma redução da taxa de crescimento de *L. minor* em solos contaminados (elutriados) com hidrocarbonetos de baixo, médio e alto peso molecular. Isto nos evidencia que, entre todos os pontos aqui avaliados, não houve redução significativa dos parâmetros avaliados. Portanto, não há contaminação significativa na camada superficial dos solos.

Quanto aos metais avaliados, apenas Bário (Ba), Cromo (Cr) e Zinco (Zn) apresentaram valores considerados de risco (item 3.8.1). O Bário é um metal alcalino terroso considerado não essencial e de baixa concentração em solos não antropizados, porém, elevadas concentrações deste metal podem apresentar risco para plantas e animais (LU *et al.*, 2019). Este metal possui uma variedade de compostos que podem ser utilizados em atividades industriais, com diferentes características; de forma geral, quanto maior a sua solubilidade maior a sua toxicidade. Alguns destes compostos são comumente utilizados em atividades de extração do petróleo como componente da lama de perfuração (KRAVCHENKO *et al.*, 2014).

O Cromo (Cr) e o Zinco (Zn) são considerados metais de ocorrência natural na crosta terrestre. Porém, ocorrem em altas concentrações apenas em solos onde houve algum tipo de contaminação causada por atividades antrópicas (CRISTALDI *et al.*, 2017). Mesmo sendo uma área onde a contaminação ocorreu há 37 anos, ainda é possível encontrar estes metais em concentrações superiores às delimitadas como preventivas na legislação brasileira.

Muitos fatores podem ser associados a capacidade de sorção destes metais na matriz solo e podemos destacar os fatores físicos, químicos e biológicos. Entre os mais relevantes estão a quantidade de matéria orgânica e fatores climáticos como pluviosidade e temperatura, além do pH e da mineralogia local (SAEEDI *et al.*, 2020). Ainda, Saeedi *et al* (2020) ressaltam que se faz necessária a realização de estudos mais detalhados em solos onde há contaminação por metais e HPA's devido a interação destes, provocando efeitos diretos na remediação. Esta interação somada a matéria orgânica do solo podem tornar a dessorção dos HPA's menos eficiente.

A linha de evidência química apresentou valores de risco para o Naftaleno e para os compostos BTEX (item 3.8.2). O Naftaleno é um xenobiótico que apresenta alta solubilidade em água e alta volatilidade (SUN *et al.*, 2017). Ainda, segundo Balseiro-Romero, Monterroso e Casares (2018), por ser um poluente considerado leve, este pode ser facilmente translocado no perfil do solo e, isto pôde ser observado em profundidade em todos os pontos onde foram encontrados valores de risco para esta substância. Outro fator que influencia a persistência do naftaleno em solos contaminados e intensificador da poluição de águas subterrâneas é, justamente, a impermeabilidade natural de solos com textura argilosa como o existente na área contaminada (GITIPOUR *et al.*, 2018). A alta solubilidade deste hidrocarboneto, somada à característica argilosa do solo e o seu contato com o lençol freático é um fator dificultador de uma possível degradação por microrganismos (VARJANI; UPASANI, 2017).

Ecossistemas contaminados com hidrocarbonetos aromáticos mono e policíclicos sofrem alterações nos mais diversos compartimentos como solo, águas superficiais e subterrâneas (GONZÁLEZ-BOURGUET *et al.*, 2018). Entre os compostos aromáticos que constituem a gasolina, estão: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, denominados compostos BTEX (KARTHICK; SANGEETHA; SHASHIDAR, 2018). Popek *et al.* (2018) destaca que os principais fatores influenciadores da dispersão, permanência e/ou redução dos níveis de contaminação de compostos orgânicos BTEX estão: o peso, estrutura molecular, densidade, volatilidade, solubilidade em água e capacidade de sorção. Dentre estes compostos, o tolueno apresentou alto valor de risco e, segundo González-Bourguet *et al.* (2018), o tolueno apresenta alta solubilidade em água o que o torna um contaminante que representa risco tanto a saúde ambiental quanto humana. Os compostos BTEX apresentam uma estrutura química semelhante e, conseqüentemente o mesmo comportamento no ambiente. Tais compostos apresentam um baixo valor de Kow e, portanto, alta solubilidade em água (POPEK *et al.* (2018); ABDEL-SHAFY *et al.*, 2016). Especialmente para os compostos que apresentaram valores de risco, anteriormente citados, foram facilmente lixiviados no perfil do solo, devido à sua baixa capacidade de sorção. Existe a possibilidade de contato com a água subterrânea para o tolueno, m-p-xileno e o-xileno pois, estes foram encontrados em profundidade

Apesar de a linha de evidência química para metais e hidrocarbonetos não indicar a contaminação por substâncias associadas ao vazamento de combustível na camada superficial do solo, a linha de evidência ecotoxicológica (item 3.8.3) indicou a presença de risco. Estes resultados podem indicar que os efeitos ecotoxicológicos podem não ser diretamente associados

à contaminação ocorrida na área em 1984. Os parâmetros mais sensíveis relacionados às espécies vegetais (peso seco de raízes e de parte aérea), o número de indivíduos juvenis de *F. candida* e *E. crypticus* indicam uma forte relação negativa, para os parâmetros avaliados, com os pontos amostrais pertencentes ao lote 143. Isto corrobora os dados obtidos no ensaio agudo de comportamento de fuga de *E. andrei* onde foi observada a perda da função habitat nos pontos amostrais S1, S4, S5, S13.

O lote 143, é uma área que sofreu processos intensivos de remediação na tentativa de mitigar os impactos provocados pela contaminação. Relatórios apresentados anteriormente evidenciaram a alta compactação, a predominância de um pH mais ácido, além da aplicação de 37.000 L do produto oxidante OBC, injetados em diversas campanhas entre os anos de 2014 e 2015 (JOÃO THIAGO VIANA, 2015; RIO DE JANEIRO, 2016). Estes fatores estão intimamente correlacionados e exercem forte influência sobre os processos de regeneração da área.

Ao indicar a perda da função hábitat (item 3.1) em pontos amostrais pertencentes aos lotes 140 (S19), 141 (S18), 143 (S1, S4, S5 e S13) fica evidente que a restauração do ecossistema está sendo prejudicada. Ainda, os lotes anteriormente citados, 140 e 141, também sofreram alterações e foram utilizados durante a instalação de uma barreira hidráulica como retenção de contaminantes (RIO DE JANEIRO, 2016). Organismos pertencentes a macrofauna edáfica, como as minhocas, são essenciais para a descompactação, aeração, infiltração de água, auxiliam a transformação e distribuição da matéria orgânica do solo e, conseqüentemente, influenciam a produtividade primária (LAVELLE *et al.*, 2020). Estes são fatores que influenciam negativamente o desenvolvimento de vegetais, uma vez que também não há a presença de organismos edáficos que favoreçam a melhoria das condições do solo, como o verificado nos ensaios agudos e crônicos anteriormente descritos (itens 3.1, 3.2; 3.5.1, 3.5.2). Os organismos representantes da mesofauna, como os colêmbolos e os enquitreídeos, favorecem a distribuição de nutrientes no solo devido à sua atividade fragmentar de resíduos vegetais aumentando a disponibilidade de nutrientes para o solo (BROWN *et al.*, 2015). Portanto, a ausência ou a redução significativa destes organismos é um fator limitante para a recuperação da área avaliada.

O uso de espécies vegetais arbóreas e nativas da área a ser recuperada são fortemente recomendados na literatura pois são capazes de acelerar o processo de sucessão ecológica ao incrementar o aporte de matéria orgânica e atrair animais dispersores, por exemplo (BRANDES

*et al.*, 2016; LAMEIRA *et al.*, 2019). Assim como a *M. scabrella*, o “pau-jacarê” (*Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J. F. Macbr) é uma espécie nativa, leguminosa que possui simbiose com microrganismos e fungos capazes de fixar nitrogênio no solo, pioneira e utilizada na recuperação de áreas degradadas (OLIVEIRA JÚNIOR *et al.*, 2017). Ainda, a *P. gonoacantha* apresenta diversas interações com insetos, entre os quais podemos acrescentar outros organismos reconhecidos como “engenheiros do ecossistema” como Coleópteros (besouros) e Hymenopteras (formigas) (MORALES-SILVA *et al.*, 2018; BROWN *et al.*, 2015). O baixo consumo das iscas (método *bait lamina* item 3.7.1) podem ser associados as características gerais do solo citadas anteriormente como alto grau de compactação, baixo aporte de matéria orgânica e baixo pH (JOÃO THIAGO VIANA, 2015).

Com relação aos ensaios realizados para o compartimento aquático, ao considerarmos a legislação brasileira vigente, a Resolução CONAMA nº 420 de 2009 (CONAMA, 2009), e compararmos os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais com os dados obtidos das análises químicas, foi possível constatar que existem concentrações de algumas substâncias acima dos valores permitidos como etilbenzeno, por exemplo.

Nos pontos onde foram observadas imobilidade de *D. similis* (item 3.4) é possível constatar, para o PME-02, a presença das substâncias Etilbenzeno, m,p-Xilenos e o-Xilenos. Cabe ressaltar que a legislação nacional não prevê valores específicos para as duas últimas substâncias analisadas. Portanto, mesmo ao considerarmos valores descritos para Xilenos, as concentrações encontradas de m,p-Xilenos e o-Xilenos ultrapassam os valores permitidos. Estas substâncias, são hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX, estão entre os contaminantes mais comumente encontrados em águas subterrâneas de locais contaminados por derivados do petróleo, como a gasolina, por possuírem alta solubilidade em água (MENDES *et al.*, 2017).

Foram constatadas também, para este poço de monitoramento (PME-02), a presença de metais que ultrapassam o permitido pela legislação e são eles: Manganês (Mn) e Níquel (Ni) e Ferro (Fe). Uma ARE realizada por Mendes *et al.* (2020) identificou que a *D. similis* foi extremamente sensível quando exposta aos compostos BTEX, além da presença de altas concentrações de Fe nas amostras de água subterrânea obtidas em uma região onde, também, houve derramamento de gasolina.

Já ao analisarmos os dados obtidos para o PMS-7, foi constatada a presença dos metais Fe, Mn, Ni, chumbo (Pb) e Selênio (Se). E o PMS-33 possui altas concentrações dos metais Fe,

e Pb apenas. Baixas concentrações de Pb ( $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ) apresentaram potencial bioacumulador e efeitos crônicos como malformação da carapaça, ovos abortados e má formação congênita em *D. similis* (MENDES *et al.*, 2020)

O organismo-teste selecionado para utilização nos ensaios ecotoxicológicos crônicos (*C. dubia*) é um cladóceros que também possui um papel importante dentro do ecossistema aquático ao participar da transferência de energia. Estes invertebrados mantêm a conexão entre o zooplâncton e o fitoplâncton auxiliando na manutenção da qualidade do ecossistema aquático (PAKRASHI *et al.*, 2014; ABNT, 2017).

Foram observados, também, efeitos crônicos para *C. dubia* (item 3.6) nos poços PME-02, PMS-7, PME-11 e PMS-33. O PME-11 apresenta concentrações acima dos previstos, de investigação, pela legislação nacional apenas para os metais Fe e Se. Como não são previstos valores orientadores para hidrocarbonetos totais nacionalmente, estes foram comparados com a Lista Holandesa e, foi possível observar que os poços PMS-02 e PMS-33 possuem altas concentrações destas substâncias.

Dentre todos os poços de monitoramento onde foram verificadas a existência de efeitos agudos e crônicos, apenas o PME-11 está fora da área de influência da pluma de contaminação, a montante. Todos os demais poços estão dentro da área considerada como um *hotspot* de contaminação por compostos BTEX e HPAs identificados em estudos anteriores (RIO DE JANEIRO, 2016). Os dados de análise e coleta de amostras indicam a presença de contaminantes em locais próximos aos lotes 143, 144 ou nas proximidades da faixa de dutos (CHANG HUNG KIANG, 2020).

Ao analisarmos os resultados para a água superficial do Córrego do Saco, foi possível constatar que existem concentrações ( $> 6055,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) de Fe em todos os pontos amostrais onde houve ecotoxicidade crônica (pontos 01, 02, 03 e 04). Porém, os resultados das análises químicas não nos permitem associar a ecotoxicidade encontrada com a contaminação primária, uma vez que nenhuma das substâncias analisadas, apresentaram concentrações acima do permitido pelo CONAMA nº 420 (CONAMA, 2009).

Ao analisarmos os dados obtidos para as amostras de sedimentos, foram observados efeitos agudos e crônicos (itens 3.4 e 3.6) nos pontos 01, 03 e 05. Porém, não foram detectados valores excedentes de metais, hidrocarbonetos ou outras substâncias derivadas do petróleo que pudessem estar associadas a contaminação primária. Ainda, não foram detectadas, dentre as

substâncias analisadas, nenhum derivado do petróleo entre os descritos pela legislação Canadense especificamente para sedimentos.

A utilização de ferramentas que possibilitem a avaliação da comunidade bentônica (item 3.7.2) nos fornecem dados que nos auxiliam na avaliação da qualidade da água disponível no local em estudo. A qualidade da água do Córrego do Saco, tanto a montante quanto a jusante, foi considerada ruim pois a riqueza de táxons encontrada em todos os pontos amostrais foi  $<5$ , bem como o índice de diversidade de Shannon ( $H'$ ) foi  $<1$  para os cinco pontos amostrados (KUHLMANN *et al.*, 2012). Além disso, a alta densidade de indivíduos pertencentes ao Filo Nematoda são indicadores de ambientes poluídos (ROVERI; GUIMARÃES; CORREIA, 2020). De maneira geral, os resultados obtidos para o Córrego do Saco não podem ser diretamente associadas à contaminação primária. É provável a existência de substâncias químicas não inclusas no escopo deste trabalho que podem ser oriundas de outras atividades antrópicas realizadas no local ou a atividades de intervenção realizadas para a mitigação da contaminação.

Os valores encontrados para o risco integrado (item 3.8.5) estão diretamente associados aos ensaios realizados. Trabalhos técnicos realizados no local identificaram a presença de HTPs, em poços de monitoramento, mesmo após a realização da oxidação química, finalizada em 2014. Foi possível observar a existência de um outro *hotspot* de contaminantes na área próxima ao ponto S7 (faixa de dutos), para além do *hotspot* já reconhecido (lote 143) (RIO DE JANEIRO, 2016). Para além da intervenção realizada previamente, onde foram aplicados produtos químicos, alguns fatores ambientais podem estar associados aos resultados. Entre os quais estão a diferença ou ausência de cobertura vegetal entre os pontos amostrais, os diferentes tipos de uso da terra observados a campo (residencial ou natural). E todos estes não estão intimamente relacionados com a contaminação primária (vazamento de combustível).

Mesmo que não tenham sido encontradas substâncias derivadas do petróleo nas camadas superficiais do solo, trabalhos técnicos, como o aqui exposto, devem ser realizados uma vez que estas substâncias são altamente persistentes no ambiente (KHAN *et al.*, 2018; BALSEIRO-ROMERO; MONTERROSO; CASARES, 2018). Ainda, Jensen e Mesman (2006) comprovaram em um estudo de caso realizado na Dinamarca, que substâncias derivadas do petróleo apresentam uma alta persistência em ambientes terrestres. Neste estudo, foi comprovada a existência de concentrações acima do valor de prevenção para naftaleno mesmo

após 40 anos da contaminação, o que também pôde ser observado neste estudo (linha de evidência química para hidrocarbonetos).

A utilização da ARE como instrumento auxiliador nas tomadas de decisão e no gerenciamento dos locais contaminados é extremamente válido e importante pois, nos fornece informações detalhadas relevantes que podem e devem ser relacionadas a remediação dos ecossistemas afetados. Escassos são os trabalhos sobre ARE para ecossistemas terrestres no Brasil e não foram encontrados trabalhos que tivessem como objetivo a avaliação de solos contaminados por substâncias derivadas do petróleo.

Como recomendação, o uso de ensaios com diferentes organismos-teste, pertencente a diferentes níveis tróficos permitem uma avaliação mais ampla da real situação estudada. Outros fatores podem ainda ser inclusos neste mesmo tipo de abordagem. Ao realizar uma abordagem específica para invertebrados do solo em uma área contaminada por hidrocarbonetos, Gainer *et al.* (2018) ressaltam a importância do uso de características ecológicas como tamanho corporal, dieta e ciclo de vida, por exemplo. Já em outro trabalho nesta mesma temática, foram inclusas também espécies vegetais e características do solo, indicando a importância da matéria orgânica para a proteção de solos contaminados (GAINER *et al.*, 2019). Portanto, as metodologias empregadas e os diferentes tipos de organismos-teste utilizados neste estudo procuraram seguir abordagens que permitissem uma visão ampla sobre o ecossistema em estudo.

## 5 CONCLUSÃO

A ARE indicou a presença de efeitos adversos na área de estudo. Contudo, tais efeitos não podem ser diretamente relacionados com a contaminação primária (vazamento de oleoduto). Substâncias derivadas do petróleo (BTEX) foram detectadas, para o ambiente terrestre, apenas em profundidade, próximas ao contato com o lençol freático; e para o ambiente aquático subterrâneo (poços de monitoramento).

Entre as áreas mais afetadas para o compartimento terrestre, estão aquelas onde foram realizadas ações de intervenção que visaram mitigar e/ou eliminar os contaminantes correlacionados com o evento de contaminação primária (lotes 140,141 e 143), onde foi indicada a existência de ecotoxicidade. Os ensaios com organismos aquáticos indicaram ecotoxicidade das águas (superficiais e subterrâneas) e dos sedimentos do corpo hídrico local (Córrego do Saco), à montante e à jusante, indicando a possível existência de outras fontes de

contaminação antrópicas. Houve um impacto significativo do desempenho dos *endpoints* avaliados, nos compartimentos terrestre e aquático, em organismos-teste pertencentes a diferentes níveis tróficos. Porém, tais efeitos não podem ser diretamente associados as substâncias derivadas do petróleo, inclusas no escopo químico. Dentro da malha amostral utilizada foi possível observar outros fatores dificultadores tais como: compactação do solo, textura argilosa e a pouca ou inexistente cobertura vegetal. Além disso, pode haver dentro deste ambiente outras substâncias xenobióticas que não entraram no escopo de análises químicas deste trabalho.

Foi constatada a necessidade de um refinamento nas análises realizadas, para a redução do grau de incerteza desta análise. Para tanto, se fazem necessárias a realização de uma nova amostragem, inclusão de novos parâmetros ou a atribuição de diferentes pesos, por parâmetro, da análise uma vez que, aqui, espécies vegetais contribuíram com um parâmetro a mais em relação aos demais organismos-teste.

É notável a necessidade de uma legislação mais atual e concisa em relação aos valores orientadores, englobando um maior número de contaminantes e considerando a realidade dos ecossistemas brasileiros. Compreende-se a necessidade de uma norma, ou documento padrão, a ser utilizado como um norte na realização de avaliações de risco ecológico que possa ser seguido nacionalmente. Tais melhorias, se instituídas, poderão ser aplicadas para um melhor gerenciamento das áreas contaminadas existentes no Brasil.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15469**: Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 20 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 17512-1**: Qualidade do solo – Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento Parte 1: Ensaio com minhocas (*Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*). Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 11267**: Qualidade do solo - Inibição da reprodução de *Collembola* (*Folsomia candida*) por poluentes do solo. 2019. 22 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 16387**: Qualidade do solo – Efeitos de poluentes em Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp) – Determinação de efeitos sobre reprodução e sobrevivência. Rio de Janeiro, 2012. 29 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15537**: Ecotoxicologia terrestre - Toxicidade aguda - Método de ensaio com minhocas (Lumbricidae). Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Qualidade do solo – Determinação dos efeitos de poluentes na flora terrestre – Parte 2: Efeito de substâncias químicas na emergência e no crescimento de vegetais superiores. **NBR ISO 11269-2**. ABNT: Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15469**: Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustácea, Cladóceras). Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 33 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13373**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustácea, Cladóceras). Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 26 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15847**: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 21 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 3 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 38 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: Solo - Análise granulométrica. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2018. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457**: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. 3 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2016. 12 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15492**: Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2007. 31 p.

ABDEL-SHAFY, Hussein I.; MANSOUR, Mona S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, Egypt, v. 25, n. 1, p. 107-123, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.

BALSEIRO-ROMERO, María; MONTERROSO, Carmen; CASARES, Juan J. Environmental Fate of Petroleum Hydrocarbons in Soil: review of multiphase transport, mass transfer, and natural attenuation processes: Review of Multiphase Transport, Mass Transfer, and Natural Attenuation Processes. **Pedosphere**, [S.L.], v. 28, n. 6, p. 833-847, dez. 2018. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160\(18\)60046-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160(18)60046-3).

BORI, Jaume *et al.* An Alternative Approach to Assess the Habitat Selection of *Folsomia candida* in Contaminated Soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S.L.], v. 95, n. 5, p. 670-674, 9 set. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-015-1647-9>.

BRANDES, Arno Fritz das Neves *et al.* Annual tree rings in *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J.F. Macbr. in a restoration experiment in the Atlantic Forest: potential for dendroecological research. **Acta Botanica Brasílica**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 383-388, 14 jul. 2016. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0102-33062016abb0101>.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: Mapa/ACS, 2009. 346p.

BROWN, G. G. *et al.* **Serviços Ambientais em Sistemas Agrícolas e Florestais do Bioma Mata Atlântica**. In: *Biodiversidade da fauna do solo e sua contribuição para os serviços ambientais*. Brasília, DF: Embrapa, 2015. p. 122-154.

CARVALHO, P. E. R. **Bracatinga**. Colombo: Embrapa, 2002. 12 p.

CHANG HUNG KIANG (São Paulo). Universidade Estadual Paulista (org.). **Avaliação integrada de áreas de passivo ambiental, tendo como área-alvo a ocorrência de Miguel Pereira, RJ**: complemento do relatório 2. Rio Claro: UNESP, 2020. 185 p.

CLIMATE-DATA. Tempo e clima em Miguel Pereira (negrito). [s.l.], 2018. Disponível em: <https://pt.climate-data.org>. Acesso em: 18/01/2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE PE. **L5.309**: Determinação de bentos de água doce - Macroinvertebrados: métodos qualitativo e quantitativo. São Paulo: CETESB, 2003. 16 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Dez./2009.

CRISTALDI, Antonio *et al.* Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 8, p. 309-326, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.002>.

de BELLO, Francesco de *et al.* Towards an assessment of multiple ecosystem processes and services via functional traits. **Biodiversity and Conservation**, [S.L.], v. 19, n. 10, p. 2873-2893, 10 abr. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10531-010-9850-9>.

EKPERUSI, Abraham O. *et al.* Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: state and future perspective. **Chemosphere**, [S.L.], v. 223, p. 285-309, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.025>

GAINER, Amy. *et al.* Petroleum hydrocarbon mixture toxicity and a trait-based approach to soil invertebrate species for site-specific risk assessments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s.l.], v. 37, n. 8, p. 2222-2234, maio/2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/etc.4164>

GAINER, Amy; HOGAN, Natacha; SICILIANO, Steven D. Soil invertebrate avoidance behavior identifies petroleum hydrocarbon contaminated soils toxic to sensitive plant species. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 361, p. 338-347, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.086>.

GAINER, Amy. *et al.* Advancing soil ecological risk assessments for petroleum hydrocarbon contaminated soils in Canada: persistence, organic carbon normalization and relevance of species assemblages. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 668, p. 400-410, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.459>.

GITIPOUR, S.; SORIAL, G.A.; GHASEMI, S.; BAZYARI, M. Treatment technologies for PAH-contaminated sites: a critical review: a critical review. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.l.], v. 190, n. 9, p. 1-17, 23 ago. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-018-6936-4>.

GONZÁLEZ-BOURGUET, Benito José *et al.* Removal of toluene from two contrasting soils, an agricultural soil and an alkaline soil. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, [s.l.], v. 34, n. 3, p. 417-425, 1 ago. 2018. Centro de Ciencias de la Atmosfera. <http://dx.doi.org/10.20937/rica.2018.34.03.05>.

HENTATI, O.; LACHHAB, R.; AYADI, M.; KSIBI, M. Toxicity assessment for petroleum-contaminated soil using terrestrial invertebrates and plant bioassays. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s.l.], v. 185, n. 4, p.2989-2998, 10 jul. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2766-y>.

HEVIA, Violeta *et al.* Trait-based approaches to analyze links between the drivers of change and ecosystem services: synthesizing existing evidence and future challenges. **Ecology and Evolution**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 831-844, 4 jan. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ece3.2692>.

HOUGHTON, Jennie *et al.* Does seed mass drive the differences in relative growth rate between growth forms? **Proceedings of The Royal Society B: Biological Sciences**, [S.L.], v. 280, n. 1762, p. 1-6, 7 jul. 2013. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2013.0921>.

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. Soil quality Method for testing effects of soil contaminants on the feeding activity of soil dwelling organisms– Bait-lamina test. **ISO 18311**. 2016.

INTERNATIONAL STANDARDIZATION ORGANIZATION. **ISO 20079**: Water quality — Determination of toxic effect of water constituents and wastewater to duckweed (*Lemna minor*) — Duckweed growth inhibition test. Genebra, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 19204**: Soil quality -- Procedure for site-specific ecological risk assessment of soil contamination (soil quality TRIAD approach). Geneva, 2017.

JENSEN, John; MESMAN, Miranda (Ed.). **Ecological risk assessment of contaminated land: Decision support for site specific investigations**. Bilthoven: Liberation, 2006. 138 p.

JOÃO THIAGO VIANA (Rio de Janeiro). Odebrecht Ambiental. **Relatório de evolução da operação da barreira hidráulica - 01**. Miguel Pereira: Odebrecht Ambiental, 2015. 187 p.

KARTHICK, S; SANGEETHA, C. J; SHASHIDHAR, T. Lab-Scale Biodegradation Study of BTEX under the Unsaturated Condition and Its Effect on Soil Matric Potential. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, [S.l.], v. 28, n. 2, p. 171-183, 18 dez. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2018.1556597>.

KHAN, Muhammad Atikul Islam *et al.* Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil- a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 212, p. 755-767, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.094>

KUHLMANN, Mônica Luísa *et al.* **Protocolo para o biomonitoramento com as comunidades bentônicas de rios e reservatórios do estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 2012. 113 p. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/protocolo-biomonitoramento-2012.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2020.

- KRAVCHENKO, Julia *et al.* A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. **Environmental Geochemistry and Health**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 797-814, 21 maio 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-014-9622-7>.
- LAMEIRA, Lohana Lopes *et al.* Plant-canopy Effects on Natural Regeneration in Sites Under Restoration: do tree species matter? **Floresta e Ambiente**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 1-8, jan. 2019. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.039818>.
- LAVELLE, P. *et al.* Soil aggregation, ecosystem engineers and the C cycle. **Acta Oecologica**. [S.L.], v.105, p. 1-12, maio/2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actao.2020.103561>.
- LAVOREL, Sandra *et al.* Plant functional effects on ecosystem services. **Journal of Ecology**, [S.L.], v. 101, n. 1, p. 4-8, 21 dez. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1365-2745.12031>.
- LONG, E. R.; CHAPMAN, P.M. A sediment quality triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget sound. **Marine Pollution Bulletin**, v.16, p. 405-415, 1985.
- LU, Qinhui *et al.* Barium concentration, phytoavailability, and risk assessment in soil-rice systems from an active barium mining region. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 106, n. 1, p. 142-148, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.010>.
- MARCHAND, Charlotte *et al.* Pilot scale aided phytoremediation of a co-contaminated soil. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 618, n. 1, p. 753-764, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.143>.
- MENDES, M. P.; CUNHA, D. L.; SANTOS, V. M. L. dos; VIANNA, M. T. G.; MARQUES, M. Ecological risk assessment (ERA) based on contaminated groundwater to predict potential impacts to a wetland ecosystem. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 21, p. 26332-26349, 3 maio 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-08755-8>.
- MENDES, M. P.; SALOMÃO, A. L. S.; NIEMEYER, J. C.; MARQUES, M. Ecological risk assessment in a tropical wetland contaminated with gasoline: Tier 1. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, [s.l.], v. 23, n. 5, p.992-1007, 7 mar. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2017.1294477>.
- MORALES-SILVA, Tiago *et al.* Multitrophic web of insects associated with *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) Macbr. (Fabaceae) and their relationship with resource traits. **Arthropod-Plant Interactions**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 553-565, 22 fev. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11829-018-9602-4>.
- MURALIKRISHNA, Iyyanki V.; MANICKAM, Valli. Environmental Risk Assessment. **Environmental Management**, [s.l.], p.135-152, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-811989-1.00008-7>.

NIEMEYER, J. C. et al. Environmental risk assessment of a metal-contaminated area in the Tropics. Tier I: screening phase. **Journal of Soils and Sediments**, [s.l.], v. 10, n. 8, p.1557-1571, 26 maio 2010. Springer Science and Business Media LLC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0255-x>.

NIEMEYER, Júlia Carina *et al.* Ecological Risk Assessment of a Metal-Contaminated Area in the Tropics. Tier II: detailed assessment. **Plos One**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 2-25, 3 nov. 2015. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0141772>.

NIEMEYER, J. C.; SILVA, E. M.; SOUSA, J. P. Soil Ecotoxicology in Environmental Risk Assessment: A Case Study in a Metal Contaminated Site in Brazil. In: ARAUJO, C. V. M.; SHINN, C. H. **Ecotoxicology in Latin America**. E-book. 2017.

OLIVEIRA JÚNIOR, Joel Quintino de *et al.* Nitrogen-fixing bacteria and arbuscular mycorrhizal fungi in *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) Macbr. **Brazilian Journal of Microbiology**, [S.L.], v. 48, n. 1, p. 95-100, jan. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjm.2016.10.013>

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD 226: Guidelines for the testing of chemicals: Predatory mite (*Hypoaspis* (Geolaelaps) *aculeifer*) reproduction test in soil**. 1 ed. Paris: OECD, 2016. 26 p.

PAGLIARINI, E. C.; OLIVEIRA, V. B. M.; ESPINDOLA, E. L. G. Ecological risk assessment (era) application for the evaluation of impacts on natural aquatic ecosystems. **Ambiente & Sociedade**, [s.l.], v. 22, p.1-20, 16 maio 2019. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4422asoc0292r2vu1911ao>.

PAKRASHI, S.; DALAI, S.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A. Trophic transfer potential of aluminum oxide nanoparticles using representative primary producer (*Chlorella ellipsoides*) and a primary consumer (*Ceriodaphnia dubia*). **Aquatic Toxicology**, [S.L.], v. 152, p. 74-81, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.03.024>.

POPEK, Emma. Environmental Chemical Pollutants. **Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants**, [S.L.], p. 13-69, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-803202-2.00002-1>.

PRINCZ, Juliska I. *et al.* Evaluation of a new battery of toxicity tests for boreal forest soils: assessment of the impact of hydrocarbons and salts. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 766-777, 24 fev. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.1744>.

PRINCZ, Juliska *et al.* Ecotoxicity of boric acid in standard laboratory tests with plants and soil organisms. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 26, n. 4, p. 471-481, 17 mar. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-017-1789-0>.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Áustria, 2011 (ISBN 3-900051-07-0). Disponível em: <<https://www.r-project.org/>>.

RIO DE JANEIRO. Flávia Gonçalves de Castro. Petrobrás. **Relatório de paralisação da barreira hidráulica e proposição de ações complementares**: duto ORBEL I. Miguel Pereira: Petrobrás, 2016. 13 p.

REIS, A. & KAGEYAMA, P. Y. **Restauração Ecológica de Ecossistemas Naturais**. In: *Restauração de áreas degradadas utilizando interações interespecíficas*. Botucatu: FEPAF, 2003. p. 93-110.

ROVERI, Vinicius; GUIMARÃES, Luciana Lopes; CORREIA, Alberto Teodorico. Temporal and spatial variation of benthic macroinvertebrates on the shoreline of Guarujá, São Paulo, Brazil, under the influence of urban surface runoff. **Regional Studies in Marine Science**, [S.L.], v. 36, p. 1-8, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101289>.

SAEEDI, M. *et al.* Effect of Co-existing Heavy Metals and Natural Organic Matter on Sorption/Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil: a review. **Pollution**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-24, jan. 2020. Mensal. University of Tehran. <http://dx.doi.org/10.22059/poll.2019.284335.638>.

SANCHEZ, A. L. **Análise de risco ecológico para o diagnóstico de impactos ambientais em ecossistemas aquáticos continentais tropicais**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. doi: 10.11606/D.18.2012.tde-20042012-153101.

SILVA, Mayrine. **Potencial de uso da espécie arbórea *Mimosa scabrella* Benth. em ensaios de ecotoxicidade**. 2018. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Florestal, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Catarina, Curitibanos, 2018.

STEENBOCK, W., PASCHOAL FILHO, T. J., SIMINSKI, A., REIS, M. S. *Mimosa scabrella*: Bracatinga. In: CORADIN, L., SIMINSKI, A., REIS, A. **Espécies Nativas da Flora Brasileira de Valor Econômico Atual ou Potencial**: Plantas para o Futuro: Brasília: MMA, 2011.

SUN, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, D.; DING, A.; CHEN, C.; HUANG, W. E.; ZHANG, H. New naphthalene whole-cell bioreporter for measuring and assessing naphthalene in polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated site. **Chemosphere**, [S.L.], v. 186, p. 510-518, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.027>.

TALLINI, K.; GUIMARÃES, L. S. P.; FACHEL, J. M. G.; RODRIGUEZ, M. T. R. Estabelecimento de Protocolo de Avaliação de Risco Ecológico em Ambiente Aquático tendo o Programa de Monitoramento do Rio Jacuí, São Jerônimo (RS). **Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s.l.], v. 7, n. 1, p.55-63, 7 de maio 2012. Ecotoxicology and Environmental Contamination. <http://dx.doi.org/10.5132/jbse.2012.01.009>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 712-C-96-154**: Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. United States: US-EPA, 1995. 8 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3051A**: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1 ed. Washington: US-EPA, 2007. 30 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3510C**: Separatory funnel liquid-liquid extraction. 3 ed. Washington: US-EPA, 1996. 8 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3550C**: Ultrasonic extraction. 3 ed. Washington: US-EPA, 2007. 17 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 5021A**: Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis. 2 ed. Washington: US-EPA, 2014. 31 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 8015C**: Nonhalogenated organics by gas chromatography. 3 ed. Washington: US-EPA, 2007. 36 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 8260C**: Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (gc/ms). 3 ed. Washington: US-EPA, 2006. 92 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 8260D**: Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. 4 ed. Washington: US-EPA, 2018. 53 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 8270D**: Semi volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. 5 ed. Washington: US-EPA, 2007. 71 p.

VARJANI, Sunita J.; UPASANI, Vivek N. A new look on factors affecting microbial degradation of petroleum hydrocarbon pollutants. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S.l.], v. 120, p. 71-83, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.02.006>.

XING, Lu; HU, Mingsheng; WANG, Yi. Integrating ecosystem services value and uncertainty into regional ecological risk assessment: a case study of Hubei province, central china. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 740, p. 1-12, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140126>.

ZEZULKA, Štěpán *et al.* *Lemna minor* exposed to fluoranthene: growth, biochemical, physiological, and histochemical changes. **Aquatic Toxicology**, [S.L.], v. 140-141, p. 37-47, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.05.011>.

## APÊNDICES

**APÊNDICE A** – Coleta das amostras de solo. (A) Identificação dos pontos amostrais com uso de estacas de madeira; (B) Coleta de amostras de solo superficial (0-20 cm); (C) Peneiramento das amostras (malha 5 mm).



Fonte: A autora, 2019.

**APÊNDICE B** – Procedimentos de amostragem de sedimentos. (A) Draga do tipo van Veen; (B) Acondicionamento das amostras em frasco plástico.



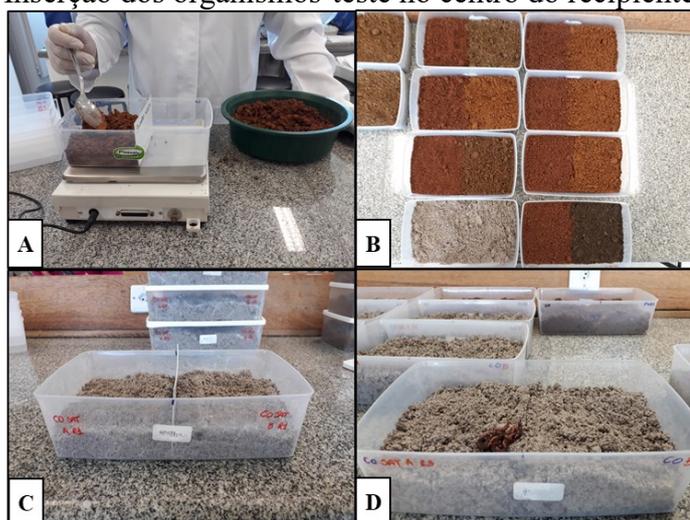
Fonte: Lebac (UNESP), 2019.

**APÊNDICE C** – Capacidade de retenção de água (CRA). (A) Submersão das amostras em água; (B) Etapa de escoamento da água, por 2 horas, antes da realização da pesagem e posterior secagem em estufa.



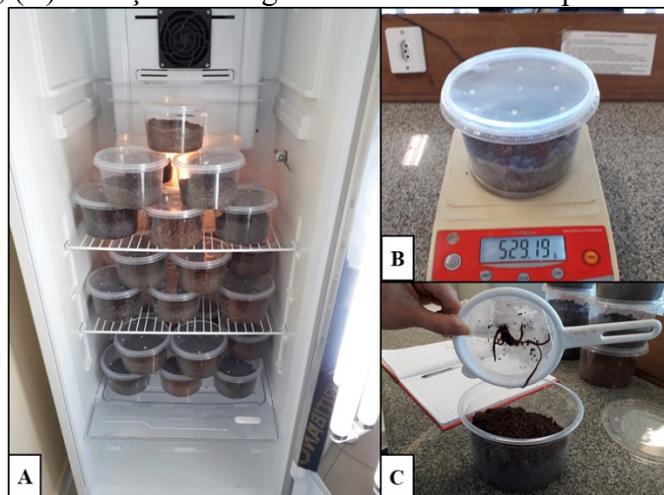
Fonte: A autora, 2019.

**APÊNDICE D** – Ensaio de comportamento de fuga com *E. andrei*. (A) Pesagem das amostras de solo (350 g) com auxílio de uma balança; (B) Diferenças de coloração entre as amostras de solo; (C) Disposição das amostras de solo controle laboratorial (SAT); (D) Inserção dos organismos-teste no centro do recipiente.



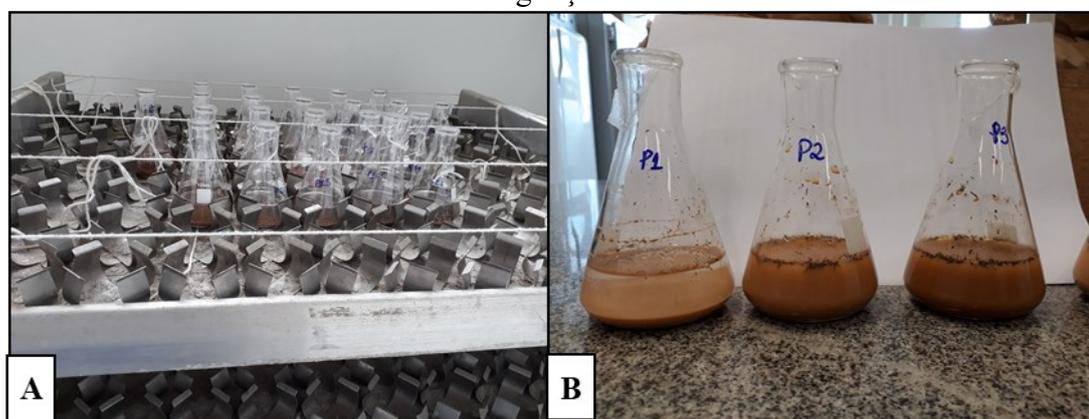
Fonte: A autora, 2019.

**APÊNDICE E** – Ensaio de Letalidade de *E. andrei*. (A) Armazenamento dos recipientes teste em incubadora BOD; Pesagem das amostras de solo com auxílio de uma balança semi-analítica; (C) Inserção dos organismos-teste nos recipientes amostrais.



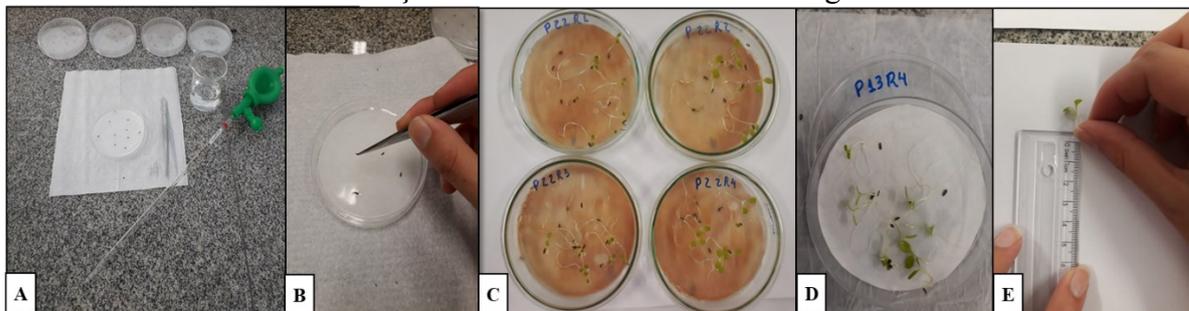
Fonte: A autora, 2019.

**APÊNDICE F** – Preparo das amostras de elutriato utilizadas para realização dos ensaios com espécies vegetais. (A) Os solos provenientes de cada ponto amostral dentro de Erlenmeyers identificados e agitados (150 rpm) por 24 horas; (B) Exemplo das amostras após o período de agitação.



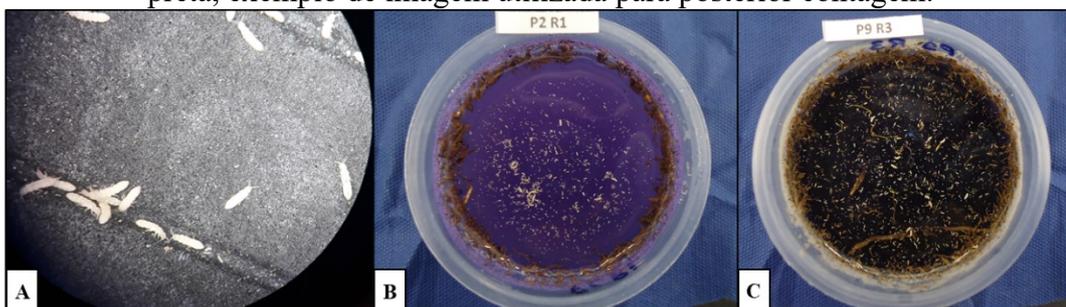
Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE G** – Ensaio de germinação de sementes de *L. sativa* (alface). (A) Materiais utilizados para montagem do experimento: placas de Petri, sementes de alface, elutriato ou água destilada, pipeta 10 ml; (B) Distribuição das sementes na placa de Petri; (C) Exemplos de tratamento com a utilização de elutriato; (D) Aspecto das plântulas ao final do ensaio; (E) Medição de radícula com auxílio de régua.



Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE H** – Ensaio de reprodução de *F. candida*. (A) Colêmbolos da espécie *F. candida*; (B) Amostra identificada e pigmentada com tinta de caneta azul, aspecto de indivíduos adultos e juvenis; (C) Amostra identificada e pigmentada com tinta de caneta preta, exemplo de imagem utilizada para posterior contagem.



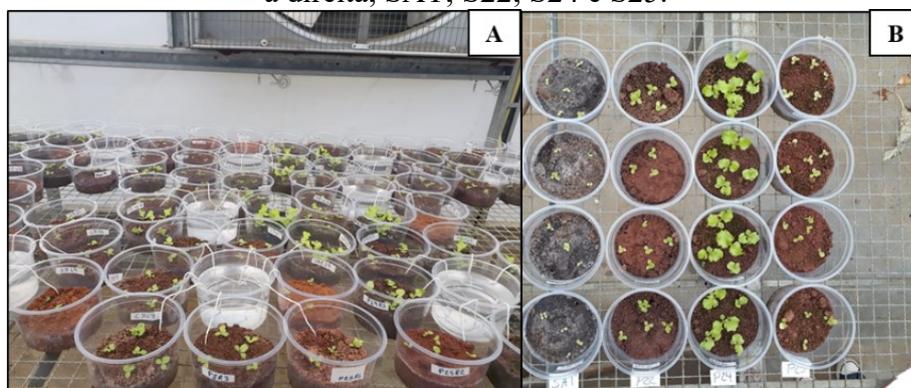
Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE I** – Ensaio de reprodução de *E. crypticus*. (A) Aplicação de corante rosa de bengala ao final do ensaio; (B) Exemplo de indivíduos corados, adulto e juvenis; (C) Contagem do número de indivíduos, por réplica, com auxílio de uma lupa.



Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE J** – Ensaio de crescimento e biomassa de *L. sativa* (alface). (A) Recipientes teste acondicionados em casa de vegetação (20°C ± 1); (B) Tratamentos controle, da esquerda para a direita, SAT; S22; S24 e S25.



Fonte: Alves, G. (2020).

**APÊNDICE K** – Ensaio de crescimento e biomassa de *M. scabrella* (bracatinga). (A) Utilização de tubetes (140 g de solo) e três sementes de bracatinga, cada; (B) Aspecto das mudas após o raleio; (C) Forma utilizada para manter a umidade de cada tubete.



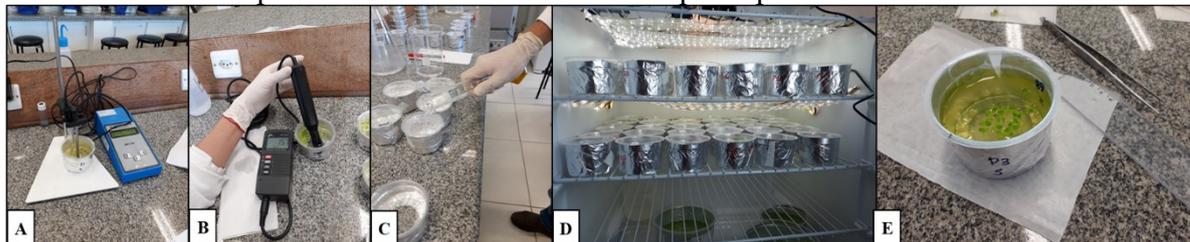
Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE L** – Ensaio de crescimento e biomassa de *M. scabrella* (bracatinga), mensuração de parâmetros avaliados. (A) Aspecto da planta aos 35 dias de duração do experimento; (B) Parte aérea; (C) Raízes.



Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE M** – Ensaio de inibição do crescimento de *L. minor* (lentilha d'água). (A) Aferição do pH; (B) Aferição de oxigênio dissolvido; (C) Adição de meio ou elutriato em cada recipiente teste; (D) Acondicionamento do ensaio em incubadora BOD ( $24 \pm 2$  °C); (E) Aspecto de uma unidade amostral após o período de 7 dias.



Fonte: A autora, 2019.

**APÊNDICE N** – Exposição das iscas *bait lamina* a campo. (A) Instalação das iscas a campo; (B) Aspecto de um ponto amostral; (C) Retirada das iscas do campo após 20 dias de exposição; (D) Leitura da quantidade de iscas consumidas.



Fonte: Alves, G. e Marcos Perdize (2019).

**APÊNDICE O** - Resultados do ensaio aquático agudo utilizando as amostras de água subterrânea (poços de monitoramento).  
Organismos-teste utilizados: *Daphnia similis* com idade entre 6 a 24 horas. Org = organismos.

Identificação	Ecotoxicidade Aguda ABNT 12713: 2016	Organismos por concentração	Réplicas por concentração.	Parâmetros físico-químicos e efeitos biológicos obtidos no ensaio						
				Concentração (%)	(%) Imobilidade	pH inicial	pH final	O <sub>2</sub> inicial	O <sub>2</sub> final	Fator de diluição
PME - 11	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	5% (1 Org.)	6,11	7,28	6,05	7,91	1,0
PME - 24 A	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	5,85	7,22	7,73	7,95	1,0
PME - 28	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	6,27	6,99	7,21	8,18	1,0
PME - 30B	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	20% (4 Org.)	6,12	7,18	7,48	8,37	1,0
PME - 10	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	6,35	7,26	7,66	8,02	1,0
PMS - 33	Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	100% (20 Org.)	6,17	7,27	7,60	8,44	1,0
PMS - 7	Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	1,0
				100	100% (20 Org.)	5,87	7,12	6,91	8,51	1,0
PME - 02	Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	80% (16 Org.)	5,63	7,00	7,39	8,46	1,0
PME - 13B	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	6,39	7,18	7,18	7,51	1,0
PM Faixa 05 C	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	20% (4 Org.)	6,40	7,26	7,59	7,77	1,0

Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE P** - Resultados do ensaio aquático agudo realizados com amostras de água superficial (Córrego do Saco). Organismos-teste utilizados: *Daphnia similis* com idade entre 6 a 24 horas. Org = organismos.

Identificação	Ecotoxicidade Aguda ABNT 12713: 2016	Organismos por concentração	Réplicas por concentração	Parâmetros físico-químicos e efeitos biológicos obtidos no ensaio						
				Concentração (%)	(%) Imobilidade	pH inicial	pH final	O <sub>2</sub> inicial	O <sub>2</sub> final	Fator de diluição
Água Sup. -01	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	10% (2 Org.)	6,21	7,26	7,75	8,19	1,0
Água Sup.- 02	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	6,46	7,40	6,77	8,36	1,0
Água Sup.- 03	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	6,29	7,40	7,67	8,41	1,0
Água Sup.- 04	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	5% (1 Org.)	6,81	7,06	7,58	8,02	1,0
Água Sup.- 05	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,52	7,19	8,10	7,20	Controle
				100	0% (0 Org.)	6,66	7,16	7,84	7,87	1,0

Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE Q** – Resultados do ensaio aquático realizado com amostras de sedimentos (elutriatos) do Córrego do Saco. Organismos-teste utilizados: *Daphnia similis* com idade entre 6 a 24 horas. Org = organismos.

Identificação	Ecotoxicidade Aguda	Organismos por concentração	Réplicas por concentração	Parâmetros físico-químicos e efeitos biológicos obtidos no ensaio						
				Concentração (%)	(%) Imobilidade	pH inicial	pH final	O <sub>2</sub> inicial	O <sub>2</sub> final	Fator de diluição
	ABNT 12713: 2016									
Sed. -01	Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,10	8,50	6,98	Controle
				100	30% (6 Org.)	5,79	7,05	8,25	7,96	1,0
Sed. - 02	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,10	8,50	6,98	Controle
				100	0% (0 Org.)	5,88	6,77	8,55	8,15	1,0
Sed. - 03	Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,10	8,50	6,98	Controle
				100	90% (18 Org.)	5,30	6,62	8,40	8,10	1,0
Sed. - 04	Não Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,10	8,50	6,98	Controle
				100	20% (4 Org.)	5,22	6,52	5,38	7,83	1,0
Sed. - 05	Tóxico	20	4	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,10	8,50	6,98	Controle
				100	100% (20 Org.)	4,91	6,42	8,43	8,13	1,0

Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE R** - Resultados do ensaio aquático crônico utilizando as amostras de água subterrânea (poços de monitoramento).  
Organismos-teste utilizados: *Ceriodaphnia dubia* com idade entre 6 a 24 horas. Org = organismos.

Identificação	Ecotoxicidade Crônica ABNT 13373: 2017	Organismos por concentração	Réplicas por concentração	Parâmetros físico-químicos e efeitos biológicos obtidos no ensaio						
				Concentração (%)	(%) Imobilidade	pH inicial	pH final	O <sub>2</sub> inicial	O <sub>2</sub> final	Média de Neonatos
PME - 11	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	90% (1 Org.)	5,46	7,02	7,39	5,70	0,80
PME - 24A	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	40% (4 Org.)	5,68	7,13	8,08	5,54	6,60
PME - 28	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	60% (6 Org.)	5,83	7,47	7,51	7,10	1,90
PME - 30B	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	40% (4 Org.)	5,63	7,46	7,2	7,01	3,50
PME - 10	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	20% (2 Org.)	6,04	7,53	7,76	6,59	5,30
PMS - 33	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	100% (10 Org.)	5,59	7,08	7,67	7,01	0,00
PMS - 7	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	100% (10 Org.)	5,52	6,96	6,4	7,49	0,00
PME - 02	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	100% (10 Org.)	5,28	6,99	7,29	7,2	0,00
PME - 13B	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	30% (3 Org.)	6,03	7,33	6,76	6,87	6,50
PM Faixa 05 C	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	40% (4 Org.)	6,14	7,16	7,88	6,43	5,30

Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE S** - Resultados do ensaio aquático crônico utilizando as amostras de água superficial (Córrego do Saco). Organismos-teste utilizados: *Ceriodaphnia dubia* com idade entre 6 a 24 horas. Org = organismos.

Identificação	Ecotoxicidade Crônica	Organismos por concentração	Réplicas por concentração	Parâmetros físico-químicos e efeitos biológicos obtidos no ensaio						
				Concentração (%)	(%) Imobilidade	pH inicial	pH final	O <sub>2</sub> inicial	O <sub>2</sub> final	Média de Neonatos
Água Sup. -01	Não Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	0% (0 Org.)	6,35	7,05	6,99	5,34	14,00
Água Sup.- 02	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	30% (3 Org.)	6,70	7,17	7,80	5,24	5,60
Água Sup.- 03	Não Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	10% (1 Org.)	6,19	7,30	7,82	6,01	13,10
Água Sup.- 04	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	0% (0 Org.)	6,57	7,08	7,85	5,77	16,00
Água Sup.- 05	Não Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,37	7,35	8,35	6,90	18,00
				100	10% (1 Org.)	6,62	7,12	7,65	5,58	16,90

Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE T** – Resultados ensaio aquático realizado com amostras de sedimentos (elutriatos) do Córrego do Saco. Organismos-teste utilizados: *Ceriodaphnia dubia* com idade entre 6 a 24 horas. Org = organismos.

Identificação	Ecotoxicidade Crônica ABNT 13373: 2017	Organismos por concentração	Réplicas por concentração	Parâmetros físico-químicos e efeitos biológicos obtidos no ensaio						
				Concentração (%)	% Imobilidade	pH inicial	pH final	O <sub>2</sub> inicial	O <sub>2</sub> final	Média de Neonatos
Sed. -01	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,18	8,50	7,10	21,80
				100	100% (10 Org.)	5,79	5,41	8,25	7,46	0,00
Sed. - 02	Não Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,18	8,50	7,10	21,80
				100	0% (0 Org.)	5,88	6,95	8,55	6,02	15,50
Sed. - 03	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,18	8,50	7,10	21,80
				100	100% (10 Org.)	5,30	5,87	8,40	6,84	0,00
Sed. - 04	Não Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,18	8,50	7,10	21,80
				100	0% (0 Org.)	5,22	6,87	8,38	5,60	16,00
Sed. - 05	Tóxico	10	10	Controle	0% (0 Org.)	7,32	7,18	8,50	7,10	21,80
				100	100% (10 Org.)	4,91	5,75	8,43	6,51	0,00

Fonte: A autora, 2020.

**APÊNDICE U** – Resultados obtidos para a avaliação ecológica da comunidade bentônica em sedimentos utilizando o método CETESB L5.309 2003. Sed = sedimento; QL = qualitativo; QT = quantitativo; org = organismo; ind = indivíduos.

Identificação	Macroinvertebrados Bentônicos (QL)			Táxons	Densidade	Abundância
	(Táxon)	L.Q	(org/m2)	(ind/m2)	(ind/m2)	(%)
Sed. - 01	2	1	60	Fam.		
				Ceratopogonidae	30	50,00
Sed. - 02	5	1	818	Fam. Libellulidae	30	50,00
				Filo Nematoda	455	55,57
				Fam.		
				Ceratopogonidae	273	33,33
				Sub.Fam.		
				Tanypodinae	30	3,70
				Fam. Libellulidae	30	3,70
Sed. - 03	1	1	30	Fam. Coenagrionidae	30	3,70
				Filo Nematoda	30	100,00
Sed. - 04	1	1	182	Filo Nematoda	182	100,00
Sed. - 05	4	1	273	Filo Nematoda	61	22,22
				Fam. Sphaeridae	91	33,30
				Tribo Chironomini	30	11,12
				Tribo Tanytarsini	91	33,33

Fonte: A autora, 2020.



**APÊNDICE W**– Concentrações de compostos Tolueno, m,p-Xilenos, o-Xileno (BTEX), para os dois últimos compostos foram utilizados o valor de prevenção para Xileno. Valores que ultrapassam (\*) os valores de prevenção da legislação vigente CONAMA 420 de 2009. Dados ausentes (-) correspondem a locais onde há maior proximidade com o lençol freático.

P. Amostrais	Compostos BTEX (mg.kg <sup>-1</sup> )								
	Tolueno	m,p-Xilenos	o-Xileno	Tolueno	m,p-Xilenos	o-Xileno	Tolueno	m,p-Xilenos	o-Xileno
	<b>Camada 0 - 20 cm</b>			<b>Camada 1 m</b>			<b>Franja capilar</b>		
P22	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063
P1	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	< 0,007	0,0330	0,0330
P2	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	0,0130	0,0930	0,0930
P3	< 0,0072	< 0,0072	< 0,0072	-	-	-	< 0,0073	< 0,0073	< 0,0073
P4	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0071	< 0,0071	< 0,0071
P5	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	<b>1,6100*</b>	<b>4,0400*</b>	<b>4,0400*</b>
P6	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061
P7	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,006	< 0,0060	< 0,0060	< 0,006	< 0,0060	< 0,0060
P8	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	< 0,007	< 0,0070	< 0,0070
P9	< 0,006	< 0,006	< 0,0060	< 0,0060	< 0,0060	< 0,0060	< 0,0066	< 0,0066	< 0,0066
P12	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0072	< 0,0072	< 0,0072
P13	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,0075	< 0,0075	< 0,0075
P14	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0066	< 0,0066	< 0,0066
P15	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0065	0,0350	0,0350
P16	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	-	-	-	0,0100	0,0390	0,0390
P17	< 0,0055	< 0,0055	< 0,0055	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0063	< 0,0068	< 0,0068	< 0,0068
P18	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0067	< 0,0067	< 0,0067	< 0,0065	< 0,0065	< 0,0065
P19	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0061	< 0,0064	< 0,0064	< 0,0064
P20	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0057	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0062	< 0,0071	< 0,0071	< 0,0071
P21	< 0,0059	< 0,0059	< 0,0059	-	-	-	< 0,0068	< 0,0068	< 0,0068
P24	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0068	< 0,0068	< 0,0068
P25	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0058	< 0,0054	< 0,0054	< 0,0054

