

Victor Speck

**AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE ÁGUA
SUBTERRÂNEA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS
DERIVADOS DE PETRÓLEO: UMA CONTRIBUIÇÃO AO
PROCESSO LEGAL DE LICENCIAMENTO.**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Mestrado
Profissional em Perícias Criminais
Ambientais da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Perícias Criminais
Ambientais

Orientador: Dr. Carlos Henrique
Lemos Soares

Florianópolis
2019

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

Speck, Victor
AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA
CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE
PETRÓLEO: UMA CONTRIBUIÇÃO AO PROCESSO LEGAL DE
LICENCIAMENTO. / Victor Speck ; orientador, Carlos
Henrique Lemos Soares, 2019.
154 p.

Dissertação (mestrado profissional) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de
Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em
Perícias Criminais Ambientais, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Perícias Criminais Ambientais. 2.
Ecotoxicologia. I. Henrique Lemos Soares, Carlos.
II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Perícias Criminais
Ambientais. III. Título.

“Avaliação ecotoxicológica de água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos derivados de petróleo: uma contribuição ao processo legal de licenciamento”

Por

Victor Speck

Dissertação julgada e aprovada em sua forma final pelos membros titulares da Banca Examinadora (006/2019/PPGMPPRA) do Programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em Perícias Criminais Ambientais - UFSC.

Prof. Dr. Carlos Henrique Lemos Soares
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em Perícias Criminais Ambientais

Banca examinadora:

Dr. Carlos Henrique Lemos Soares (Universidade Federal de Santa Catarina)
Orientador

Dr. Agenor Furigo Junior (Universidade Federal de Santa Catarina)

Dr. Carlos José de Carvalho Pinto (Universidade Federal de Santa Catarina)

Dr. Claus Tröger Pich (Universidade Federal de Santa Catarina)

Florianópolis, 09 de maio de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus avós (*In Memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos às pessoas que permitiram ou possibilitaram à execução do trabalho como a Sra. Neida Rejane (Postos Galo), o engenheiro sanitaria e ambiental Walter Athanázio (WAB Engenharia Ambiental), o engenheiro químico Miguel Angel Pérez Del Busto Junior (WAB Biotecnologia), engenheiro químico Douglas, prof. Dr. Carlos Soares, bióloga Dra. Ivana, bióloga Dra. Kalina, demais colaboradores do Laboratório de Ecotoxicologia.

Especial agradecimento ao prof. Carlos Soares pela orientação, pela disponibilidade do seu laboratório, por ter paciência e me fazer enxergar os erros que contribuíram para o aprendizado.

RESUMO

Levantamentos realizados por Estados da Federação indicam que a atividade de comércio de combustíveis líquidos é a responsável pela maior quantidade de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo. Estima-se que aproximadamente um terço desses empreendimentos licenciados pelo órgão ambiental Estadual (IMA-SC), possuem contaminação derivada do combustível fóssil que, não raro, estão situadas próximas de áreas de preservação permanente, como rios, lagoas, mangues ou até mesmo no entorno de unidades de conservação. A ecotoxicologia, por meio de testes, busca conhecer a consequência da liberação de substâncias químicas no ambiente, sobre os organismos nele existentes. Este trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos ecotoxicológicos de amostras de água subterrânea de uma área contaminada por derivados de petróleo, utilizando organismos de dois níveis tróficos diferentes, microcrustáceo e peixes. Visou, sobretudo, definir se os critérios empregados pelo IMA para classificar como aceitáveis os resultados do processo de remediação do solo contaminado são corretos. Os resultados da avaliação ecotoxicológica demonstraram que houve influência da contaminação no desenvolvimento dos organismos. Não é possível especificar quais compostos químicos estão afetando o desenvolvimento dos microcrustáceos e dos peixes, demonstrando que os níveis das substâncias químicas de interesse definidas para o órgão ambiental não é suficiente para garantir a recuperação da área contaminada. Os organismos *Daphnia magna* e *Danio rerio* demonstraram-se adequados à aplicação do teste em áreas contaminadas por derivados de petróleo, com respostas aos estressantes químicos do meio (água), coincidentes com os pontos de maiores contaminações (*hotspot*). A *D. magna* se mostrou mais sensível às variações de concentração das amostras. O Teste de produção de machos de *D.magna* ajudou a confirmar suspeita de contaminação por outros poluentes na área do posto.

Palavras-chave: BTEX. Ecotoxicologia. Áreas Contaminadas. Derivados de petróleo.

ABSTRACT

Surveys carried out by Federation States indicate that the activity of trading liquid fuels is responsible for the largest amount of areas contaminated by oil-derived hydrocarbons. It is estimated that approximately one-third of these enterprises licensed by the state environmental agency (IMA-SC) have contamination derived from fossil fuels, which are often located near permanent preservation areas such as rivers, lagoons, mangroves or even in the environment of conservation units. Ecotoxicology, through tests, seeks to know the consequence of the release of chemical substances in the environment, on the organisms in it. The objective of this work was to evaluate the ecotoxicological effects of groundwater samples from an area contaminated by petroleum products, using organisms of two different trophic levels, microcrustaceans and fish. Aimed, above all, to determine if the criteria used by the IMA to classify as acceptable the results of the contaminated soil remediation process are correct. The results of the ecotoxicological evaluation showed that there was influence of the contamination in the development of the organisms. It is not possible to specify which chemical compounds are affecting the development of microcrustaceans and fish, demonstrating that the levels of the chemicals of interest defined for the environmental organ are not enough to guarantee the recovery of the contaminated area. The organisms *Daphnia magna* and *Danio rerio* proved to be adequate for the application of the test in areas contaminated by petroleum products, with responses to the chemical stresses of the medium (water), coincident with the points of greatest contamination (hotspot). *D. magna* was more sensitive to the concentration variations of the samples. The *D.magna* males test helped confirm suspicion of contamination by other pollutants in the post area.

Keywords: BTEX. Ecotoxicology. Contaminated Areas. Oil derivatives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição de áreas contaminadas no Brasil.	68
Figura 2: Nível do Potencial de poluição por Estado Brasileiro.....	69
Figura 3: Ocorrência dos contaminantes no Estado de São Paulo (em número de áreas contaminadas).....	70
Figura 4: Exemplo de cenário de exposição para inalação de vapores por receptores em ambiente aberto, cujos contaminantes estão na água subterrânea. Os receptores são afetados pela inalação dos contaminantes imediatamente acima da pluma e, posteriormente, à jusante desta, conforme o sentido preferencial do lençol freático. A ilustração trata de um posto de combustíveis.....	72
Figura 5: Exemplo de cenário de exposição para ingestão de água subterrânea contaminada, a partir de poços de captação na fonte de contaminação e a jusante desta. Solo e água subterrânea são afetados pela contaminação.....	73
Figura 6: Localização do empreendimento na microbacia.	79
Figura 7: Localização do empreendimento e características do entorno.....	80
Figura 8: Visualização aérea em três dimensões do empreendimento e características do entorno.	80
Figura 9: Área de estudo, Posto G.SL.....	81
Figura 10: Área de estudo e suas instalações atuais, com poços de monitoramento no primeiro plano, próximo dos tanques subterrâneos de combustíveis.	82
Figura 11: Características da área de estudo e canteiro central da avenida, onde encontram-se instalados poços de monitoramento.....	83
Figura 12: Características da área de estudo, com córrego na extrema do terreno (fundos), sofrendo influência direta do regime de marés (alta).83	
Figura 13: Córrego é afetado diretamente pelo regime de marés(baixa).	84
Figura 14: Instalações do posto, com canaletas do sistema de drenagem oleosa.	84
Figura 15: Setor de lubrificação.....	85
Figura 16: Área dos atuais tanques subterrâneos de combustíveis.....	85
Figura 17: Poço de monitoramento do lençol freático no canteiro central da avenida, a jusante da pluma de contaminação.....	86
Figura 18: Localização dos poços utilizados para monitoramento e remediação do solo contaminado.....	87

Figura 19: Localização da pluma de Naftaleno em fase retida (solo) (investigação confirmatória).....	89
Figura 20: Localização da pluma de TPH em fase retida (solo) (investigação confirmatória).....	90
Figura 21: Localização da pluma de benzeno em fase dissolvida (investigação confirmatória).....	91
Figura 22: Localização da pluma de TPH em fase dissolvida (investigação confirmatória).....	91
Figura 23: Ilustração do cenário de exposição considerado de risco real “Inalação em Ambiente Fechados” de vapores provenientes de solo subsuperficial contaminado com naftaleno. No cenário em questão, a exposição está associada aos vapores que são gerados a partir da fase retida no solo subsuperficial que migram ao longo da zona não saturada até ambientes fechados (confinados), podendo ser inalados por receptores comerciais/industriais.	93
Figura 24: Ilustração do cenário de exposição considerado de risco real “Inalação em Ambiente Fechados” de vapores provenientes da água subterrânea contaminada com benzeno. No cenário em questão, a exposição está associada aos vapores que são gerados a partir dos compostos dissolvidos na água subterrânea que migram ao longo da zona não saturada até ambientes fechados (confinados), podendo ser inalados por receptores comerciais/industriais.....	94
Figura 25: Localização dos poços de monitoramento utilizados nas amostragens.	96
Figura 26: Material utilizado na campanha de amostragem “ <i>bailers</i> ” descartáveis, luvas, frascos esterilizados, conservantes químicos e caixas térmicas para acondicionamento e transportes das amostras.....	97
Figura 27: Centro de massa do composto benzeno em fase dissolvida, definido durante a fase de investigação detalhada.	98
Figura 28: Centro de massa do composto xilenos em fase dissolvida, definido durante a fase de investigação detalhada.....	99
Figura 29. Embriões do grupo controle em desenvolvimento, com a formação do somitos (*).....	119
Figura 30. Larvas recém eclodidas, com a coluna vertebral posicionada de maneira correta, saco vitelínico também corretamente formado (*).....	119
Figura 31. Desenvolvimento alterado dos embriões. As larvas estão formadas, mas não ocorre a eclosão dos ovos, no período de 72 h.....	119
Figura 32. Deformações observadas nas larvas geradas por embriões expostos a amostras de água de poços - PM-05, PM-04 e PM-01. Figura	

a, má formação da cauda. Figura b, deformação da coluna vertebral.....120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de valores orientadores para solo e para as águas subterrâneas (BTEX e PAH).....	35
Tabela 2: Lista de valores orientadores de TPH para solo e para as águas subterrâneas.....	37
Tabela 3: Padrões e valores orientadores de benzeno.....	41
Tabela 4: Padrões e valores orientadores de etilbenzeno.....	46
Tabela 5: Padrões e valores orientadores de xilenos.....	50
Tabela 6: Padrões e valores orientadores de naftaleno.....	55
Tabela 7: TPH Fracionado e compostos representativos.....	62
Tabela 8 – Fatores de bioconcentração para alguns poluentes.....	63
Tabela 9: Concentração dos compostos BTEX em água, na presença de gasolina e óleo diesel, em comparação com a solubilidade dessas substâncias puras.....	64
Tabela 10: Número de Indústrias e Postos de Combustíveis por Estado Brasileiro.	68
Tabela 11: Concentrações máximas detectadas das SQIs na área contaminada após o ano de 2012 e antes da remediação da área (fases de investigações confirmatória e detalhada).....	92
Tabela 12: Composto de risco à saúde humana, concentrações máximas aceitáveis (CMA) e concentrações máximas detectáveis (CMD) na área pela avaliação de risco.....	94
Tabela 13: Concentração das substâncias químicas de interesse (SQI) na água subterrânea no mês de abril de 2016. Para TPH, as concentrações (µg/L) são referentes à janeiro de 2016.....	100
Tabela 14: Produção de neonatos por amostras, em ordem crescente de produção. Os dados estatísticos sumarizados encontram-se no ANEXO C.....	112
Tabela 15: Resultado da produção de <i>Daphnias magnas</i> durante 21 dias. D.m.: <i>Daphnias magna</i> ; m.: machos gerados durante o teste; m% porcentagem de machos gerados.....	114
Tabela 16: Produção de neonatos por amostras, em ordem crescente de produção. Os dados estatísticos sumarizados encontram-se no ANEXO C.....	115

Tabela 17: Desenvolvimento de embriões fecundados de <i>Zebrafish</i> (3h) que foram colocados em soluções teste e acompanhados com relação ao seu desenvolvimento, durante 10 dias. Foram considerados viáveis aqueles embriões que apresentaram batimento cardíaco.	117
Tabela 18: Resultados da análise cromatográfica - 1ª coleta – Data:18.05.2016 Concentrações em µg/L.....	121
Tabela 19: Resultados da análise cromatográfica - 2ª coleta – Data:18.08.2017 - Concentrações em µg/L.	121
Tabela 20: Registro do procedimento de purga dos poços de monitoramento em 18.08.2017.....	140
Tabela 21: Registro do procedimento de coleta dos poços de monitoramento em 18.08.2017.	140
Tabela 22 - Testes de produção de neonatos em 21 dias, a 25°C em período de claro e escuro de 12/12h.....	142
Tabela 23: Teste “t” entre Controle e PM-01.....	142
Tabela 24: Teste “t” entre Controle e PM-02.....	142
Tabela 25: Teste “t” entre Controle e PM-03.....	142
Tabela 26: Teste “t” entre Controle e PM-04.....	143
Tabela 27: Teste “t” entre Controle e PM-05.....	143

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Concentrações de benzeno durante a fase de monitoramento dos poços PM-3 e PM04.....	107
Gráfico 2: Concentrações de etilbenzeno nos poços PM-03 e PM-04 durante a remediação. Estudos em animais, que analisaram efeitos reprodutivos e de desenvolvimento, relataram efeitos de desenvolvimento, como reabsorções fetais, atraso no desenvolvimento esquelético e aumento da incidência de costelas extras em animais expostos ao etilbenzeno por inalação.....	107
Gráfico 3: Concentrações de xilenos nos poços PM-03 e PM-04 durante a remediação.....	108
Gráfico 4: Concentrações de naftaleno nos poços PM-03 e PM-04 durante a remediação.	108
Gráfico 5: Concentrações de TPH Total nos poços PM-03 e PM-04 na coleta do mês de janeiro de 2016.....	109
Gráfico 6: Concentrações de BEX(benzeno, etilbenzeno e xilenos), naftaleno e TPH Total no poço PM-04 durante a remediação.....	109
Gráfico 7: Concentrações de BEX(benzeno, etilbenzeno e xilenos), naftaleno e TPH Total no poço PM-03 durante a remediação.	110
Gráfico 8: Média percentual de neonatos produzidos em 21 dias à 25°C, em período de claro e escuro(12/12).	111
Gráfico 9: Média do número de neonatos produzidos em 21 dias à 25°C, em período de claro e escuro(12/12) e desvio padrão das amostras.....	111
Gráfico 10: Resultado do teste com <i>Daphnias magna</i> durante 21 dias, com resultado da média de machos gerados durante todo o período.	115
Gráfico 11: Resultado do teste com <i>Daphnias magna</i> durante 21 dias, com resultado do percentual de machos gerados durante todo o período.....	116

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos
CMA – Concentrações Máximas Aceitáveis
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
PAH – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
TPH – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
IMA-SC – Instituto de Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina
VRQ – Valores de Referência de Qualidade do Solo
SASC – Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia e Normalização
SQI – Substâncias Químicas de Interesse
VI – Valores de Investigação
FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (atual IMA-SC)
DRF – *Dutch Reference Framework* (Lista Holandesa)
WHO – *World Health Organization* (Organização Mundial da Saúde)
MPE - *Multi Phase Extraction* (Extração Multifase).
RBCA – *Risk Based Corrective in Action* - Ação Corretiva Baseada no Risco
EPA – *Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
GAC – Gerenciamento de Áreas Contaminadas
COV – Compostos Orgânicos Voláteis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1. OBJETIVOS	30
1.1.1. Objetivo Geral	30
1.1.2. Objetivos Específicos.....	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1. POSTOS DE SERVIÇOS, LICENCIAMENTO, ASPECTOS AMBIENTAIS E LEGISLAÇÃO APLICADA EM SANTA CATARINA.....	33
2.2. PRINCIPAIS PRODUTOS COMERCIALIZADOS E SEUS CONSTITUINTES	37
2.2.1. Gasolina.....	37
2.2.1.1. Compostos de hidrocarbonetos derivados de petróleo com importância ambiental	38
2.2.1.1.1. <i>Benzeno</i>	38
2.2.1.1.1.1. Fontes naturais.....	39
2.2.1.1.1.2. Exposição humana e efeitos na saúde	39
2.2.1.1.2. <i>Tolueno</i>	41
2.2.1.1.2.1. Efeito Agudo:.....	42
2.2.1.1.2.2. Efeito Crônico (Não Câncer):.....	42
2.2.1.1.2.3. Efeitos reprodutivos/de desenvolvimento:	43
2.2.1.1.3. <i>Etilbenzeno</i>	44
2.2.1.1.3.1. Efeito Agudo	44
2.2.1.1.3.2. Efeito Crônico (sem câncer).....	44
2.2.1.1.3.3. Efeitos reprodutivos/de desenvolvimento:	45
2.2.1.1.3.4. Risco de câncer:	46
2.2.1.1.4. <i>Xileno</i>	46
2.2.1.1.4.1. Efeitos agudos:	47
2.2.1.1.4.2. Efeitos Crônicos (Não Câncer):.....	47
2.2.1.1.4.3. Risco de câncer:	48
2.2.1.1.4.4. Ecotoxicidade:.....	48
2.2.1.1.5. <i>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos</i>	51
2.2.1.1.6. <i>Naftaleno</i>	53
2.2.1.1.6.1. Efeitos agudos	53
2.2.1.1.6.2. Efeitos Crônicos (Não Câncer):.....	53
2.2.1.1.6.3. Efeitos reprodutivos/de desenvolvimento:	54
2.2.1.1.6.4. Risco de câncer:	55
2.2.2. Etanol	55
2.2.2.1 Exposição humana e efeitos à saúde	56
2.2.3. Óleo Diesel.....	57
2.2.3.1. Exposição humana e efeitos à saúde	58

2.2.3.2. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	59
2.2.3.2.1. Panorâmica das análises de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo.....	60
2.2.3.2.2. Bioacumulação.....	62
2.3. ÁREAS CONTAMINADAS	66
2.3.1. Gerenciamento de Áreas Contaminadas.....	70
2.3.2. Avaliação de Risco à Saúde Humana	71
2.3.2.1. Conceitos básicos e definições.....	71
2.3.2.2. Definição dos cenários	71
2.3.2.3. Avaliação de Risco com TPH	73
2.3.2.4. Ferramentas de avaliação de risco à saúde humana	74
2.3.3. Avaliação de Risco Ecológico	76
3.3.3.1. Uso de vertebrado na avaliação toxicológica: <i>Danio rerio</i>	77
3. METODOLOGIA.....	79
3.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	79
3.1.1. Características da Área de Estudo	81
3.1.2. Características Geológicas	86
3.1.3. Histórico da Contaminação.....	87
3.1.4. Plano de Intervenção e Concentrações Máximas Aceitáveis	94
3.2. METODOLOGIA DE TRABALHO EFETIVAMENTE UTILIZADA NA DISSERTAÇÃO.....	95
3.2.2. Testes de toxicidade	100
3.2.2.1 Manutenção dos peixes <i>Zebrafish</i> em laboratório (<i>Danio rerio</i>)	100
3.2.2.2 Produção de ovos/embriões.	101
3.2.2.3 Bioensaios com <i>Daphnia magna Straus</i> , 1820- Teste de toxicidade crônica com o agente tóxico	101
3.2.2.3.1 Fecundidade.....	102
3.2.2.3.2 Alterações morfológicas	102
3.2.3 Análise estatística dos resultados obtidos nos testes de toxicidade	102
3.2.4 Análises cromatográficas.....	102
3.2.4.1 Preparação das amostras e injeção	102
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	105
4.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	105
4.2. RESULTADOS DOS TESTES DE TOXICIDADE	110
4.2.1 Testes com <i>Daphnia magna</i>	110
4.2.2. Testes com embriões de <i>Danio rerio</i>	117
4.3. RESULTADOS DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS NO LABORATÓRIO DE AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA (UFSC).	120
5.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS	124
5. CONCLUSÕES:	127

RECOMENDAÇÕES.....	129
REFERÊNCIAS.....	131
APÊNDICE – A : CADEIA DE CUSTÓDIA - 2016.....	139
APÊNDICE – B: CADEIA DE CUSTÓDIA - 2017	140
APÊNDICE – C: DADOS ESTATÍSTICOS SUMARIZADOS.....	142
APÊNDICE – D: DADOS ESTATÍSTICOS SUMARIZADOS.....	145
APÊNDICE E – TABELAS COM ANOTAÇÕES DOS TESTES ECOTOXICOLÓGICOS	146
APÊNDICE F - DADOS SUMARIZADOS - CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DE INTERESSE.....	148
APÊNDICE G - DADOS SUMARIZADOS – SOMATÓRIO DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DE INTERESSE PARA CADA PERÍODO DE COLETA	150
ANEXO A – DADOS DE MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO	151
ANEXO B – DADOS DE MONITORAMENTO DO NÍVEL DE ÁGUA SUBTERRÂNEA	154

1. INTRODUÇÃO

O licenciamento ambiental é obrigatório, em todo o país, para as atividades de comércio de revenda varejista de combustíveis líquidos, postos de abastecimento, postos flutuantes e revendedor retalhista desde o ano de 2000, com a Resolução CONAMA 273/00.

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. A contaminação desses terrenos ocorre por substâncias químicas que são responsáveis por ações adversas à saúde e ao meio ambiente, quando disseminadas indiscriminadamente. Substâncias nocivas, tais como organoclorados, as bifenilas policloradas, os compostos fenólicos, os hidrocarbonetos de petróleo, os metais tóxicos, entre outros se destacam nesses processos de contaminação. (IPT, 2016).

No estado de São Paulo, das 5.351 áreas identificadas, 5.148 estão catalogadas pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (até 2014), e 203 áreas estão cadastradas pela Prefeitura do Município de São Paulo (até 2013). A atividade econômica associada a estas áreas, em sua maioria, são postos de abastecimento (3.825 áreas = 71,5%) e os contaminantes presentes refletem essa proporção, no caso os solventes aromáticos e PAHs associados principalmente aos postos de combustível. (IPT, 2016).

Em consulta ao sítio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis em 16.10.2017 (ANP 2017), observou-se a existência de 3.814 registros de revendedores de combustíveis líquidos em operação no Estado de Santa Catarina. Entretanto, o Instituto do Meio Ambiente, IMA-SC, contém no seu banco de dados apenas 2.521 empresas com processo de licenciamento para o comércio de revenda varejista de combustíveis, postos de abastecimento, postos flutuantes e revendedor retalhista dos códigos 42.32.00 e 42.32.10, Anexo VI da Resolução CONSEMA 98/2017 (IMA-SC, 2017).

Só na região da Grande Florianópolis, que abrange 18 municípios atendidos pela Coordenadoria de Desenvolvimento Ambiental (CODAM), com seus 277 processos de licenciamento, estima-se que

25% possuam algum histórico de contaminação do solo e/ou da água subterrânea (IMA-SC, 2017).

Dentre esses 25%, estão áreas contaminadas onde houve (ou estão havendo) intervenção para recuperação e, não raro, estavam situadas próximas de áreas de preservação permanente, como rios, lagoas, mangues ou até mesmo no entorno de unidades de conservação.

Os planos de intervenção dessas áreas utilizaram-se de avaliações de risco à saúde humana, que não levaram em consideração uma avaliação ecotoxicológica. Somado a isto, a inexistência de valores de referência de qualidade do solo (VRQ) específico para o Estado de Santa Catarina (previsto pela Resolução CONAMA 420/09) torna o cenário da contaminação mais obscuro quanto às prováveis consequências ambientais.

Um dos grandes desafios da sociedade moderna é lidar com os passivos ambientais gerados pela oferta de bens e serviços para a sociedade. A desativação e o abandono de instalações industriais e a disposição inadequada de resíduos causam impactos adversos ao ambiente (solo e água) e à saúde humana que precisam ser mitigados. (IPT, 2016).

A utilização de testes ecotoxicológicos para avaliação de contaminação de solos é reconhecida internacionalmente como uma ferramenta complementar às análises químicas. A ecotoxicologia, por meio de testes, busca conhecer a consequência da liberação de substâncias químicas no ambiente, sobre os organismos nele existentes. A finalidade é compreender, até que ponto, substâncias químicas, isoladas ou em forma de mistura, são nocivas aos sistemas vivos, e como e onde seus efeitos se manifestam. Tais efeitos podem ser letais, morfológicos, comportamentais, fisiológicos, citogenéticos e bioquímicos nos organismos expostos aos poluentes (BIANCHI et. al., 2010).

Assim, em contaminações que extrapolam os limites físicos do empreendimento gerador do impacto, há questões que não são abordadas, tais como: quais os níveis aceitáveis de contaminantes para organismos presentes no solo e/ou nas áreas de proteção ambiental? Após serem atingidas as concentrações máximas aceitáveis (CMA) definidas para os receptores humanos, residenciais ou comerciais, considerados na avaliação de risco, quais os valores de tolerância dos compostos xenobióticos para organismos do meio?

Os ensaios ecotoxicológicos para a avaliação da qualidade do solo são importantes ferramentas, seja para determinação dos níveis aceitáveis de compostos químicos tóxicos, como para o planejamento e execução de estratégias de processos de biorremediação (BARROS, 2007). Estes ensaios, além de baixos custos têm se mostrado eficientes na avaliação

da ecotoxicidade e no planejamento de estratégias de remediação (DORN, 1998). A partir dos resultados obtidos, pode ser avaliada a resposta dos organismos escolhidos para o grau de contaminação existente.

Dentre os métodos para determinação do nível de contaminação encontram-se os que consistem na utilização de organismos que têm contato direto com a matriz sólida do solo. Em um modelo conceitual de toxicidade do solo, organismos de diferentes níveis tróficos podem estar expostos aos compostos tóxicos de duas formas: diretamente por meio dos contaminantes ligados ao solo ou pela água intersticial.

Alguns autores (KÖRDEL & HUND-RINKE, 2001) têm realizado testes de fitotoxicidade para avaliar a qualidade dos ecossistemas solo - águas subterrâneas, com as análises toxicológicas sendo conduzidas em um nível de organismo individual.

Os dados de fitotoxicidade são comumente utilizados no desenvolvimento de critérios de qualidade de águas, na avaliação de toxicidade de efluentes industriais, e para a obtenção do registro de produtos químicos comerciais (REIS, 2003).

Vários experimentos vêm sendo conduzidos para avaliar a toxicidade de substâncias químicas a anelídeos, tais como: *Eisenia foetida* e para identificar poluentes que podem prejudicar o crescimento e a reprodução dessas espécies tão valiosas para o ecossistema do solo. Esse organismo vem sendo largamente utilizado na avaliação da toxicidade de diversas substâncias, fornecendo um extenso banco de dados (YERUSHALM et al., 2003).

Assim, os ensaios ecotoxicológicos podem auxiliar na comprovação da contaminação das águas subterrâneas por hidrocarbonetos derivados de petróleo e, conseqüentemente, estabelecer um novo patamar para avaliação de risco ambiental.

Atualmente, em Santa Catarina, os ensaios ecotoxicológicos em áreas contaminadas são exigidos como uma das linhas de evidências a serem apresentadas na Avaliação de Risco Ecológico, para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas (Subitem 6.4.3; IN-74/IMA-SC, 2018). Esses ensaios integram as evidências químicas e ecológicas da Avaliação e possibilitam estabelecer a base de cálculos de risco, informando o nível de risco aceitável.

Entretanto, a escolha desses ensaios fica a critério e responsabilidade do interessado/responsável pela recuperação da área contaminada. Não há, portanto, uma classificação, linha de evidência, ou nível de risco

ecotoxicológico aceitável, específica para contaminação em postos de combustíveis ou outras atividades que utilizaram derivados de petróleo. Tem-se apenas os valores de intervenção (VI) para substâncias químicas, definidos na Resolução CONAMA 420/09 e Lista Holandesa para solos e águas subterrâneas.

Por outro lado, os valores tidos como adequados à remediação são definidos, quando a legislação vigente não é suficiente, após a aplicação de uma avaliação de risco à saúde humana, as chamadas Concentrações Máximas Aceitáveis (CMA). Ou seja, os valores alvos da recuperação ambiental são estritamente relacionados ao ser humano, desconsiderando o ambiente que está inserido a contaminação. O impacto gerado a estes ambientes sensíveis (estuarinos, lacustres; manguezais) é desconhecido e a seleção de organismos capazes de indicar alguma correlação direta com a contaminação por derivados de petróleo seria útil, na medida em que forneceria uma escala de respostas ao risco ecológico aceitável ou não ao ambiente analisado. Em outras palavras, definiria com critérios quais resultados ecotoxicológicos seriam considerados toleráveis para uma determinada contaminação e quando este ambiente estaria fora de risco ecológico.

Neste contexto, esta dissertação se propõe a quantificação dos compostos químicos dos grupos BTEX, PAH, TPH e a realização de testes ecotoxicológicos com amostras de água subterrânea de uma área de posto de combustíveis, contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, cujo fluxo subterrâneo tende a migrar para o córrego próximo e, por consequência, para o mar.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Avaliar os efeitos ecotoxicológicos de amostras de água subterrânea de uma área contaminada por derivados de petróleo, com o objetivo de definir se os critérios empregados pelo IMA para classificar como aceitáveis os resultados do processo de remediação do solo contaminado são corretos.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Realizar ensaios ecotoxicológicos de desenvolvimento e reprodução com as espécies *Daphnia magna* e *Danio rerio*, utilizando amostras de água subterrânea de 5 poços de monitoramento, instalados em área no entorno de um posto de

combustíveis com histórico de contaminação pelos compostos químicos BTEX, PAH e TPH;

- Analisar as Tabelas de composição das amostras de água em estudo, produzida pela empresa responsável pelo processo de remediação e comparar com os respectivos efeitos deletérios evidenciados nos testes ecotoxicológicos;
- Verificar por meio dos resultados obtidos a adequação do processo de remediação realizado por determinação do IMA;
- Observar os efeitos fisiológicos (batimentos cardíacos/*Danio rerio*), morfológicos, comportamentais e de estímulo dos organismos após o teste com as amostras de água contaminada;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POSTOS DE SERVIÇOS, LICENCIAMENTO, ASPECTOS AMBIENTAIS E LEGISLAÇÃO APLICADA EM SANTA CATARINA.

No ano de 2000 passou a vigorar em todo o país a Resolução CONAMA nº273 (BRASIL, 2001), que trata das diretrizes do licenciamento ambiental para postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre prevenção e controle da poluição. Isso foi um marco na época para a atividade de comércio de revenda varejista de combustíveis, pois a partir daquele momento os órgãos ambientais brasileiros passaram a exigir o licenciamento ambiental. Além disso, trouxe a exigência do Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC) possuírem atestado de conformidade expedido pelo órgão de acreditação (INMETRO) e tanques subterrâneos jaquetados. Como o nome sugere, o tanque jaquetado constitui-se de um tanque de aço carbono dentro de um tanque de fibra de vidro reforçado (jaqueta), separados por um espaço intersticial anular, que possibilita a instalação de sensores do sistema de medição de vazamentos.

Pela primeira vez, houve uma normativa nacional que abordou, ainda que de forma ampla, os acidentes ou vazamentos de combustíveis que apresentem situação de perigo ao meio ambiente ou as pessoas, a ocorrência de passivos ambientais e o saneamento de áreas impactadas. Somente em 2009 veio a Resolução CONAMA 420 (BRASIL, 2009), que trouxe os 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. Esta resolução adota termos e definições específicos para gerenciamento de áreas contaminadas e estabelece os valores de investigação (VI) para as águas subterrâneas com valores máximos para BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), além de outras substâncias químicas de interesse (SQI - orgânicas e inorgânicas). O Estado de Santa Catarina já exigia dos empreendedores o licenciamento de seus postos de combustíveis, bem antes da publicação da Resolução 273. No início dos anos 1980 saíram os primeiros processos de licenciamento de postos, formalizados no Instituto do Meio Ambiente (IMA-SC). Muitos estavam apenas se regularizando com a legislação ambiental estadual, pois já operavam há vários anos. Os controles ambientais da época se resumiam ao sistema separador de

água e óleo (SSAO) e ao tratamento de efluentes sanitários, por tanque séptico e/ou filtro anaeróbio e/ou sumidouro.

Posteriormente, no início dos anos 1990, foi publicada a primeira Instrução Normativa da FATMA, a IN-01, que tratou de aspectos específicos do licenciamento de postos de combustíveis. De lá pra cá houve diversas revisões e atualizações dessa Instrução, sendo a última publicada em 2015. A atividade de comércio de revenda varejista de combustíveis líquidos e gasosos está inserida na família de Código 42-Comércio Varejista, da Resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) de nº98/2017, Anexo VI.

Esta família está subdividida em 5 atividades relacionadas a postos de serviços, cujo porte do empreendimento do código 42.32.10 (Comércio de combustíveis líquidos e gasosos em postos revendedores, postos flutuantes e instalações de sistema retalhista, com lavagem ou lubrificação de veículos), por exemplo, pode variar de pequeno porte, quando o posto contém SASC de até 60m³ de capacidade, médio porte com volume entre 60m³ e 125m³, ou grande porte quando ultrapassa 125m³. Os estudos exigidos para o licenciamento são Relatório Ambiental Prévio (RAP), Estudo Ambiental Simplificado (EAS), dependendo do porte do empreendimento e do código de enquadramento.

Hoje, os principais controles ambientais exigidos para postos de combustíveis pelo IMA-SC são o sistema de drenagem oleosa e sistema separador de água e óleo, o sistema de monitoramento de vazamentos dos tanques subterrâneos e os poços de monitoramento (PM) do lençol freático. Estes devem estar em número mínimo de 04, sendo um a montante e os demais a jusante das potenciais fontes de contaminação em relação ao sentido preferencial do fluxo da água subterrânea, como pista de abastecimento, área dos tanques subterrâneos, sistema separador de água e óleo, tanque subterrâneo de óleo lubrificante usado ou contaminado, áreas de troca de óleo e lavagem veicular.

O monitoramento da água subterrânea por poços deve ser realizado anualmente, para os parâmetros BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), e/ou hidrocarbonetos totais de petróleo, TPH *fingerprint*, sendo os dois primeiros grupos previstos na Resolução CONAMA 420/09 (Tabela 1) e o último na Lista Holandesa (Tabela 2) podendo acontecer em menor tempo se o analista técnico entender necessário. São os três grupos de compostos químicos de maior interesse ambiental.

A IN-01, na sua última revisão, fez menção ao gerenciamento de áreas contaminadas, orientando o empreendedor de postos de combustíveis a

proceder conforme as normas técnicas brasileiras vigentes, sejam elas ABNT NBR 15.515-1, ABNT NBR 15.515-2, ABNT NBR 15.515-3, ABNT NBR 15.847, ABNT NBR 16.209, ABNT NBR 15.210, ABNT NBR 15.495-1 e ABNT NBR 15.495-2. A atividade está prevista no código 71.80.01 da Resolução CONSEMA 98/2017, atualmente a Recuperação de Áreas Contaminadas (REC) como atividade licenciada pelo órgão ambiental estadual (IMA-SC), pela recente IN-74(set/2018). Até então, cabia ao analista técnico do Instituto solicitar os estudos necessários para o caso específico, seguindo as diretrizes das normativas nacionais (ABNT, CETESB) e/ou internacionais (ASTM, USEPA). Além disso, não existem Valores de Referência de Qualidade do Solo (VRQ) para o Estado, como exigiu a Resolução CONAMA 420, no seu Anexo I. A determinação das concentrações no solo de ocorrência natural dos 20 compostos inorgânicos listados auxilia na definição das ações necessárias para o gerenciamento de áreas contaminadas, chegando-se a uma avaliação de risco mais realista às condições ambientais do Estado.

Tabela 1: Lista de valores orientadores para solo e para as águas subterrâneas (BTEX e PAH).

Substância	CA S nº	Solo(mg/kg de peso seco)				Água subterrânea (µg/L)
		Prevenção	Investigação			Investigação
			Agrícola AP Máximo	Residencial	Industrial	
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis						
Benzeno	71-43-02	0,03	0,06	0,08	0,15	5
Etilbenzeno	100-41-4	6,2	35	40	95	300
Tolueno	108-88-3	0,14	30	30	75	700
Xilenos	133-20-7	0,13	25	30	70	500

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos						
Antraceno	07-12-20	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	56-55-3	0,025	9	20	65	1,75
Benzo(K)fluoranteno	207-06-9	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	0,57	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7
Criseno	218-01-9	8,1	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	85-01-8	3,3	15	40	95	140
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	193-39-5	2	2	25	130	0,17
Naftaleno	91-20-3	30	30	60	90	140

Fonte: BRASIL, 2009. Adaptado do Anexo I, Resolução CONAMA 420/09.

Tabela 2: Lista de valores orientadores de TPH para solo e para as águas subterrâneas.

Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH)	Solo(mg/kg de peso seco)			Água subterrânea (µg/L)
	Valor de Referência	Intervenção		Intervenção
		Teor de argila e matéria orgânica = 0%	Teor de argila = 25% Teor de matéria orgânica = 10%	
Teor de argila e matéria orgânica = 0%	10	1000	-	600
Teor de argila = 25% Teor de matéria orgânica = 10%	50	-	5000	600

Fonte: Adaptado de COMPAINHA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1999.

2.2. PRINCIPAIS PRODUTOS COMERCIALIZADOS E SEUS CONSTITUENTES

Os principais combustíveis comercializados em postos de combustíveis são gasolina, etanol e óleo diesel. A seguir, comenta-se sobre as características gerais dos produtos comercializados:

2.2.1. Gasolina

Combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, apresentando faixa de ebulição entre 30°C e 220°C, sendo a maior parte das cadeias de 5 a 10 átomos de carbono. Toda a gasolina automotiva comercializada no Brasil recebe a adição de etanol anidro, em porcentagem (22%, ±2%) definida em lei federal nº10.203/2001 (ÍNDIO, 2014).

De acordo com Finotti (2001), apesar da presença do etanol reduzir a poluição atmosférica, a proporção parece não ser adequada já que o critério de seleção do valor foi mais político que técnico. A porcentagem adequada para a redução da poluição atmosférica seria da ordem de 12% (FINOTTI, 2001).

Entretanto, a PETROBRAS informa que desde 16 de março de 2015, o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina comum é de 27%, conforme Portaria Nº 75, de 5 de março de 2015, do

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Resolução Nº 1, de 4 de março de 2015, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA).(PETROBRAS, 2018).

Conforme definiu Fernandes (1997), citado por Schambeck (2012), dentre os hidrocarbonetos aromáticos que compõe a gasolina, os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) estão nas seguintes porcentagens de massa, considerando gasolina comercial com 24% de etanol: 0,59%benzeno, 3,28% de tolueno, 1,15 de etilbenzeno, 4,58% de m, p-xilenos, e 1,8% de o-xileno (SCHAMBECK, 2012).

2.2.1.1. Compostos de hidrocarbonetos derivados de petróleo com importância ambiental

2.2.1.1.1. *Benzeno*

É um hidrocarboneto classificado como hidrocarboneto aromático, e é a base para esta classe de hidrocarbonetos: todos os aromáticos possuem um anel benzênico (benzeno), que, por isso, é também chamado de anel aromático, possui a fórmula C_6H_6 (BENZENO, 2018)

O benzeno, também conhecido como benzol, é um líquido incolor com um odor doce, que evapora no ar muito rapidamente e dissolve-se ligeiramente na água. É altamente inflamável e a maioria das pessoas pode começar a sentir o benzeno no ar em aproximadamente 60 partes por milhão (ppm) e reconhecê-lo a 100 ppm. Na água, pode-se começar a provar entre 0,5- 4,5 ppm. Uma parte por milhão é aproximadamente igual a uma gota em 40 galões (151,4L). O composto é encontrado no ar, na água e no solo e provém de fontes industriais e naturais (ATSDR, 2007).

Este composto químico foi descoberto e isolado a partir de alcatrão de carvão nos anos 1800 e hoje é feito principalmente de petróleo. Devido ao seu amplo uso, é o top 20 no volume de produção de produtos químicos produzidos nos Estados Unidos. Várias indústrias usam para produzir outros produtos químicos, como estireno (para Styrofoam® e outros plásticos), cumeno (para várias resinas) e ciclohexano (para fibras de nylon e sintéticas). Também é usado na fabricação de alguns tipos de borrachas, lubrificantes, corantes, detergentes, drogas e pesticidas (ATSDR, 2007).

É adicionado na gasolina como aditivo para aumentar a octanagem. No Brasil, o teor máximo de benzeno permitido em produtos acabados é 0,1%, e a concentração máxima na gasolina automotiva é de até 1% v/v (CETESB, 2017). O legislador nacional (ex.:CONAMA) estabeleceu

algumas concentrações máximas permitidas em diferentes meios, como é possível observar na Tabela 3.

2.2.1.1.1.1. Fontes naturais.

As fontes naturais de benzeno, que incluem as emissões de gases dos vulcões e incêndios florestais, também contribuem para a sua presença no meio ambiente. Ele pode estar presente também no petróleo bruto e na gasolina e na fumaça do cigarro, mas os processos industriais são as principais fontes de benzeno no meio ambiente. Os níveis no ar podem ser elevados pelas emissões provenientes da queima de carvão e petróleo, resíduos de benzeno e operações de armazenamento, vazamento de veículos a motor e evaporação de postos de combustíveis. A descarga industrial, a eliminação de produtos contendo benzeno e vazamentos de gasolina de tanques de armazenamento subterrâneo liberam-no na água e no solo (ATSDR, 2007).

Pode passar para o ar das superfícies de água e solo. Uma vez no ar, reage com outros produtos químicos e se quebra em poucos dias. Também pode ser depositado no chão por chuva ou neve. Na água e no solo quebra-se mais devagar. É ligeiramente solúvel em água e pode passar do solo para águas subterrâneas (ATSDR, 2007).

2.2.1.1.1.2. Exposição humana e efeitos na saúde

A principal via de ingresso, ou mais comum, do benzeno no corpo humano é através do trato respiratório, mas também pode ocorrer pelo trato gastrointestinal e através da pele. Quando se está exposto a altos níveis no ar, cerca de metade do benzeno que se respira, passa através do revestimento dos pulmões e entra na corrente sanguínea. Quando se está exposto ao benzeno em alimentos ou bebidas, a maior parte do que se ingere passa através do revestimento do trato gastrointestinal e entra na corrente sanguínea. Uma pequena quantidade entrará no corpo através da pele e dentro da corrente sanguínea durante o contato com a pele com benzeno ou produtos que contenham benzeno(ATSDR, 2007).

Uma vez na corrente sanguínea, o benzeno viaja por todo o corpo e pode ser armazenado temporariamente na medula óssea e na gordura. É convertido em produtos, chamados metabólitos, no fígado e na medula óssea. Alguns dos efeitos nocivos da exposição ao benzeno são causados por esses metabólitos. A maioria dos metabólitos do benzeno deixa o corpo na urina dentro de 48 horas após a exposição (ATSDR, 2007).

De acordo com Valente e colaboradores (VALENTE, et al, 2017), dentro da fração volátil da gasolina, os BTEX, ou aromáticos, considerados do ponto de vista toxicológicos os componentes principais, o benzeno merece destaque por ser comprovadamente genotóxico e carcinogênico, sendo objeto de controle no âmbito mundial dada sua característica de contaminante universal e seus potenciais efeitos à saúde humana. Segundo os critérios do programa das Nações Unidas de segurança química, é considerada a quinta substância de maior risco. É considerado mutagênico em sistemas bacterianos e em sistemas testes de células de mamíferos “in vitro”. Entretanto, ele é descrito como genotóxico quando avaliado em sistemas de células de mamíferos “in vivo” e há evidências que ele induz quebra nas fitas do DNA em linfócitos de humanos expostos ao benzeno (VALENTE, et al, 2017).

Após a exposição ao benzeno, vários fatores determinam se ocorrerão efeitos nocivos para a saúde, bem como o tipo e gravidade de tais efeitos. Esses fatores incluem a quantidade de benzeno ao qual se está exposto e o período de exposição.

A exposição breve (5-10 minutos) a níveis muito elevados no ar (10 000 a 20 000 ppm) pode resultar em morte. Níveis mais baixos (700-3,000 ppm) podem causar sonolência, tonturas, frequência cardíaca rápida, dores de cabeça, tremores, confusão e inconsciência. Na maioria dos casos, as pessoas vão parar de sentir esses efeitos quando não estão mais expostos e começam a respirar ar fresco (ATSDR, 2007).

Comer alimentos ou beber líquidos que contenham altos níveis de benzeno podem causar vômitos, irritação do estômago, tonturas, sonolência, convulsões, frequência cardíaca rápida, coma e morte. Não se conhecem os efeitos sobre a saúde que podem resultar de comer alimentos ou beber líquidos que contenham níveis mais baixos de benzeno. Se derramar na pele, pode causar vermelhidão e feridas. EM contato com seus olhos, pode causar irritação geral e danos à córnea (ATSDR, 2007).

A exposição prolongada pode causar câncer dos órgãos formadores de sangue. Esta condição é chamada de leucemia, também conhecida como leucemia mielóide aguda (AML). Tanto a Agência Internacional para a Pesquisa do Câncer quanto a EPA determinaram que o benzeno é cancerígeno para os seres humanos. (ATSDR, 2007).

A exposição ao benzeno pode ser prejudicial aos órgãos reprodutores. Algumas mulheres trabalhadoras que respiraram altos níveis de benzeno durante muitos meses tiveram períodos menstruais irregulares. Quando examinadas, essas mulheres mostraram uma diminuição no tamanho de seus ovários. No entanto, os níveis de exposição exatos eram

desconhecidos e os estudos dessas mulheres não provaram que o benzeno causou esses efeitos. Não se sabe o que a exposição dos efeitos ao benzeno pode ter no feto em desenvolvimento em mulheres grávidas ou na fertilidade em homens. Estudos com animais grávidas mostram que respirar benzeno tem efeitos nocivos sobre o desenvolvimento do feto. Esses efeitos incluem baixo peso ao nascer, formação tardia de osso e dano da medula óssea (ATSDR, 2007).

Tabela 3: Padrões e valores orientadores de benzeno

¹ valor estimado para um caso adicional de câncer em 100.000 indivíduos que inalam diariamente ar atmosférico contendo concentração da substância no valor orientador durante 70 anos; *peso seco; VI=Valor de Investigação; APMAX=Área de Proteção Máxima; VMP=Valor Máximo Permitido; VM= Valor Máximo.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Ar	1,7µg/m ³	Estimativa de risco ¹	WHO, 2000
Solo	0,03mg/kg*	Valor de prevenção	CONAMA 420/09
	0,06mg/kg*	VI cenário agrícola AP max	
	0,08mg/kg*	VI cenário residencial	
	0,15mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	5µg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/11
Água subterrânea	5µg/L	VMP (consumo humano)	CONAMA 396/08
	10µg/L	VMP (recreação)	
	5µg/L	VI	CONAMA 420
Água doce	5µg/L	VM (Classes 1, 2 e 3)	CONAMA 357/05
Águas salinas e Águas salobras	700µg/L	VM (Classes 1 e 2)	
	51µg/L	VM pesca/cultivo de organismos (classe 1 e 2)	

Fonte: (adaptado de CETESB, 2017)

2.2.1.1.2. Tolueno

O tolueno é adicionado à gasolina, usado para produzir benzeno e usado como solvente. A fórmula química para o tolueno é C₆H₅CH₃, e o seu peso molecular é de 92,15 g/mol. O tolueno ocorre como um líquido incolor, inflamável, refrativo, que é ligeiramente solúvel em água. Tem um odor doce e pungente, com um limiar de 2,9 partes por milhão

(ppm). (ATSDR 2000; AMOORE, J. E., HAUTALA, E) A pressão de vapor é de 28,4 mm Hg a 25 ° C e o coeficiente de partição log octanol/água (Log Kow) é 2,69. (ATSDR, 2000).

As concentrações mais elevadas de tolueno geralmente ocorrem no ar interior do uso de produtos domésticos comuns (tintas, diluentes de tinta, adesivos, fragrâncias sintéticas e esmaltes) e fumaça de cigarro. A inalação deliberada de tinta ou cola pode resultar em níveis elevados de exposição ao tolueno, bem como a outros produtos químicos. (ATSDR, 2000)

As emissões de automóveis são a principal fonte de tolueno para o ar ambiente. Ele também pode ser liberado para o ar ambiente durante a produção, uso e disposição de produtos industriais e de consumo que contenham tolueno. (ATSDR, 2000)

2.2.1.1.2.1. Efeito Agudo:

O SNC é o principal órgão alvo para a toxicidade do tolueno em seres humanos e animais para exposições agudas e crônicas. A disfunção do SNC (que é muitas vezes reversível) e a narcose foram frequentemente observadas em seres humanos expostos a níveis baixos ou moderados de tolueno por inalação (ATSDR, 2000).

Os sintomas da exposição aguda ao tolueno incluem fadiga, sonolência, dores de cabeça e náuseas. A arritmia cardíaca também foi relatada em humanos expostos a tolueno. Foi relatado que a exposição aguda de animais ao tolueno afeta o sistema nervoso central e diminui a resistência à infecção respiratória. (ATSDR, 2000)

Testes agudos em ratos e camundongos demonstraram que o tolueno possui baixa toxicidade aguda por inalação ou exposição oral. (ATSDR, 2000)

2.2.1.1.2.2. Efeito Crônico (Não Câncer):

A depressão do SNC ocorre em receptores crônicos expostos a altos níveis de tolueno. Os sintomas incluem sonolência, ataxia, tremores, atrofia cerebral, nistagmo (movimentos oculares involuntários) e problemas de fala, audição e visão. Foram observados efeitos neurocomportamentais em trabalhadores expostos. Os efeitos no SNC também foram observados em estudos de animais cronicamente expostos por inalação. (ATSDR, 2000; U.S.EPA. 2005 - IRIS)

Pequenos efeitos adversos no fígado, rins e pulmão e perda auditiva de alta frequência foram relatados em alguns estudos crônicos de inalação de roedores (ATSDR, 2000).

A Concentração de Referência (RfC) para o tolueno é de 5 miligramas por metro cúbico (5 mg/m³) com base em efeitos neurológicos em seres humanos. O RfC é uma estimativa (com incerteza que abrange talvez uma ordem de grandeza) de uma exposição contínua por inalação à população humana (incluindo subgrupos sensíveis) que provavelmente não terá risco significativo de efeitos não cancerosos deletérios ao longo da vida. Não é um estimador direto de risco, mas sim um ponto de referência para avaliar os efeitos potenciais. Em exposições cada vez maiores que o RfC, o potencial de efeitos adversos para a saúde aumenta. A exposição ao longo da vida acima do RfC não implica que um efeito adverso para a saúde ocorresse necessariamente. (U.S.EPA, 2005 - IRIS)

A EPA tem alta confiança no RfC, nos estudos nos quais o RfC se baseou e no banco de dados para tolueno. Existem muitos estudos humanos crônicos de alta qualidade disponíveis, incluindo um subconjunto de estudos que apresentam um conjunto de NOAELs para efeitos neurológicos abaixo dos LOAEL relatados para todos os “*endpoint*” disponíveis. (U.S.EPA, 2005 - IRIS)

Além disso, existem inúmeros estudos em animais de suporte, incluindo aqueles que apresentam efeitos reprodutivos e de desenvolvimento em doses superiores às identificadas como ponto de partida. (U.S.EPA, 2005 - IRIS)

A dose de referência (RfD) para o tolueno é de 0,08 miligramas por quilograma de peso corporal por dia (0,08mg/kg/d) com base no aumento do peso do rim em ratos. (U.S.EPA, 2005 - IRIS)

A EPA tem uma confiança média no estudo sobre o qual o RfD se baseou porque foi considerado um estudo adequado de sondagem da duração subcrônica. A confiança no banco de dados também é média devido à falta de dados orais crônicos e à falta de dados adequados sobre os “*endpoints*” incluindo neurotoxicidade. Por estes motivos, existe uma confiança média no RfD. (U.S.EPA, 2005 - IRIS)

2.2.1.1.2.3. Efeitos reprodutivos/de desenvolvimento:

Disfunção do SNC, déficit de atenção, anomalias craniofaciais e de membros menores e atraso no desenvolvimento foram observados nos filhos de mulheres grávidas expostas ao tolueno ou a solventes misturados durante o abuso de solventes. Retardo ao crescimento e dismorfismo foram relatados em lactantes de outro estudo. No entanto,

esses estudos foram confundidos pela exposição a produtos químicos múltiplos (ATSDR, 2000; U.S.EPA, 2005 - IRIS).

A exposição paterna (em que as mães não apresentaram exposição ocupacional ao tolueno, mas os pais) aumentou a razão de possibilidades (OR) para abortos espontâneos; No entanto, essas observações não podem ser claramente atribuídas ao tolueno devido ao pequeno número de casos avaliados e ao grande número de variáveis.(U.S.EPA, 2005 - IRIS).

2.2.1.1.3. Etilbenzeno

O etilbenzeno é um líquido incolor que cheira a gasolina, com limiar de odor de 2,3 partes por milhão (ppm). Sua fórmula química é C₈H₁₀, e o peso molecular de 106,16 g / mol e pressão de vapor de 9,53 mm Hg a 25 ° C e o coeficiente de partição octanol/água (log Kow) é de 3,13. É usado principalmente na produção de estireno. Também é usado como solvente, como constituinte do asfalto e nafta e nos combustíveis (ATSDR, 1999). Atualmente possui valores máximos permitidos estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente e Ministério da Saúde, conforme Tabela 4.

2.2.1.1.3.1. Efeito Agudo

Os efeitos respiratórios, como a irritação da garganta e a constrição do peito, irritação dos olhos e efeitos neurológicos, como vertigem, foram observados por exposição aguda a inalação de etilbenzeno em seres humanos(ATSDR, 1999).

Estudos em animais relataram toxicidade do sistema nervoso central (SNC); efeitos pulmonares; e efeitos no fígado, nos rins e nos olhos (irritação) da exposição aguda por inalação ao etilbenzeno. (ATSDR, 1999). Testes envolvendo exposição aguda de ratos mostraram que o etilbenzeno tem toxicidade moderada por inalação e exposição oral(ATSDR, 1999; U.S.DHHS, 1993).

2.2.1.1.3.2. Efeito Crônico (sem câncer)

A exposição crônica ao etilbenzeno por inalação em humanos mostrou resultados conflitantes em relação aos seus efeitos sobre o sangue. Em um estudo de trabalhadores ocupados expostos ao etilbenzeno, observaram-se efeitos no sangue, enquanto em outro estudo, não foram observados efeitos adversos no sangue (ATSDR, 1999).

Em um estudo de 20 anos de humanos expostos ao etilbenzeno, não foi observada toxicidade hepática (ATSDR, 1999). Estudos em animais

relataram efeitos no sangue, fígado e rins de exposição crônica por inalação ao etilbenzeno (ATSDR, 1999).

A Concentração de Referência (RfC) para etilbenzeno é 1 miligrama por metro cúbico (mg/m³) com base na toxicidade do desenvolvimento em ratos e coelhos. O RfC é uma estimativa (com incerteza que abrange talvez uma ordem de grandeza) de uma exposição contínua por inalação à população humana (incluindo subgrupos sensíveis), que é provável que seja sem risco apreciável de efeitos não cancerosos deletérios ao longo da vida. Não é um estimador direto de risco, mas sim um ponto de referência para avaliar os efeitos potenciais. Em exposições cada vez maiores que o RfC, o potencial de efeitos adversos para a saúde aumenta. A exposição ao longo da vida acima do RfC não implica que um efeito adverso para a saúde ocorresse necessariamente (U.S.EPA, 1999).

A EPA tem baixa confiança no estudo sobre o qual o RfC se baseou porque níveis de exposição mais elevados podem ter proporcionado mais informações sobre o potencial de toxicidade materna e efeitos de desenvolvimento; baixa confiança no banco de dados porque, embora outros estudos tenham examinado uma variedade de outros “*endpoint*” (por exemplo, fígado e pulmão), por histopatologia em ratos e camundongos, não há estudos crônicos e nenhum estudo de desenvolvimento multigeracional; e, conseqüentemente, pouca confiança no RfC (U.S.EPA, 1999).

A dose de referência (RfD) para etilbenzeno é de 0,1 miligramas por quilograma de peso corporal por dia (mg/kg/d) com base na toxicidade do fígado e do rim em ratos (U.S.EPA, 1999).

A EPA tem pouca confiança no estudo em que o RfD se baseou porque os ratos de um único sexo foram testados e o experimento não era de duração crônica; baixa confiança no banco de dados de apoio porque outros dados de toxicidade oral não foram encontrados (U.S.EPA, 1999).

2.2.1.1.3.3. Efeitos reprodutivos/de desenvolvimento:

Não há informação disponível sobre os efeitos de desenvolvimento ou de reprodução do etilbenzeno em seres humanos (ATSDR, 1999). Estudos em animais relataram efeitos de desenvolvimento, como reabsorções fetais, atraso no desenvolvimento esquelético e aumento da incidência de costelas extras em animais expostos ao etilbenzeno por inalação (ATSDR, 1999; U.S.EPA, 1999).

2.2.1.1.3.4. Risco de câncer:

O único estudo disponível de câncer humano monitorou as condições dos trabalhadores expostos ao etilbenzeno por 10 anos, sem tumores relatados. No entanto, nenhuma conclusão firme pode ser feita a partir deste estudo porque a informação de exposição não foi fornecida e 10 anos são insuficientes para detectar tumores de latência longa em seres humanos (ATSDR, 1999).

Em um estudo realizado pelo Programa Nacional de Toxicologia dos Estados Unidos (NTP), a exposição ao etilbenzeno por inalação resultou em uma incidência claramente aumentada de tumores renais e testiculares em ratos machos e um aumento sugestivo de tumores renais em ratos fêmeas, tumores pulmonares em camundongos e tumores hepáticos em camundongos (NTP, 1999).

A EPA classificou o etilbenzeno como um grupo D, não classificável quanto à carcinogenicidade humana (U.S.EPA, 1999).

Tabela 4: Padrões e valores orientadores de etilbenzeno

*peso seco; VI=Valor de Investigação; APMAX=Área de Proteção Máxima; VMP=Valor Máximo Permitido; VM=Valor Máximo.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Efluente	0,84mg/L	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/11
Solo	6,2mg/kg*	Valor de prevenção	CONAMA 420/09
	35mg/kg*	VI cenário agrícola AP max	
	40mg/kg*	VI cenário residencial	
	95mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,2mg/L	Padrão organoléptico	Portaria 2914/11
Água subterrânea	200µg/L	VMP (consumo humano, padrão organoléptico)	CONAMA 396/08
	300µg/L	VI	CONAMA 420
Água doce	90µg/L	VM (Classes 1 e 2)	CONAMA 357/05
Água salina	25µg/L	VM (Classes 1 e 2)	
Água salobra	25µg/L	VM (Classes 1 e 2)	

Fonte: Adaptado de CETESB, 2017.

2.2.1.1.4. Xileno

O xileno (C₈H₁₀) é um hidrocarboneto aromático constituído por uma mistura de 3 isômeros: orto-xileno (o-xileno), meta-xileno (m-xileno) e para-xileno (p-xileno). O xileno comercial ou misturado geralmente contém cerca de 40-65% de m-xileno e até 20% cada um de o- e p-xileno e etilbenzeno. Os xilenos mistos são utilizados na produção de etilbenzeno, como solventes em produtos como tintas e revestimentos, e são misturados na gasolina (ATSDR, 1995).

Os xilenos mistos são líquidos incolores que são praticamente insolúveis em água e têm um odor doce, com limiar de odor para m-xileno de 1,1 ppm. O peso molecular (xilenos) é de 106,16 g/mol, a pressão de vapor de 6.72 mm Hg a 21 ° C, e o coeficiente de partição octanol/água (Log Kow) é 3,12 a 3,20 (ATSDR, 1995).

2.2.1.1.4.1. Efeito Agudo:

Os dados humanos e animais mostram que todos os isômeros de xilenos ou misturas de xilenos produzem efeitos semelhantes, embora os isômeros específicos possam não ser igualmente potentes na produção dos efeitos. (ATSDR, 1995).

A exposição aguda por inalação a xilenos em humanos foi associada à dispnéia e à irritação do nariz e da garganta; efeitos gastrointestinais, como náuseas, vômitos e desconforto gástrico; irritação transitória leve dos olhos; e efeitos neurológicos, como perda de memória de curto prazo, tempo de reação prejudicada, decrementos de desempenho na capacidade numérica e alterações no equilíbrio corporal. (ATSDR, 1995; U.S.DHHS, 1993).

A exposição dérmica aguda em humanos resulta em irritação, secura passageira e descamação da pele. (ATSDR, 1995; U.S.DHHS, 1993). A exposição aguda por inalação a uma mistura de tolueno e xilenos resultou em maior toxicidade respiratória e neurológica aditiva em seres humanos e animais. (ATSDR, 1995).

Estudos em animais relataram efeitos respiratórios, cardiovasculares, do SNC, do fígado e do rim por exposição à inalação de xilenos. (ATSDR, 1995). Testes agudos em animais, ratos e camundongos, mostraram que os xilenos têm toxicidade baixa a moderada por exposição à inalação e toxicidade moderada da exposição oral (U.S.DHHS, 1993).

2.2.1.1.4.2. Efeito Crônico (Não Câncer):

A exposição crônica dos seres humanos aos xilenos mistos, como se observou em contextos ocupacionais, resultou principalmente em efeitos

neurológicos, como dor de cabeça, tonturas, fadiga, tremores, descoordenação, ansiedade, perda de memória de curto prazo e incapacidade de concentração. A respiração trabalhada, a função pulmonar prejudicada, palpitações cardíacas aumentadas, dor torácica severa, EKG anormal e possíveis efeitos nos rins também foram relatados (ATSDR, 1995).

Os xilenos não foram testados extensivamente para efeitos crônicos, embora estudos em animais mostrem efeitos no fígado e no SNC por inalação e exposições orais e efeitos nos rins da exposição oral a xilenos mistos (ATSDR, 1995).

A dose de referência (RfD) para xilenos misturados é de 2 miligramas por quilograma de peso corporal por dia (mg/kg/d) com base na hiperatividade, diminuição do peso corporal e aumento da mortalidade em ratos, e a RfD provisória para m e o-xilenos é também 2mg/kg/d. A EPA não estabeleceu um RfD para p-xileno.(U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA, 1997)

2.2.1.1.4.3. Risco de câncer:

A EPA classificou os xilenos mistos como um Grupo D, não classificável quanto à carcinogenicidade humana (U.S.EPA/IRIS, 1999).

2.2.1.1.4.4. Ecotoxicidade:

A Organização Mundial da Saúde, OMS, (WHO, 1997) descreveu o xileno como tendo toxicidade aguda moderada a baixa para organismos aquáticos. A variação entre cada isômero em relação à toxicidade aquática é pequena. O valor LC50 mais baixo, 1mg/L, é baseado em uma exposição de 24 horas com *Daphnia magna*. Esse valor é muito maior (perto de 10.000 vezes maior) do que as concentrações médias de fundo em águas superficiais, conforme relatado na OMS (0,1µg/L). Na revisão da OMS (WHO, 1997), o valor LC50 mais baixo de 96 horas para qualquer espécie de peixe foi de 1,7mg/L, para o robalo riscado, uma espécie marinha e o menor valor de LC50 de 96 horas para uma espécie de água doce foi de 2,6mg/L para a truta-arco-íris. Estudos sobre organismos terrestres (por exemplo, codornas japonesas) não relataram toxicidade evidente em concentrações tão elevadas quanto 5000mg/kg e LC50 superiores a 20.000mg/kg. Informações limitadas estão disponíveis sobre a exposição crônica de organismos aquáticos e nenhum dos níveis de efeito foi menor que o observado nos estudos agudos. O risco global para o meio aquático foi determinado como baixo, considerando a rápida volatilização e degradação dos xilenos e

sua baixa ou moderada toxicidade para os organismos (WHO, 1997; U.S.EPA, 2005)

O Capítulo Ciência EFED (U.S.EPA/RED, 2005) caracteriza os dados de ecotoxicidade da seguinte forma: "Em geral, os resultados de estudos de toxicidade aguda indicam que os xilenos mistos e os isômeros de xileno são moderadamente tóxicos para as espécies aquáticas. Os valores de toxicidade aguda utilizados para estimar os riscos para os organismos aquáticos são os seguintes:

- peixe de água doce: valor CL50 de 96 horas de 2,6 mg/L para p-xileno na truta arco íris (*Salmo gairdneri*);

- invertebrados de água doce: valor CL50 de 24 horas de 1,0 mg/L para m-xileno em pulga de água (*Daphnia magna*);

- peixe estuarino/marinho: valor CL50 de 24 horas de 2,0 mg/L para p-xileno em robalo listrado (*Morone saxatilis*);

- invertebrados estuarinos/marinhos: valor CL50 de 96 horas de 1,3 mg/L para o-xileno no camarão de baía (*Crago franciscorum*);

- algas: valor CL50 de 72 horas de 3,2 mg/L para p-xileno em algas verdes (*Selenastrum capricornutum*) ".(U.S.EPA/RED, 2005)

Além disso, devido à rápida volatilização de xilenos da água (as meia-vidas variam de menos de 2 dias em um corpo de água de fluxo raso a 6 dias em uma lagoa), a exposição crônica de ecossistemas aquáticos e terrestres não é esperada. Assim, os estudos de toxicidade crônica não foram avaliados e não há requisitos para testes adicionais de toxicidade crônica. (U.S.EPA/RED, 2005)

Os isômeros de xileno são altamente voláteis e verificou-se que desaparecem rapidamente da solução (WHO, 1997). Por exemplo, a meia-vida do o-xileno foi estimada em 39 minutos em água agitada, 1 metro de profundidade e com uma superfície de 1 m² para evaporação. Tanto o m-xileno como o p-xileno são facilmente biodegradáveis; no entanto, no solo e na água, observou-se que o-xileno é mais persistente. A bioacumulação de todos os três isômeros de xileno foi relatada como baixa. Com base nos valores experimentais de Koc, espera-se que o xileno tenha mobilidade moderada a alta nos solos e se adsorva pouco a sedimentos ou partículas em água. (U.S.EPA/RED, 2005)

O Capítulo de Ciências da EFED relata o seguinte: "A propriedade mais importante para os xilenos aplicados em uma vala de drenagem é a volatilização. Os Xilenos também são suscetíveis à biodegradação em

condições aeróbicas, mas a taxa de volatilização (meia-vida de cerca de 2 dias em um corpo de águas rasas, 1,2 dia em rio típico e 6,0 dias em uma lagoa é significativamente maior do que a taxa de degradação (meia-vida na ordem de 20 dias) (API 1994). Os mecanismos de degradação abiótica, como hidrólise e fotólise, não são importantes para os solventes de petróleo aromáticos. Embora os xilenos tenham mobilidade alta a moderada nos solos quando aplicados diretamente à água, a lixiviação para as águas subterrâneas é considerada improvável. "Além disso, informações adicionais são apresentadas, indicando que a fotólise e a hidrólise não são importantes vias de destino ambiental porque os isômeros de xileno não absorvem fótons de luz com um comprimento de onda superior a 290 nm, nem possuem grupos funcionais susceptíveis a hidrólise sob condições ambientais. (U.S.EPA/RED, 2005)

Os níveis médios de base dos isômeros de xileno são de cerca de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0,1\mu\text{g}/\text{L}$ no ar ambiente e nas águas superficiais, respectivamente (OMS, 1997). Maiores valores foram medidos em áreas industriais, particularmente em torno de indústrias de petróleo. Foram relatados altos níveis de xilenos nas águas subterrâneas associadas a tanques e dutos subterrâneos. (U.S.EPA/RED, 2005). No Brasil, os valores máximos permitidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Padrões e valores orientadores de xilenos

*peso seco; VI=Valor de Investigação; APMAX=Área de Proteção Máxima; VMP=Valor Máximo Permitido; VM= Valor Máximo.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Efluente	1,6mg/L	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/11
Solo	0,13mg/kg*	Valor de prevenção	CONAMA 420/09
	25mg/kg*	VI cenário agrícola AP max	
	30mg/kg*	VI cenário residencial	
	70mg/kg*	VI cenário industrial	
Água potável	0,3mg/L	Padrão organoléptico	Portaria 2914/11
Água subterrânea	300 $\mu\text{g}/\text{L}$	VMP (consumo humano, padrão organoléptico)	CONAMA 396/08
	500 $\mu\text{g}/\text{L}$	VI	CONAMA 420

Fonte: (adaptado de CETESB, 2017)

2.2.1.1.5. *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos*

Constituem uma série de hidrocarbonetos de tipo benzênico que contêm vários anéis de seis membros conectados por meio do compartilhamento de um par de átomos de carbono adjacente que unem anéis condensados. O exemplo mais simples é o naftaleno, $C_{10}H_8$. (BAIRD, 2002)

Os PAHs são um grupo de produtos químicos que são formados durante a queima incompleta de carvão, petróleo, gás, madeira, lixo ou outras substâncias orgânicas, como o tabaco e a carne grelhada. (ATSDR, 1995). Os PAH no meio ambiente são originários principalmente de duas fontes: petrogênicas e pirogênicas (os PAH biogênicas fazem uma contribuição muito pequena) (USEPA, 2009). Existem mais de 100 PAHs diferentes. Os PAHs geralmente ocorrem naturalmente, mas podem ser fabricadas como compostos individuais para fins de pesquisa; no entanto, não como as misturas encontradas nos produtos de combustão. Como produtos químicos puros, os PAHs geralmente existem como sólidos incolores, brancos ou pálidos de verde amarelado. (ATSDR, 1995).

Alguns PAHs são utilizados em medicamentos e para fazer corantes, plásticos e pesticidas. Outros estão contidos no asfalto utilizado na construção rodoviária. Eles são encontrados em todo o meio ambiente no ar, água e solo. Podem ocorrer no ar, ligados a partículas de poeira ou como sólidos no solo ou no sedimento (ATSDR, 1995).

Embora os efeitos sobre a saúde de PAHs individuais não sejam exatamente iguais, os seguintes PAHs são considerados como um grupo nesta definição:

- acenafteno
- acenaftileno
- antraceno
- benzo[a]antraceno
- benzo[a]pireno
- benzo[e]pireno
- benzo[b]fluoranteno
- benzo[g,h,i]perileno
- benzo[j]fluoranteno
- benzo[k]fluoranteno
- criseno
- dibenzo[a,h]antraceno
- fluoranteno
- fluoreno

- indeno[1,2,3-c,d]pireno
- Fenantreno
- Pireno

Segundo a ATSDR (1995), foram escolhidos esses 17 PAHs porque (1) mais informações estão disponíveis sobre estes do que sobre os outros; (2) suspeita-se de serem mais prejudiciais do que alguns dos outros, e apresentam efeitos nocivos representativos dos PAHs; (3) há uma chance maior de estar exposto a estes PAHs do que aos outros; e (4) de todos os PAHs analisados, estes foram os PAHs identificados nas maiores concentrações nos locais de resíduos perigosos.

Os PAH em geral não se dissolvem facilmente na água. Alguns PAHs evaporam para a atmosfera das águas superficiais, mas a maioria se apega a partículas sólidas e se instala no fundo de rios ou lagos. Nos solos, os PAHs são mais propensos a ficar aderidos firmemente em partículas. Certos PAHs nos solos também contaminam as águas subterrâneas. O teor de PAHs de plantas e animais que vivem na terra ou na água pode ser muitas vezes maior que o conteúdo de PAHs no solo ou na água. (ATSDR, 1995).

O mecanismo predominante de toxicidade PAH para invertebrados é a narcose, o que resulta em a alteração da função da membrana celular. Esta alteração pode resultar em efeitos tóxicos suaves ou mortalidade dependendo da exposição. Alguns PAH também demonstram toxicidade foto-ativada. Esta forma de toxicidade pode causar mortalidade em concentrações muito baixas de PAH, mas requer exposição direta de organismos à radiação ultravioleta (UV) na luz solar. Além disso, a água atenua a radiação UV; assim, águas superficiais relativamente rasas protegerão organismos bentônicos de efeitos adversos. No entanto, é possível que os organismos bentônicos com uma fase de vida pelágica que incluam nadar para a interface ar-água possam estar expostos a níveis elevados de UV. A magnitude do risco associado a este tipo de exposição em combinação com a bioacumulação de PAHs não foi estudada extensivamente. A radiação UV faz com que as ligações químicas nos PAHs se excitem e formem radicais de alta energia, que, por um período de tempo muito curto, oxidam o tecido de organismos expostos. (U.S.EPA, 2009)

Também foram relatados casos de carcinogenicidade e teratogenicidade em vertebrados (por exemplo, peixes) devido à exposição a certos PAH (por exemplo, benzo(a)pireno), mas há dados limitados em relação aos invertebrados bentônicos. Em geral, a menos que as condições resultem

em níveis elevados de UV, a narcose é o modo de ação mais comum de preocupação com PAH em sedimentos. (U.S.EPA, 2009)

2.2.1.1.6. Naftaleno

O naftaleno (C₁₀H₈), ou naftalina, alcatrão branco, é um importante hidrocarboneto aromático, encontrado a temperatura ambiente na forma de cristais brancos, usado industrialmente como intermediário na fabricação de anidrido ftálico, naftaleno sulfonado, repelentes de insetos e outros produtos. O composto é encontrado naturalmente em combustíveis fósseis, como carvão e óleo. Também é produzido por queima de madeira e cigarro. Tem peso molecular de 128,19 g / mol, pressão de vapor de 0,087mmHg a 25 ° C e seu coeficiente de partição log octanol/água (Log Kow) é de 3,29 (ATSDR, 1995). Os valores máximos permitidos no Brasil se encontram na Tabela 6.

2.2.1.1.6.1. Efeitos agudos

A exposição aguda dos seres humanos ao naftaleno por inalação, ingestão e contato dérmico está associada à anemia hemolítica, ao dano ao fígado e, nos infantes, ao dano neurológico. Os sintomas da exposição aguda incluem dor de cabeça, náuseas, vômitos, diarreia, mal-estar, confusão, anemia, icterícia, convulsões e coma. Foram notificadas cataratas em seres humanos expostos de forma aguda à naftalina por inalação e ingestão. As cataratas também foram relatadas em animais após exposição oral aguda (ATSDR, 1995; U.S.EPA 1986; U.S.EPA/IRIS, 1998, 1999).

Os testes envolvendo exposição aguda de ratos, camundongos, coelhos e cobaias demonstraram que a naftalina tem toxicidade aguda de moderada a alta por ingestão e toxicidade aguda baixa a moderada por exposição dérmica (U.S.DHHS, 1996).

2.2.1.1.6.2. Efeitos Crônicos (Não Câncer):

A exposição crônica dos trabalhadores à naftalina tem causado catarata e hemorragia retiniana. (U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998) Inflamação crônica do pulmão, inflamação nasal crônica, hiperplasia do epitélio respiratório no nariz e metaplasia do epitélio olfatório foram relatados em camundongos cronicamente expostos a naftaleno via inalação (ATSDR, 1995; U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998). Ratos, coelhos e camundongos cronicamente expostos à naftalina via ingestão desenvolveram catarata e degeneração da retina.

Diarréia, letargia, postura encurvada, cascas irregulares, diminuição do peso corporal e lesões nos rins e timo foram observados em ratos e camundongos expostos cronicamente por meio de sonda gástrica (colocando experimentalmente o produto químico no estômago).

A EPA calculou uma Concentração de Referência (RfC) de 0,003 miligramas por metro cúbico (mg/m^3) para o naftaleno com base em efeitos nasais em camundongos.(U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998)

A EPA .(U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998) tem uma confiança média no RfC com base em:

1) confiança média no estudo principal, porque foram utilizados números adequados de animais, a gravidade dos efeitos nasais aumentou a altas concentrações de exposição, alta mortalidade e avaliação hematológica não realizada além de 14 dias; e

2) baixo para confiança média no banco de dados porque não existem estudos de inalação crônica ou subcrônica em outras espécies animais e não há estudos de inalação reprodutiva ou de desenvolvimento .(U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998).

A dose de referência (RfD) para naftaleno é de 0,02 miligramas por quilograma de peso corporal por dia ($\text{mg}/\text{kg}/\text{d}$) com base na diminuição do peso corporal em ratos machos (U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998).

A EPA tem pouca confiança no RfD com base em: 1) alta confiança no estudo principal porque foram incluídos números adequados de animais e os protocolos experimentais foram adequadamente projetados, conduzidos e relatados; e 2) baixa confiança no banco de dados devido à falta de dados orais crônicos adequados, dados de resposta de dose para anemia hemolítica e estudos toxicológicos reprodutivos de duas gerações (U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998).

2.2.1.1.6.3. Efeitos reprodutivos/de desenvolvimento:

A anemia hemolítica foi relatada em bebês nascidos de mães que "cheiraram" e ingeriram naftaleno durante a gravidez. As próprias mães eram anêmicas, mas em menor grau do que as crianças.

Sinais de toxicidade materna (por exemplo, diminuição do peso corporal e letargia), mas nenhum efeito fetal foi relatado em ratos e coelhos expostos ao naftaleno por meio de uma sonda gástrica.

A toxicidade materna (aumento da mortalidade e ganho de peso reduzido) e fetotoxicidade (número reduzido de filhotes vivos por ninhada) foram observadas em camundongos expostos através da sonda (ATSDR, 1995; U.S.EPA/IRIS, 1999; U.S.EPA/IRIS, 1998).

2.2.1.1.6.4. Risco de câncer:

Trabalhadores ocupacionais expostos a vapores de naftaleno e alcatrão de hulha desenvolveram carcinomas laríngeos ou neoplasmas do piloro e do ceco. No entanto, este estudo é inadequado porque não houve controles, os níveis de exposição não foram determinados e os indivíduos foram expostos a misturas complexas contendo outros agentes cancerígenos demonstrados (U.S.EPA, 1986; U.S.EPA/IRIS, 1998).

Os contaminantes de di-, tri- e tetrametil naftaleno de alcatrão de carvão foram cancerígenos quando aplicados na pele de camundongos, mas a naftalina sozinha não era. (U.S.EPA, 1986)

Um número aumentado de adenomas e carcinomas alveolares/bronquiolares foi relatado em camundongos femininos expostos por inalação.

Não foram relatadas respostas cancerígenas em ratos expostos à naftalina na sua dieta e por injeção (U.S.EPA, 1986, U.S.EPA/IRIS, 1998). A EPA classificou a naftalina como um grupo C, possível carcinógeno humano.

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o naftaleno como possível cancerígeno humano (Grupo 2B), com base na evidência de neuroblastomas olfativos e adenomas do epitélio nasal de roedores expostos por inalação (U.S.EPA, 1998, 1999).

Tabela 6: Padrões e valores orientadores de naftaleno

*peso seco; VI=Valor de Investigação; APMAX=Área de Proteção Máxima.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	0,12mg/kg*	Valor de prevenção	CONAMA 420/09
	30mg/kg*	VI cenário agrícola AP max	
	60mg/kg*	VI cenário residencial	
	90mg/kg*	VI cenário industrial	
Água subterrânea	140µg/L	VI	

Fonte: adaptado de CETESB, 2017

2.2.2. Etanol

O etanol (C₂H₆O), ou álcool etílico, é um líquido claro com odor característico usado em vários produtos e processos, como bebidas

alcoólicas, solventes, perfumes e artigos de higiene pessoal, desinfetantes, vernizes, combustível, fabricação de plásticos, borracha e medicamentos, intermediário na síntese de outras substâncias. A maior parte do etanol de uso industrial é uma mistura de 95% de etanol e 5% de água, conhecida como álcool 95%, exceto para bebidas alcoólicas. (CETESB, 2012)

No Brasil, cerca de 80% da produção de etanol tem como destino o uso carburante, 5% são destinados ao uso alimentar, perfumaria e álcoolquímica e 15% para exportação. A diferença entre o etanol anidro e o hidratado é o teor de água contida no etanol. O etanol anidro é usado na produção da gasolina C, que é a única gasolina que pode ser comercializada no território nacional para abastecimento de veículos automotores. As distribuidoras de combustíveis adquirem o etanol anidro das destilarias e a gasolina A (“pura”) das refinarias, fazendo uma mistura desses dois na proporção que pode variar entre 20 e 25% de anidro. O etanol hidratado é usado diretamente no abastecimento de veículos automotores. É o álcool adquirido pelo consumidor no posto de combustíveis, para os veículos a etanol ou para os veículos com motor Flex-Fuel (UNICA, 2017).

O composto impacta ambientalmente a atmosfera através de vários processos industriais, o qual é amplamente utilizado. Outras formas de impacto causado pelo etanol são: através de derramamento ou vazamento durante a produção, transporte e armazenamento, emissão veicular, uso como solvente, fermentação e preparo de bebidas alcoólicas. (CETESB, 2012)

Modelos de fugacidade mostram que o etanol liberado ao ambiente será distribuído principalmente no ar e água. O principal mecanismo de degradação do etanol é a oxidação fotoquímica na presença de poluentes atmosféricos, como óxidos de nitrogênio (NOx) e óxidos de enxofre (SOx) em regiões industriais, embora o composto possa absorver radiação e estar sujeito a fotólise direta. (CETESB, 2012)

A meia-vida na troposfera é estimada entre 10-36 horas. Estudos mostram rápida biodegradação do etanol no solo e na água subterrânea (meia-vida de 0,1 a 2,1 dias). Na água superficial, após um derramamento de etanol puro, o composto é biodegradado rapidamente, com meia-vida de 0,25 a 1 dia. Estudos experimentais indicam que o etanol provavelmente não acumula no solo, ar, água superficial e água subterrânea devido a rápida foto-oxidação (ar) e biodegradação (água/solo). (CETESB, 2012).

2.2.2.1 Exposição humana e efeitos à saúde

Existem poucos dados sobre os danos à saúde humana por inalação de etanol. Estudos ocupacionais não mostram sintomas em trabalhadores expostos a níveis abaixo de 1000 ppm de etanol no ar. No entanto, a inalação de vapores acima de 1000 ppm pode irritar os olhos, nariz e garganta, e causar fadiga, cefaléia e sonolência. Não há dados da exposição crônica aos vapores de etanol. O contato da pele com o etanol pode produzir queimaduras (CETESB, 2012).

A ingestão de baixas concentrações ($<1,8$ g/L) causa náusea, vômito, dificuldade na fala, apagões, entre outros efeitos, que dependem da quantidade ingerida (CETESB, 2012).

2.2.3. Óleo Diesel

É constituído por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos com predominância de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos com tamanhos de cadeia de 10 a 25 átomos de carbono e com faixa de destilação comumente situada entre 150°C e 400°C . O óleo diesel é utilizado em máquinas de combustão interna, que funcionam segundo o ciclo Diesel, e pode ser utilizado como combustível de máquinas agrícolas, ferrovias e marítimas, e ainda na geração de energia elétrica. Esse combustível se destaca como o mais usado no país, majoritariamente no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira. O óleo diesel comercializado no Brasil recebe adição de biodiesel por força da lei federal, em teor definido e regulamentado pela ANP. (ÍNDIO, 2014).

Dentre os hidrocarbonetos aromáticos que compõe óleo diesel, os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) totalizam 17,7% em massa e possui uma concentração de $0,002\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o benzeno, $0,018\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o tolueno, $0,024\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o etilbenzeno e $0,037\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os xilenos totais (KAIPPER, 2003), uma quantidade superior à encontrada na gasolina (SCHAMBECK, 2012).

Os tipos de óleo diesel comercializados no Brasil são diferenciados basicamente pelos teores máximos de enxofre: S10 (10 ppm de enxofre), S500 (500 ppm de enxofre) e S1800 (1800 ppm de enxofre) (CETESB, 2012).

O diesel é encontrado no ambiente como resultado de liberações acidentais de grande escala, durante desastres com petroleiros e vazamento de oleodutos, ou em menor escala, na contaminação do solo em torno de fábricas ou garagens. Na água, o diesel se espalha quase que imediatamente, os componentes polares e de baixo peso molecular

dissolvem e são lixiviados, e podem ficar adsorvidos às partículas do sedimento de fundo. Os componentes voláteis evaporam da superfície da água e ocorre degradação microbiana e fotoquímica, dependendo da temperatura e condições climáticas. No solo, os componentes do diesel migram em taxas diferentes dependendo do tipo de solo. Os componentes individuais do óleo diesel são biodegradáveis, mas a taxa de biodegradação depende das condições físicas e climáticas (CETESB, 2012).

2.2.3.1. Exposição humana e efeitos à saúde

A presença de diesel no ambiente nem sempre leva à exposição. A ocorrência de efeitos adversos depende de vários fatores, como quantidade, meios e duração da exposição. O diesel não deve apresentar risco à saúde em condições normais de armazenamento, manuseio ou uso como combustível, evitando-se o contato cutâneo excessivo (CETESB, 2012).

A exposição cutânea aguda pode causar irritação local (eritema, prurido) e nos olhos, com sensação de ardência, queimação e lacrimejamento. Os sinais de toxicidade aguda após exposição oral ao diesel são náusea, vômito, diarreia e irritação do trato digestório. A inalação de grandes quantidades de vapores de diesel ou a ingestão de fluidos a base de diesel podem causar sinais e sintomas não específicos de intoxicação como tontura, dor de cabeça e vômito (CETESB, 2012).

O principal risco associado à exposição aguda ao diesel é a pneumonia química resultante da aspiração do vômito (secundário a ingestão) ou inalação de aerossol (ou aspiração de líquido) durante sifonagem manual. Outros efeitos associados à exposição aguda ao diesel são falência renal aguda e arritmia cardíaca. A exposição crônica ou repetida ao diesel pode causar dermatite (CETESB, 2012).

Estudos da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) demonstraram a carcinogenicidade para o ser humano dos gases de escapamento de motores a diesel. Os estudos encontraram evidência suficiente de que estes gases causam câncer de pulmão e evidência limitada para câncer de bexiga. (CETESB, 2012)

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o óleo diesel leve (destilado) como não classificável quanto a carcinogenicidade para o ser humano (Grupo 3) e o óleo diesel marítimo como possível carcinógeno (Grupo 2B). Os gases de escapamento de motores a diesel são classificados como carcinogênicos para humanos (Grupo 1). (CETESB, 2012)

2.2.3.2. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

Segundo a ATSDR (1999), TPH é definida como a quantidade mensurável de hidrocarbonetos à base de petróleo no meio ambiente. É, portanto, dependente da análise do meio em que é encontrado (Gustafson, 1997). Como é uma medida, quantidade bruta sem identificação de seus constituintes, o “valor” TPH ainda representa uma mistura. Assim, o próprio TPH não é um indicador direto de risco para os seres humanos ou para o meio ambiente.

O valor TPH pode ser resultado de um dos vários métodos analíticos, alguns dos quais foram utilizados há décadas e outros desenvolvidos nos últimos anos (ATSDR, 1999). Métodos analíticos estão evoluindo em resposta às necessidades dos avaliadores de risco. De acordo com esses desenvolvimentos, a definição de TPH pela ATSDR está intimamente ligada aos métodos analíticos e seus resultados.

Existem várias centenas de produtos químicos de hidrocarbonetos individuais definidos como base de petróleo, com mais de 2.500 componentes de petróleo.

Os óleos brutos de petróleo podem ser amplamente divididos em óleos brutos parafínicos, asfálticos e misturados (WHO 1982). Os óleos brutos parafínicos são compostos de hidrocarbonetos alifáticos (parafinas), cera de parafina (cadeia mais longa alifáticos) e óleos de alto grau. A nafta é a mais leve da fração de parafina, seguida de frações de querosene. (ATSDR, 1999)

Os óleos brutos asfálticos contêm maiores concentrações de cicloalifáticos e óleos lubrificantes de alta viscosidade. Os solventes de petróleo são o produto da destilação de petróleo bruto e são geralmente classificados por intervalos de ponto de ebulição. Lubrificantes, graxas e ceras são frações de alto ponto de ebulição de óleos brutos. As frações mais pesadas e sólidas de óleos brutos são os resíduos ou o betume. (ATSDR, 1999)

Alguns produtos são altamente previsíveis (por exemplo, combustíveis para jatos) com frações específicas de componentes definidos; outros, por exemplo, gasolinas automotivas, contêm faixas mais amplas de tipos e quantidades de hidrocarbonetos. (ATSDR, 1999)

Os derivados de petróleo, eles próprios, são a fonte de muitos componentes, mas não definem o que é TPH. Eles ajudam a definir os hidrocarbonetos potenciais que se tornam contaminantes ambientais, mas qualquer exposição final é determinada também pela forma como o produto muda com o uso, pela natureza do lançamento e pelo destino

ambiental dos hidrocarbonetos. Quando os derivados de petróleo são liberados para o meio ambiente, ocorrem mudanças que afetam significativamente seus efeitos potenciais. Os processos físicos, químicos e biológicos alteram a localização e a concentração de hidrocarbonetos em qualquer local particular. (ATSDR, 1999)

Os hidrocarbonetos de petróleo são comumente encontrados como contaminantes ambientais, embora eles geralmente não sejam classificados como resíduos perigosos. Muitos produtos petrolíferos são usados na sociedade moderna, incluindo aqueles que são fundamentais para nossas vidas (i.e., Combustíveis para transporte, aquecimento e combustíveis geradores de energia). (ATSDR, 1999)

Nos Estados Unidos, a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo no solo e nas águas subterrâneas tem sido motivo de preocupação e estimulou vários desenvolvimentos analíticos e de recuperação/correção de sites, por exemplo, Ação Corretiva Baseada no Risco da ASTM, o Programa e Regulação da EPA para Tanque de Armazenamento Subterrâneo (UST), o desenvolvimento do Ministério do Meio Ambiente da Columbia Britânica sobre os critérios de remediação para a contaminação do petróleo (principalmente os riscos ambientais) (BC 1995) e a conferência anual *Amherst Massachusetts*, da qual o Grupo de Trabalho sobre os Critérios de Hidrocarbonetos Total de Petróleo (TPHCWG) foi formado. O TPHCWG é composto por cientistas industriais, governamentais e acadêmicos, trabalhando para desenvolver um amplo conjunto de diretrizes a serem utilizadas pela engenharia e saúde pública profissionais em decisões sobre meios contaminados com petróleo. (ATSDR, 1999)

Em 1997, o grupo de trabalho publicou uma visão geral sobre as técnicas para gerenciamento de risco de TPH (TPHCWG 1997a), que representa o esforço mais abrangente nesta área até o momento. Em 1997, o TPHCWG publicou dois volumes, Seleção de Frações TPH Representativas Baseadas em Considerações de Destino e Transporte (Vol. 3) e Desenvolvimento de Doses de Referência Específicas de Fração (RfDs) e Concentrações de Referência (RfCs) para Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) (Vol. 4) (TPHCWG 1997b, 1997c). Em 1998, o TPHCWG publicou o Volume 1, Análise de Hidrocarbonetos Petrolíferos em Meios Ambientais (TPHCWG 1998a) e Volume 2, Composição de Misturas Petrolíferas (TPHCWG 1998b). ATSDR, 1999.

2.2.3.2.1. Panorâmica das análises de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

O método de análise de TPH freqüentemente usado e exigido por muitas agências reguladoras é o Método EPA 418.1. Este método fornece um valor de "um número" de TPH num compartimento ambiental; não fornece informações sobre a composição (isto é, constituintes individuais da mistura de hidrocarbonetos). A quantidade de TPH medida por este método depende da capacidade do solvente utilizado para extrair o hidrocarboneto dos meios ambientais e a absorção de luz infravermelha (IR) pelos hidrocarbonetos no extrato solvente. O Método EPA 418.1 não é específico para hidrocarbonetos e nem sempre indica contaminação de petróleo (por exemplo, ácido húmico, um hidrocarboneto não petrolífero, pode ser detectado por este método) (ATSDR, 1999).

Uma característica importante dos métodos analíticos de TPH é o uso de um índice de Número Equivalente de Carbono (EC). O EC representa pontos de ebulição equivalentes para os hidrocarbonetos e é a característica física que é a base para separar os componentes do petróleo (e outros) na análise química (Tabela 7) (ATSDR, 1999).

Outro método analítico comumente usado para TPH é o Método EPA 8015 Modificado. Este método relata a concentração de hidrocarbonetos purgáveis e extraíveis; estas são algumas vezes referidas como a faixa orgânica da gasolina e do óleo diesel, GRO e DRO, respectivamente, porque as faixas de ponto de ebulição do hidrocarboneto correspondem grosseiramente às da gasolina (C6 a C10-12) e do combustível diesel (C8-12 a C24-26). Os hidrocarbonetos purgáveis são medidos por análise de cromatografia gasosa (GC) com "purge and trap" usando um detector de ionização de chama (FID), enquanto os hidrocarbonetos extraíveis são extraídos e concentrados antes da análise por GC/FID. Os resultados são mais freqüentemente relatados como números únicos para hidrocarbonetos purgáveis e extraíveis (ATSDR, 1999).

Antes do TPHCWG ter começado a publicar seus guias de TPH, o Departamento de Proteção Ambiental de *Massachusetts* (MADEP) desenvolveu avaliações de risco e metodologias analíticas para TPH (Hutcheson et al., 1996). O MADEP desenvolveu um método baseado no método EPA 801.5 Modificado, que fornece uma medida do teor aromático e alifático do hidrocarboneto em cada uma das várias faixas de números de carbono (frações). O método MADEP é baseado em métodos EPA padrão, o que permite que ele seja facilmente implementado por laboratórios, embora existam limitações (ATSDR, 1999).

Tabela 7: TPH Fracionado e compostos representativos

Fração química, em EC	Compostos representativos
Aromáticos	
EC ₆ – EC ₉	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos
EC _{>9} -EC ₁₆	Isopropil benzeno, naftaleno
EC _{>16} – EC ₃₅	Fluoreno, fluoranteno, benzo(a)pireno
Alifáticos	
EC ₅ – EC ₈	n-hexano
EC _{>8} – EC ₁₆	JP-5, JP-7, JP-8, Querosene e derivados de petróleo sem aromáticos.
EC _{>16} – EC ₃₅	Óleos minerais

Fonte. Adaptado de ATSDR, 1999.

O número equivalente de carbono (EC) está relacionado ao ponto de ebulição de cada composto e se correlaciona com o tempo de retenção deste composto na cromatografia em fase gasosa, normalizada para *n*-alcanos. Por exemplo, o tempo de retenção do benzeno é 6,5 porque seu ponto de ebulição e o seu tempo de retenção estão aproximadamente entre o *n*-hexano (cadeia com 6 átomos de carbono) e o *n*-heptano (cadeia com 7 átomos de carbono). O EC está mais relacionado com a mobilidade do composto no meio ambiente do que com o número de carbonos (ATSDR, 1999).

Comparando as propriedades físico-químicas das frações específicas, percebe-se que os aromáticos benzeno e tolueno possuem, respectivamente, as maiores solubilidades, 1800mg/L e 520mg/L, os menores coeficientes de partição octanol-água, 1,9 e 2,4 e as menores pressões de vapores, 0,13atm e 0,038 atm. Ainda, nota-se que a solubilidade diminui tanto para aromáticos quanto alifáticos à medida que se aumenta o número equivalente de carbonos (EC), com os alifáticos menos solúveis (GUSTAFSON et al, *apud* ATSDR 1999). O inverso acontece quando se correlaciona o coeficiente de adsorção à matéria orgânica com o EC, onde os alifáticos apresentam maior tendência que os aromáticos em ficarem adsorvidos à matéria orgânica. Para o fator de lixiviação, quanto maior o EC menor será a mobilidade desses compostos no meio, principalmente para os alcanos de cadeia aberta (EC entre 15 e 20) (GUSTAFSON et al, *apud* ATSDR 1999).

2.2.3.2.2. Bioacumulação

Segundo Pedrozo (2012), há estudos demonstrando a bioconcentração de hidrocarbonetos de óleos em organismos aquáticos, que não é relacionado diretamente ao petróleo cru (Tabela 8).

Como diversos componentes do petróleo apresentam coeficiente de partição octanol/água elevado, espera-se que a sua bioacumulação seja elevada. Os fatores de bioconcentração estimados são, entretanto, inferiores aos previstos devido à velocidade de degradação elevada dos componentes de baixo peso molecular, como o benzeno, e pela solubilidade limitada e elevado tamanho da molécula dos componentes de peso molecular maior (PEDROZO et al, 2002).

O mexilhão *Mytilus edulis*, exposto por 41 dias a concentrações de 200 a 400 µg/L de óleo diesel, apresentou concentrações tissulares de hidrocarbonetos 1.000 vezes maiores no final da exposição. A depuração foi rápida nos primeiros 15 dias e então, decresceu rapidamente a patamares mínimos (WHO, 1996). (PEDROZO et al, 2002)

A acumulação de óleo combustível nº 2 foi estudada em vários organismos. Quando este óleo, contendo 38% de aromáticos, foi adicionado a uma lagoa de criação de crustáceos, a concentração de naftalenos nos camarões, ostras e moluscos excedeu as concentrações do meio em 38 dias. A depuração em água limpa ocorreu após 10 dias para os camarões e 47-96 dias para as ostras. A meia vida biológica dos componentes do óleo combustível nº 2 em mexilhões foi, respectivamente, de 0,2 e 0,8 dias para os hidrocarbonetos alifáticos C16 e C23; 0,9 e 1,5 dias para os alquilnaftalenos C2 e C3; de 2,1 dias para o fenantreno (WHO, 1996). (PEDROZO et al, 2002)

As lagostas bioconcentram hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no fígado, pâncreas e músculos em 3 a 4 dias de exposição. Os níveis mantêm-se elevados até 10 a 11 dias e a depuração completa ocorre em 20 a 21 dias. Os fatores de bioacumulação do metilnaftaleno em moluscos variaram de 2,3 a 26,7, elevando-se com a alquilação do anel naftalênico. A depuração em água limpa se deu após 28 dias (WHO, 1996) (PEDROZO et al, 2002).

O anelídeo poliqueta *Neanthes arenaceodentata* acumula rapidamente naftaleno (biomagnificação de 30 vezes), depurando lentamente (300 h), após 20-21 dias (WHO, 1996).

Tabela 8 – Fatores de bioconcentração para alguns poluentes.

Poluente	Fator de bioconcentração (L/kg)
Naftaleno	426

Fluoreno	30
Fenantreno	2.630
Fenol	1.4

Fonte: adaptado de U.S.EPA,2001, apud Pedrozo 2002.

Os componentes do petróleo são relativamente insolúveis em água; somente os BTEX e alguns hidrocarbonetos alifáticos de cadeia curta apresentam uma hidrossolubilidade considerável. No entanto, quando estes componentes fazem parte da mistura complexa, nunca atingem as concentrações preditas pelas suas constantes de solubilidade individual. (PEDROZO et al, 2002)

Tolueno e benzeno, por exemplo, presentes em pequena proporção na gasolina, gasolina de aviação e diesel, apresentam uma tendência de permanecer dissolvidos na massa de componentes não hidrossolúveis. Deste modo, a solubilidade específica destas substâncias como parte da mistura é inferior à da substância pura, conforme ilustra a Tabela 9.

Tabela 9: Concentração dos compostos BTEX em água, na presença de gasolina e óleo diesel, em comparação com a solubilidade dessas substâncias puras.

Produto mg/L	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Gasolina	29,5	42,6	2,4	14,7
Óleo Diesel	0,13	0,41	0,18	0,70
Solubilida da substância pura em água	820,0	576,0	180,0	160-220

Fonte: adaptado de ATSDR, 1999, apud Pedrozo, 2002.

A contaminação das águas com petróleo cru ou derivados pode modificar significativamente o ecossistema, uma vez que os xenobióticos presentes nestes fluidos tornam-se disponíveis para os peixes e outros organismos aquáticos. Organismos bênticos são, freqüentemente, selecionados como sentinelas desta contaminação ambiental pelo fato de os sedimentos acumularem os contaminantes. (PEDROZO et al, 2002)

PACHECO, SANTOS (2001) estudaram a enguia *Anguilla anguilla* L. como sentinela da contaminação de PAH presentes em produtos do

petróleo. A elevação do cortisol plasmático foi proposta como biomarcador do estresse tóxico, aplicável também a exposições de curta duração aos PAH. Além disto, o aumento da atividade da etoxiresolufina-*o*-dielase e o aparecimento de alterações eritrocíticas nucleares, após seis dias de exposição, revelaram-se biomarcadores adequados para avaliar a contaminação da água por óleo diesel e gasolina. Não obstante, a aplicabilidade destes biomarcadores em estudos de campo pode ser complexa devido à presença de outros contaminantes e/ou fatores ambientais, requerendo análises químicas e biológicas complementares. (PEDROZO et al, 2002)

As flutuações diárias nas condições ambientais estuarinas, tais como ressuspensão de sedimentos, alterando os níveis de contaminação da água e a dinâmica das marés, devem ser consideradas como importantes variáveis nos estudos de toxicidade por afetarem significativamente a resposta dos organismos aquáticos. Há, portanto, a necessidade de se utilizar vários biomarcadores nos estudos *in situ*, corroborados pelos estudos experimentais (PACHECO, SANTOS, 2001). (PEDROZO et al, 2002)

O comportamento toxicocinético dos diferentes componentes do petróleo agrupados nas frações aromáticas e alifáticas específicas depende de suas propriedades físico-químicas. Assim, a absorção de cada fração específica ocorre como relatado a seguir (ATSDR, 1999).

Fração aromática EC5-EC9. Os estudos com animais de experimentação e com o homem são numerosos para os BTEXs (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e demonstram a rápida absorção desses compostos pela via pulmonar, com índices de retenção para o homem entre 30 a 80%. (ATSDR, 1999)

Fração aromática EC>9-EC19. Estudos da avaliação da velocidade e extensão da absorção de naftaleno e monometilnaftalenos não se encontram disponíveis. As observações dos efeitos sistêmicos no homem e animais fornecem evidências qualitativas da absorção dessas substâncias. Os estudos realizados com o isopropilbenzeno (cumeno) indicaram uma retenção pulmonar de 50% no homem. (ATSDR, 1999)

Fração aromática EC>19-EC35. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são rapidamente absorvidos. A quantidade absorvida é influenciada pelo tamanho da partícula em que estão depositados os HAPs e pelo veículo. (ATSDR, 1999)

Fração alifática EC5-EC8. Estudos realizados com indivíduos expostos aos vapores de n-hexano demonstraram que 20 a 25% dos

vapores deste composto são absorvidos em nível alveolar (ATSDR, 1999).

A absorção de hidrocarbonetos da série dos alcanos C6-C10 (*n*-hexano a *n*-decano) e da série naftênica, C6-C10 (ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano e *t*-butilciclohexano), foi demonstrada pela exposição de ratos, 12 h/dia durante três dias, a concentrações de 100 ppm de cada um desses hidrocarbonetos. Constatou-se que as concentrações tissulares dos referidos compostos aumentam conforme se eleva o número de carbonos na molécula (ATSDR, 1999).

Fração alifática EC>8-EC16. Os hidrocarbonetos presentes nesta fração podem ser rapidamente absorvidos pela via pulmonar. Voluntários expostos a 100 ppm de uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos contendo 99% de alcanos lineares e ramificados (0,99% C8-C9, 15% C10, 39% C11, e 44% C12) e 1% C9-C10 cicloalcanos, por três horas, apresentaram uma retenção pulmonar média de 392 mg. A exposição à mesma concentração, 6 h/dia durante cinco dias consecutivos, determinou uma retenção média de 3.364 mg da mistura. (ATSDR, 1999)

Fração alifática EC>16-EC35. A literatura consultada não apresentou estudos sobre a absorção de hidrocarbonetos alifáticos presentes nesta fração. Estudos com animais (camundongos, ratos e coelhos) expostos por 343 dias a aerossóis de motores movidos a diesel revelaram a presença de óleo nos macrófagos alveolares, nos linfonodos do mediastino, nos canais linfáticos pulmonares e na pleura. Em camundongos, as concentrações pulmonares e hepáticas de óleo foram de 0,13% e 0,03%, respectivamente (ATSDR, 1999).

Estes estudos sugerem que a absorção deste óleo não é rápida e que a depuração pulmonar é mediada por macrófagos.

2.3. ÁREAS CONTAMINADAS

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB(1999), uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenha sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural.

Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar

os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidade e determinando impactos negativos e/ou risco sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores (CETESB/GTZ - 1999).

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), nº420/09, traz uma definição sobre contaminação, como a presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

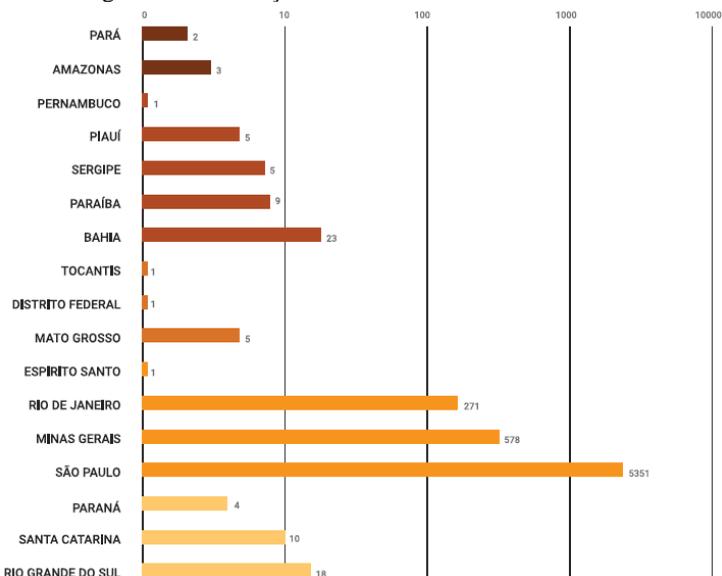
A União Europeia estimou que existam aproximadamente 3,5 milhões de áreas potencialmente contaminadas em 2006 (PINEDO, 2014). Mais de 50% dessas áreas foram afetadas por óleos minerais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) ou hidrocarbonetos aromáticos voláteis, como por exemplo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Estas substâncias podem ser encontradas nos produtos derivados de petróleo como a gasolina, o diesel e lubrificantes, que podem ser lançados e espalhados no interior do solo.

O parâmetro hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) é amplamente aplicado para determinar e mensurar a quantidade de hidrocarbonetos à base de petróleo no ambiente, incluindo muitas substâncias perigosas de C10 até C40 (ISO, 2004). O TPH detectado nas amostras é em geral um indicador da presença de contaminação na área devido ao vazamento de produtos de petróleo (ATSDR, 1999).

A Figura 1 ilustra a distribuição de áreas contaminadas no Brasil. A Tabela 10, apresenta o número de indústrias e postos de combustíveis por Estado Brasileiro, que segundo metodologia de TEIXEIRA e colaboradores (IPT, 2016) gera uma classificação para a Figura 02 sobre o nível do potencial de poluição por Estado Brasileiro. Essas Figuras e Tabela dão uma dimensão atualizada da problemática envolvendo áreas contaminadas no Brasil. Observa-se que Santa Catarina está entre os Estados com maior risco potencial de poluição.

A Figura 03 apresenta a ocorrência de contaminantes no Estado de São Paulo, por áreas contaminadas. Os dados são tão mais detalhados conforme a evolução das instituições públicas para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas nos Estados, com destaque para São Paulo (CETESB).

Figura 1: Distribuição de áreas contaminadas no Brasil.



Fonte: (IPT, 2016).

Tabela 10: Número de Indústrias e Postos de Combustíveis por Estado Brasileiro.

INDÚSTRIAS		POSTOS DE COMBUSTÍVEL	
≤ 5.000	RR, AP, AC, TO, SE, AL, PI, MA	≤ 500	RR, AP, AC, TO, SE, DF
5.000 a 10.000			
de 10.000 a 30.000			
de 30.000 a 50.000			
de 50.000 a 100.000	RS e MG	de 3.000 a 5.000	RS e MG
> 100.000	SP	> 5.000	SP

Fonte: (IPT, 2016).

Figura 2: Nível do Potencial de poluição por Estado Brasileiro.

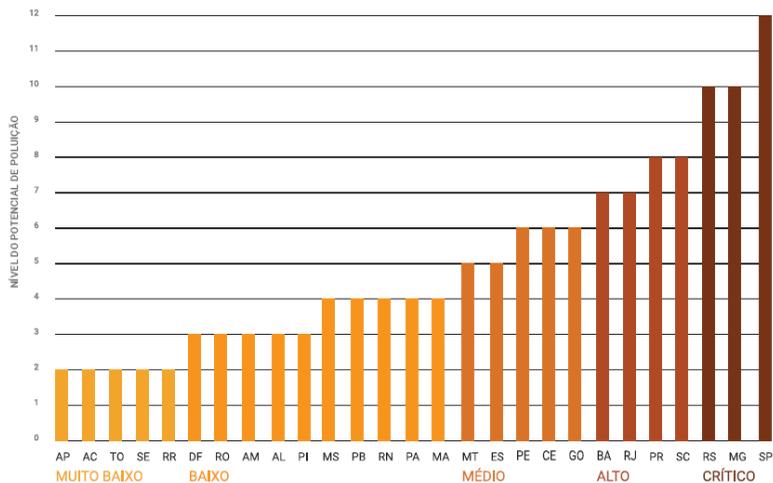
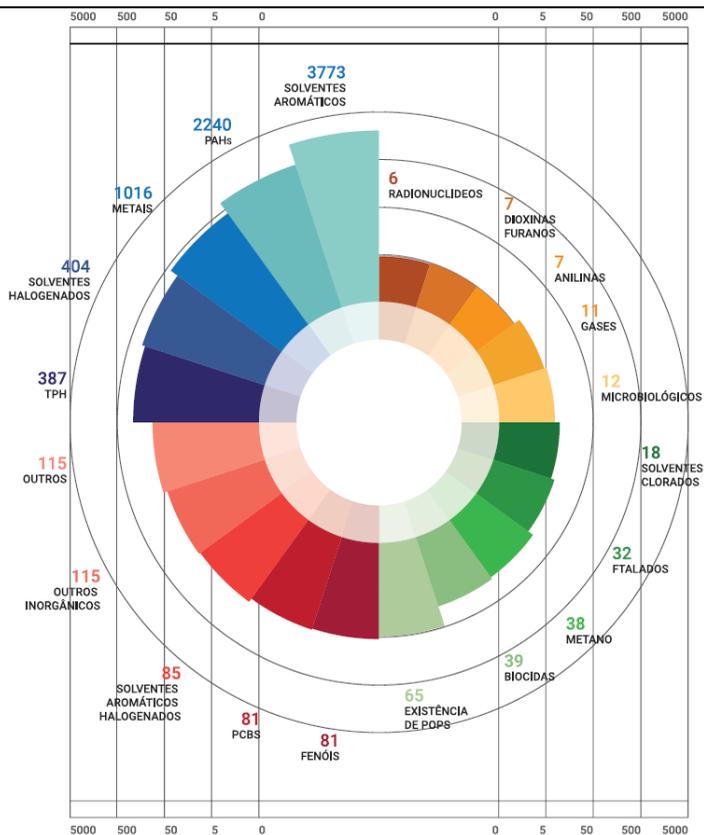


Figura 13. Nível do potencial de poluição por Est.Brásileiro.
 Fonte: ANP (2014); CNI (2014).

Figura 03: Ocorrência dos contaminantes no Estado de São Paulo (em número de áreas contaminadas).



Fonte: (IPT, 2016).

2.3.1. Gerenciamento de Áreas Contaminadas

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) é caracterizado por um conjunto de medidas que asseguram o conhecimento das características das áreas contaminadas e a definição de medidas de intervenção mais adequadas a serem exigidas, visando eliminar ou minimizar os danos e/ou riscos aos bens a proteger, gerados pelos contaminantes nelas contidos (SÃO PAULO, 2013). (IPT, 2014).

Neste contexto, pode-se dizer que o gerenciamento de uma área contaminada deve conter duas grandes fases de entendimento do problema. A primeira fase é a da identificação da contaminação,

composta da avaliação preliminar e investigação confirmatória. A segunda fase é a reabilitação da área que é composta pela investigação detalhada, avaliação de risco, plano de intervenção e monitoramento. O processo de GAC deve ser finalizado com a reabilitação da área para o uso pretendido e declarado ao órgão ambiental, durante o processo de gerenciamento (IPT, 2014).

2.3.2. Avaliação de Risco à Saúde Humana

2.3.2.1. Conceitos básicos e definições

Para melhor entendimento da metodologia de avaliação de risco é necessário que se estabeleçam alguns conceitos e definições fundamentais.

Perigo é definido como uma ameaça às pessoas ou ao que elas valorizam (propriedades, meio ambiente, futuras gerações, dentre outros), e risco é a quantificação do perigo (CHECHILE, CARLISLE, 1991). (PEDROZO et al, 2002)

Objetivamente, perigo é o fato, uma determinada ação que pode resultar em algum tipo de dano; e risco refere-se à probabilidade de ocorrência de um dano (pessoal, ambiental ou material), doença ou morte sob circunstâncias específicas (ENVIRON, 1986). A avaliação de risco é o processo de estimativa da probabilidade de ocorrência de um evento associado à magnitude de efeitos adversos em função do tempo.

A metodologia de análise de risco ambiental envolve duas etapas, a avaliação de risco e o gerenciamento de risco. A avaliação de risco refere-se à avaliação técnica da natureza e magnitude do risco, enquanto o gerenciamento de risco é o processo de avaliação e seleção das ações apropriadas para o controle do perigo e atenuação de suas conseqüências.

As duas etapas da análise de risco geralmente estão envolvidas em uma estrutura maior relacionada aos processos de tomada de decisão em âmbito legal. As diretrizes envolvidas na etapa de avaliação de risco têm o objetivo de subsidiar as decisões políticas tomadas no gerenciamento de risco.

Avaliação de Risco inclui o entendimento da natureza dos compostos químicos expostos, magnitude, tempo, mecanismos de transporte, rotas de exposição e a sensibilidade do receptor potencial (U.S.EPA, 2012).

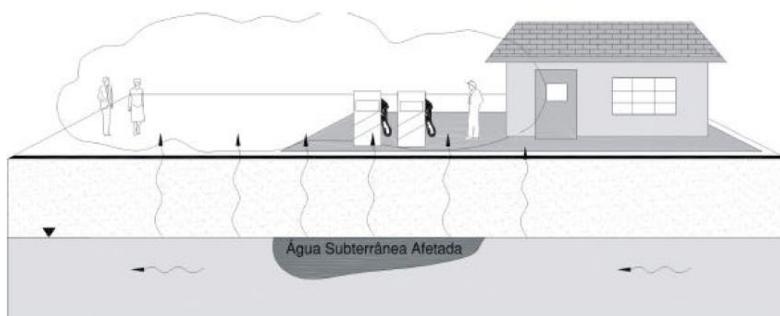
2.3.2.2. Definição dos cenários

Toda a metodologia de avaliação de risco estabelece que um derramamento de hidrocarbonetos de petróleo seja definido por cenário caracterizado em termos de uma fonte de contaminação, mecanismos de transporte e receptores. A fonte de contaminação representa o ponto de origem do derramamento. Geralmente, é o local onde são encontradas as mais altas concentrações dos contaminantes (PEDROZO et al, 2002).

Os mecanismos de transporte representam os mecanismos que resultam na transferência de massa dos contaminantes, através do solo, água ou ar, para o receptor. O receptor é um ponto que representa risco ecológico ou ambiental cuja denominação mais comum é ponto de exposição (poço de abastecimento de água, lago, mangue, rio, dentre outros) (PEDROZO et al, 2002), de acordo com as Figuras 04 e 05.

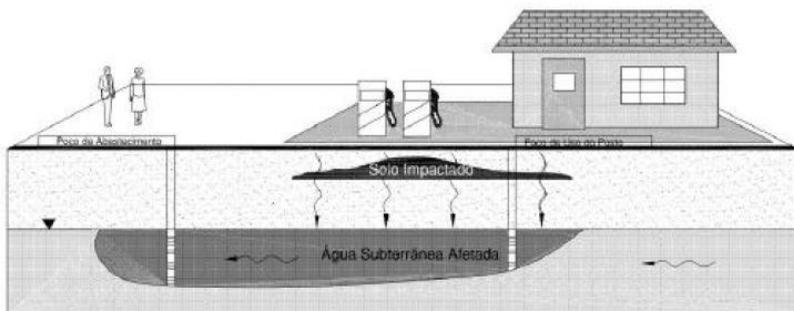
A orientação de Ação Corretiva Baseada em Risco (RBCA) da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), publicada em 1995, é um documento importante para instituições públicas e privadas que gerenciam sites contaminados com petróleo (ASTM, 1995). A EPA está dizendo às agências que implementem a tomada de decisões baseadas em risco e que o padrão ASTM pode ser um bom ponto de partida para gerenciamento de riscos (EPA 1995c). ATSDR, 1999.

Figura 04: Exemplo de cenário de exposição para inalação de vapores por receptores em ambiente aberto, cujos contaminantes estão na água subterrânea. Os receptores são afetados pela inalação dos contaminantes imediatamente acima da pluma e, posteriormente, à jusante desta, conforme o sentido preferencial do lençol freático. A ilustração trata de um posto de combustíveis.



Fonte: (CETESB, 2006)

Figura 05: Exemplo de cenário de exposição para ingestão de água subterrânea contaminada, a partir de poços de captação na fonte de contaminação e a jusante desta. Solo e água subterrânea são afetados pela contaminação.



Fonte: (CETESB, 2006)

2.3.2.3. Avaliação de Risco com TPH

A mensuração do TPH Total inclui compostos muito diferentes nas suas propriedades físico-químicas e toxicológicas (PINEDO, 2014). Entretanto, o TPH não é um indicador útil para risco potencial (ATSDR, 1999). Além do mais, hidrocarbonetos voláteis de C5 a C10 não são incluídos no parâmetro TPH total. Contudo, estes compostos leves representam um alto risco para humanos e os ecossistemas (ISO, 2012). Estudos prévios (PINEDO, 2014) tem estabelecido uma relação entre concentração e risco para diferentes frações de TPH para determinar o nível de risco sem desenvolver uma avaliação de risco específica da área em muitos cenários por considerar substâncias representativas incluindo PAH e BTEX. Porém, um procedimento de fracionamento é necessário para determinar quantitativamente os efeitos dos hidrocarbonetos de petróleo em humanos (Lijzen et al. 2001) e no ecossistema (Verbruggen et al., 2008, apud PINEDO, 2014).

Diversos métodos de fracionamento tem sido propostos (MassDep, 1994; NJDEP, 2010; Weisman, 1998, apud PINEDO, 2014) baseados no comportamento ambiental e no número equivalente de carbono (EC) para as substâncias individuais. Este fracionamento é baseado na técnica de constituir médias, que usam uma composição para simular o comportamento médio e o destino de um grupo individual de compostos (Gaganis et al., 2012, apud PINEDO, 2014). As frações alifáticas e aromáticas são definidas separadamente, porque eles têm comportamentos muito diferentes no meio ambiente. Alguns estudos

têm sido conduzidos com o mesmo escopo, adaptando o método de fracionamento para as necessidades específicas do estudo (Park na Park, 2011; Pinedo et al., 2012^a, apud PINEDO, 2014). Além disso, as frações de TPH são consideradas apenas para efeitos adversos à saúde não carcinogênicos (ATSDR, 1999).

2.3.2.4. Ferramentas de avaliação de risco à saúde humana

De acordo com Bennett e colaboradores, citado por PINEDO (et al, 2014), os modelos ambientais quantitativos são amplamente utilizados para avaliação de risco e subsequente apoio no Sistema de Decisões Ambientais (EDSS). As etapas tomadas no desenvolvimento e avaliação de modelos ambientais são as definições da proposta do modelo, especificações do contexto da modelagem, contextualização do sistema, seleção das características do modelo, determinação de qual estrutura de modelo e valores de parâmetros são encontrados, critérios de estimativa e seleção de algoritmos, verificação (incluindo teste de diagnóstico), quantificação da incerteza e avaliação do modelo (Jakeman et al, apud PINEDO et al, 2014). A literatura está disponível para avaliar o desempenho de modelos ambientais estabelecidos (Bennett et al., 2013 apud PINEDO, 2014). EDSS pode ser definido como um sistema de software no qual modelos, base de dados ou outras formas de apoio a decisões são integradas para o uso do tomador de decisão (Rizzoli and Young, 1997 apud PINEDO, 2014). EDSS pode levar a falhas quando adotados por usuários finais pretendidos (Mcintosh et al., 2011, apud PINEDO, 2014). Para ser bem sucedido na etapa de tomada de decisão, é necessário obter resultados confiáveis de avaliação de risco (PINEDO, 2014).

De acordo com PINEDO (2014), recentemente muitos modelos de ferramentas para avaliação de risco à saúde humana tem sido livremente ou comercialmente desenvolvidos ao longo da Europa, como o CETOX-human e JAGG na Dinamarca; CLEA, SNIFFER, RAM, ConSim e RISC no Reino Unido; CSOIL e RISC-HUMAN na Holanda; LUR na Espanha; DESYRE e Risk-net e ROME na Itália; UMS e SISIM e CARO-PLUS na Alemanha e Vlier Humaan na Bélgica (APAT, 2008; ASTM, 2004; Brand et al., 2007; Carlon, 2007; Carlon et al., 2007; Cheng and Nathanaïl, 2009; Connor et al., 2009; Hayward and Baker, 2013; Khan and Husain, 2003; Stewart and Purucker, 2011; Swartjes et al., 2009). A ferramenta RBCA para lançamentos químicos foi desenvolvida pela Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM) nos Estados Unidos (EUA). Contudo, a ferramenta é utilizada no mundo todo. (PINEDO, 2014).

Devem ocorrer algumas harmonizações para melhorar a consistência das ferramentas de avaliação de risco nos Estados-Membros da União Europeia (Swartjes et al., 2009, apud PINEDO, 2014). Além disso, as incertezas e sensibilidades do modelo devem ser claramente conhecidas para compreender os riscos derivados para qualquer cenário proposto (Kumar et al., 2009; McKnight and Finkel, 2013). Portanto, uma comparação de modelo deve ser realizada para determinar os pontos fortes e fracos.

PINEDO e colaboradores (2014) avaliaram o risco à saúde humana utilizando três ferramentas de modelagem, RBCA Tool Kit for Chemical Releases V 2.6 (Connor et al., 2009), e CSOIL(Holanda) e Risk-net tool V 1.0 (RECONnet, 2012) para um caso real de contaminação em posto de combustível localizado na região litorânea da Espanha (Cantabria).

Numa primeira etapa, foram coletadas 8 amostras de solo e analisado o TPH Total. Para as amostras 6 e 8, que ficaram acima de 200mg/kg, foram realizadas análises de compostos orgânicos voláteis (COV) e os fracionamentos do TPH para determinar o conteúdo das frações individuais. O TPH total foi, então, dividido em frações alifáticas e aromáticas de acordo com o número equivalente de carbonos (EC). (PINEDO, 2014).

A amostra 6 continha 657mg/kg, 391mg/kg e 1479mg/kg das frações EC21-40 alifáticas, EC16-21 aromáticas e EC21-35 aromáticas, respectivamente. Para a amostra 8, as concentrações obtidas foram de 280mg/kg e 942mg/kg para as frações aromáticas EC16-21 e EC21-35, respectivamente. (PINEDO, 2014).

Numa segunda etapa, foi realizada uma avaliação de risco específica do local para as amostras de solo mais afetadas, aplicando três modelos selecionados para a avaliação de riscos para a saúde humana: RBCA, CSOIL e Risk-net. As ferramentas RBCA e Risk-net são baseadas em modelos similares. Portanto, os HQ (quociente de periculosidade) estimados foram semelhantes em ambos os casos. (PINEDO, 2014).

A amostra 6 teve um HI (índice de periculosidade) final de 4.731 para o RBCA, enquanto as ferramentas Risk-net e CSOIL estimaram HIs de 4.672 e 0.45, respectivamente. A amostra 8 teve HIs de 3,209, 3,172 e 0,297 para as ferramentas RBCA, Risk-net e CSOIL, respectivamente. O HQs dos modelos RBCA e Risk-net sugere que a principal via de exposição através da qual os poluentes atingem os receptores humanos foi a ingestão de água potável afetada pela lixiviação do solo. No

entanto, o modelo CSOIL sugeriu que a ingestão de solo contaminado apresentava os maiores riscos. (PINEDO, 2014).

A diferença reside na abordagem do modelo seguida para a exposição à água subterrânea. Os modelos RBCA e Risk-net são úteis para cenários em que as águas subterrâneas afetadas podem ser ingeridas diretamente. Pelo contrário, o modelo CSOIL considera uma tubulação em contato com a água subterrânea contaminada, onde as substâncias podem permear a tubulação, afetando a água previamente tratada. (PINEDO, 2014).

PINEDO (2014) conclui que cada modelo descreve melhor um cenário de avaliação de sites diferente, sendo que nesse estudo, o modelo CSOIL representa melhor as condições reais de avaliação de risco do sítio, obtendo riscos aceitáveis para as condições estabelecidas.

No Estado de Santa Catarina, especificamente sobre a avaliação de risco à saúde humana, está definida a utilização das planilhas desenvolvidas pela CETESB para os diferentes receptores potenciais (trabalhadores comerciais/industriais, trabalhadores em obras civis, residentes em áreas urbanas, residentes em áreas rurais), em vez de utilizar o RBCA *Tool Kit for Chemical Releases*, versão 2.6. [ASTM Standard Guide for Risk-Based Corrective Action (E-2081)].

Apesar de ter sido desenvolvida para a realidade do Estado de São Paulo, a planilha CETESB se aproxima mais da realidade catarinense do que o método RBCA, que utiliza a base de dados geológicos da Região 9 da U.S.EPA.

Essas planilhas devem ser aplicadas na quantificação do risco à saúde humana em áreas contaminadas sob investigação e no estabelecimento de concentrações máximas aceitáveis (CMAs), auxiliando os profissionais que atuam no gerenciamento de áreas contaminadas na elaboração de Planos de Intervenção.

Os cálculos têm como base o procedimento descrito no RAGS – *Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Part A)* (US.EPA, 1989) para quantificação da exposição e do risco, bem como as equações de Domênico (1987) para transporte de contaminantes em meio saturado, o modelo de Jury e Johnson (1991) para transporte de contaminantes em meio não saturado e Johnson e Ettinger (1992) para intrusão de vapores. (CETESB, 2018)

2.3.3. Avaliação de Risco Ecológico

A Avaliação do Risco Ecológico (ERA) é um processo que avalia a probabilidade de ocorrerem efeitos ecológicos adversos, ou se esses podem ocorrer como resultado da exposição a um ou mais estressores

(U.S.EPA, 1998). O processo é usado para avaliar e organizar sistematicamente dados, informações, pressupostos e incertezas para ajudar a compreender e prever as relações entre estressores e receptores (ou seja, efeitos ecológicos) de forma útil para a tomada de decisões ambientais (U.S.EPA, 1998).

Uma avaliação pode envolver um ou mais estressores químicos, físicos ou biológicos. O processo ERA consiste em três fases, formulação de problemas, análise e caracterização do risco (U.S.EPA, 2016).

O foco do ERA está na avaliação de “*endpoint*” (ou seja, expressões explícitas dos valores ambientais a serem protegidos) que são definidos operacionalmente por entidades ecológicas e seus atributos (U.S.EPA 1998). O significado do termo "entidade ecológica" é intencionalmente amplo e pode incluir uma espécie, um habitat específico ou uma função ecológica.

Para qualquer ERA específico, na avaliação de “*endpoints*” são identificados aqueles que são relevantes para os objetivos do gerenciamento e as decisões a serem informadas refletem a ecologia do site e pertencem aos estressores que estão presentes ou esperados.

A relevância ecológica, a suscetibilidade ao estressor e a relevância para os objetivos de gerenciamento são as principais considerações ao selecionar os “*endpoints*” de avaliação que respondam às necessidades do tomador de decisão (U.S.EPA, 1998). A atenção às duas primeiras dessas considerações ajuda a garantir a credibilidade científica do ERA; a atenção para os três melhora o significado dos resultados da avaliação para os tomadores de decisão e para o público (U.S.EPA, 2016).

Quando os “*endpoints*” não podem ser avaliados diretamente por causa de limitações técnicas ou outras, os profissionais de análises de risco contam com substitutos denominados medidas de efeito, para a avaliação de “*endpoint*”. O uso de medidas de efeito em um ERA requer uma extrapolação entre as respostas quantificadas e as esperadas da avaliação de “*endpoint*”. Esta extrapolação introduz incerteza adicional nos resultados da avaliação (U.S.EPA, 2016).

3.3.3.1. Uso de vertebrado na avaliação toxicológica: *Danio rerio*

Nos últimos anos, o peixe zebrafish emergiu como um poderoso modelo para estudar a biologia do desenvolvimento de vertebrados, especialmente em ecotoxicologia, genômica funcional e no estudo de efeitos de medicamentos. Isso é devido ao fato de que o desenvolvimento dos embriões é externo, esses são transparentes

opticamente falando, o desenvolvimento é de curta duração (76 horas) e o tamanho é pequeno (Parng et al., 2002; Teraoka et al., 2003; Rubinstein, 2003, 2006; Alestrom et al., 2006; Fent et al., 2006).

Os animais utilizados mais frequentemente nas pesquisas biológicas são os roedores; em torno de 95% dos estudos experimentais são feitos com camundongos e ratos. Recentemente, um novo vertebrado foi introduzido, e com êxito, no cenário científico: o *zebrafish* (ZF) conhecido também como paulistinha ou peixe-zebra. É um pequeno teleósteo (3 a 4 cm), da espécie *Danio rerio*, tropical de água doce, que nos últimos anos vem atraindo a atenção da comunidade científica (SILVEIRA, 2012).

As principais justificativas para isso decorrem de os peixes serem de pequeno porte, de manutenção fácil, econômicos para criação, com alta taxa reprodutiva, com seu genoma sequenciado e apresentarem importante homologia com os mamíferos. Constituem excelente modelo experimental para estudos comportamentais, genéticos, toxicológicos e para desvendar o mecanismo de diversas doenças humanas bem como testar novos agentes terapêuticos (SILVEIRA, 2012).

O desenvolvimento de técnicas especiais de clonagem, mutagênese e transgênese permitiu a identificação de um número importante de mutantes (1). Algumas características do peixe, tais como embriões transparentes, prole numerosa (200-300 ovos cada 2 a 3 dias) e desenvolvimento rápido (em 48 a 72 horas evolui do estado de ovo para larva e se torna adulto aos 3 meses de vida) são atributos aproveitados para utilizar o ZF na investigação de inúmeras doenças humanas (SILVEIRA, 2012).

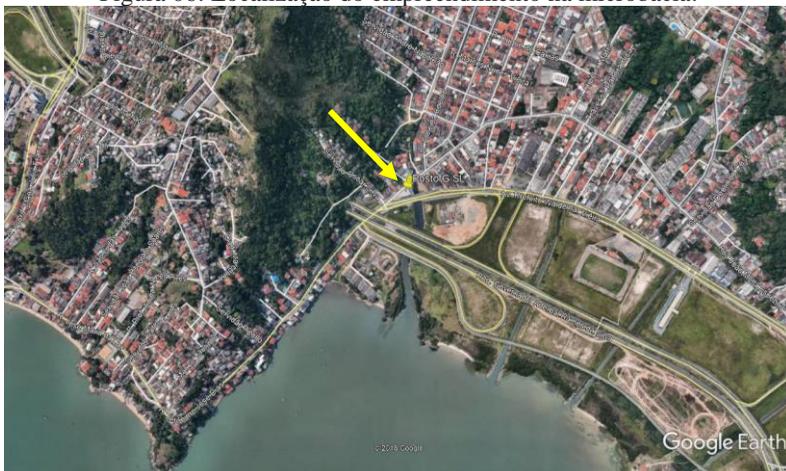
Devido ao curto ciclo de vida (vivem cerca de 3 anos), estudos que envolvem diferentes períodos do desenvolvimento podem ser realizados com relativa rapidez. Métodos e estratégias de avaliação genética e embriológica são aplicados com facilidade no modelo. A indução de processos malformativos de órgãos internos pode ser alcançada sem sacrificar as fêmeas já que os embriões são transparentes e com desenvolvimento externo ao corpo materno (SILVEIRA, 2012).

3. METODOLOGIA

3.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Neste estudo foi selecionado um caso de recuperação de área contaminada (REC) licenciado pelo órgão ambiental estadual (Instituto do Meio Ambiente – IMA-SC), o qual corresponde a área de um posto de combustíveis (PAB), situado no bairro Saco dos Limões, no município de Florianópolis, abaixo ilustrado nas Figuras 6, 7, 8, e 9 que será referenciado como Posto G.SL. O processo administrativo de licenciamento ambiental possui o código alfanumérico REC/10849/CRF, vinculado ao processo PAB/00052/CRF.

Figura 06: Localização do empreendimento na microbacia.



(Fonte: Google Earth).

Figura 07: Localização do empreendimento e características do entorno.



(Fonte: Google Earth).

Figura 08: Visualização aérea em três dimensões do empreendimento e características do entorno.



(Fonte: Google Earth).

Figura 09: Área de estudo, Posto G.SL..



(Fonte: Google Earth).

Este empreendimento foi escolhido devido às suas características, como proximidade ao córrego natural, nível do lençol freático elevado, hidrogeologia favorável ao deslocamento do contaminante em direção a esse curso d'água, aquífero sofrendo influência das variações de marés, longo histórico de operação do posto (mais de 30 anos) e contaminação originada por problemas operacionais e de instalações. Outro aspecto que não é mais perceptível devido ao aterro da Baía Sul foi a proximidade do posto com o mar, separado apenas por uma avenida. Portanto, este cenário compõe a matriz de compartimentos ambientais que foram impactados direta ou indiretamente pela contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo. Não menos importante, a questão logística de deslocamento das amostras e proximidade com a Universidade.

3.1.1. Características da Área de Estudo

Trata-se de um estabelecimento para o comércio de revenda varejista de combustíveis líquidos, com lubrificação veicular, instalado num imóvel de 666,22m² de área total e área útil de 347,79m². O ponto central do

terreno está situado na coordenada UTM 742.929,85m E e 6.943.619,85m S.

A área de entorno do posto (considerando um raio de 200m) é composta por edificações residenciais e comerciais, inseridos em área urbana (Figuras 10 a 17). A água utilizada para consumo humano é fornecida pela concessionária pública. A área de estudo sofre influência direta da maré da Baía Sul (Figuras 11 e 12), variando sensivelmente os níveis do lençol freático.

Figura 10: Área de estudo e suas instalações atuais, com poços de monitoramento no primeiro plano, próximo dos tanques subterrâneos de combustíveis.



(Fonte: Autor).

Figura 11: Características da área, onde encontram-se instalados poços de monitoramento.



(Fonte: Autor).

Figura 12: Características da área de estudo, com córrego na extrema do terreno (fundos), sofrendo influência direta do regime de marés (alta).



(Fonte: Autor).

Figura 13: Córrego é afetado diretamente pelo regime de marés(baixa).



(Fonte: Autor).

Figura 14: Instalações do posto, com canaletas do sistema de drenagem oleosa.



(Fonte: Autor).

Figura 15: Setor de lubrificação.



(Fonte: Autor).

Figura 16: Área dos atuais tanques subterrâneos de combustíveis.



(Fonte: Autor).

Figura 17: Poço de monitoramento no canteiro central da avenida.



(Fonte: Autor).

3.1.2. Características Geológicas

As informações a seguir foram retiradas do documento “Investigação de Passivo Ambiental Posto G. Ltda. Florianópolis, Março de 2014” (IMA, 2018).

Os dados da geologia local foram obtidos através da execução de nove(09) sondagens a trado na área do Posto G.SL., sendo seis(06) sondagens na campanha de passivos ambientais (janeiro, 2014) e três(03) na campanha de investigação detalhada (maio, 2014), realizadas pela WAB Engenharia Ambiental.

A geologia da área é definida pela presença de sedimentos arenosos (areia média a fina), com grãos arredondados, de comportamento friável. Localmente é possível observar a presença de pequenos horizontes de argila cinza escuro. Abaixo do pacote sedimentar arenoso ocorrem as rochas do embasamento cristalino (granito foliado de composição Calcialcalino).

Com base no mapa potenciométrico local, gerados pelo programa Software SuperSlug 3.1 o fluxo do lençol freático tende a acompanhar a topografia original do terreno, porém com influências locais da geologia da área (predominante arenosa e argilosa). A água subterrânea desloca-se preferencialmente na direção NW-SE, em direção ao córrego que deságua no mar da baía sul.

O nível da água estabilizado na área varia de 1,08 e 1,80m, com média de 1,49m. A condutividade hidráulica do aquífero apresenta valor na ordem de $3,30 \times 10^{-5}$ m/s, transmissividade média de 2,629m²/dia e

Nos dias 22 e 23 de outubro de 2009 foram iniciados os trabalhos, por consultoria contratada, para levantamento dos gases do solo (*Soil Gas Survey*) para medição de concentração de compostos orgânicos voláteis (COV) em 33 pontos distribuídos ao longo dos principais pontos de interesse da investigação. Essa malha foi traçada com base no conhecimento dos pontos de maior probabilidade de contaminação. Cada ponto foi perfurado com um Rompedor Elétrico Bosch Mod. GBH 11 e broca 18mm, atingindo profundidade de até 1m. A medição de COV foi realizado com THERMOGASTECH/INOVA SV, com a maior medição constatada de 380ppm no ponto 12 (IMA, 2018).

Com base no levantamento de gases, determinaram-se os pontos de maior concentração (hot spot), os quais serviram como referência para a locação dos pontos de sondagem. Assim, foram realizadas 4(quatro) sondagens de solo com máquina de micro estaca para coleta de amostras (PS-10; PS-25; PS-30; PS-32) para análise de BTEX e PAH.

Não foram instalados novos poços de monitoramento para coleta de água subterrânea, ao invés disso, foram utilizados os poços já existentes. Contudo, durante as sondagens de solo foram coletadas amostras de águas subterrâneas diretamente das perfurações das sondagens.

A metodologia utilizada para análise das amostras foi a cromatografia gasosa/*head space*, EPA8100 /EPA3510C.

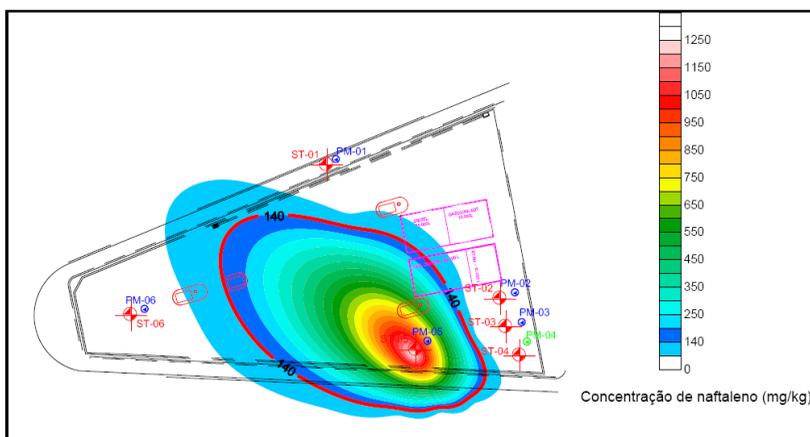
Os resultados foram comparados com a Resolução CONAMA 396/08 e Valores Orientadores da Lista Holandesa (DRF), sendo que para as amostras de solo, somente dois pontos ficaram acima da norma holandesa.

Para a água subterrânea, o ponto PS-32 (classificação dos pontos segundo os relatórios iniciais) apresentou as maiores concentrações de parâmetros como tolueno=1.168µg/L; etilbenzeno=964 µg/L; xilenos=841 µg/L; naftaleno=11.050.000 µg/L. O ponto PS-25 teve valor para fluoreno=4.445 µg/L e o PS-10 de 2-metilnaftaleno=552 µg/L, apesar desses dois parâmetros não conterem referências na CONAMA 396/08 (IMA, 2018).

Nos dias 10 e 11 de janeiro de 2013 foram realizadas 04(quatro) sondagens e instalação de poços de monitoramento (PM-01, PM-02, PM-03 e PM-04)(Figura 18) do lençol freático, conforme as normas ABNT NBR 15495-1 e 2, com 4m de profundidade, nível da água próximo de 2m e fluxo preferencial das águas subterrâneas de NO/NE (IMA, 2018)

Em janeiro de 2014 houve a execução de 6(seis) sondagens e instalação de mais dois poços (PM-05 e PM-06) para investigação da existência de contaminação (IMA, 2018), seguindo o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB/GTZ/2001) e norma ABNT NBR 15.515-2:2011. O composto que apresentou as maiores concentrações no subsolo local foi o Naftaleno, detectado em uma das sondagens, de acordo com a Figura 19. As plumas de contaminantes foram delimitadas através da interpolação dos dados de concentração, inseridos no programa computacional *SURFER* (*Golden Software*).

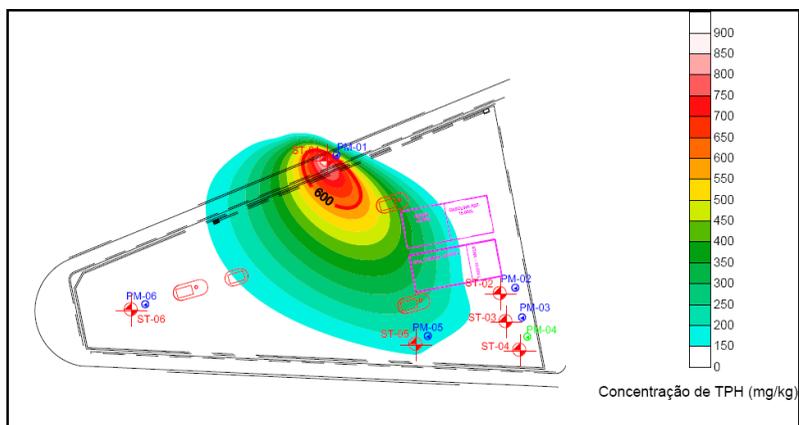
Figura 19: Localização da pluma de Naftaleno em fase retida (solo).



Fonte: IMA, 2018.

Também foi detectada concentração elevada de TPH (=904mg/kg), conforme Figura 20, que fica a montante da área potencialmente poluidora (SASC). Segundo a Lista Holandesa (DRF), o valor de intervenção (VI) é quando esse parâmetro está acima de 600mg/kg.

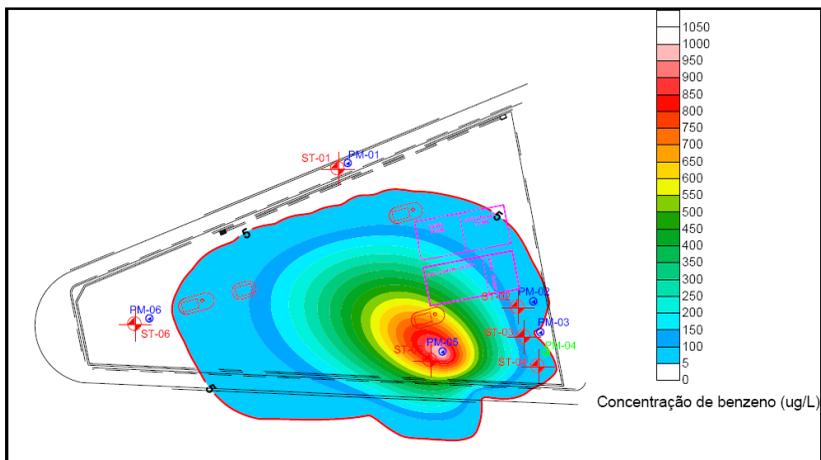
Figura 20: Localização da pluma de TPH em fase retida (solo).



Fonte: IMA,2018.

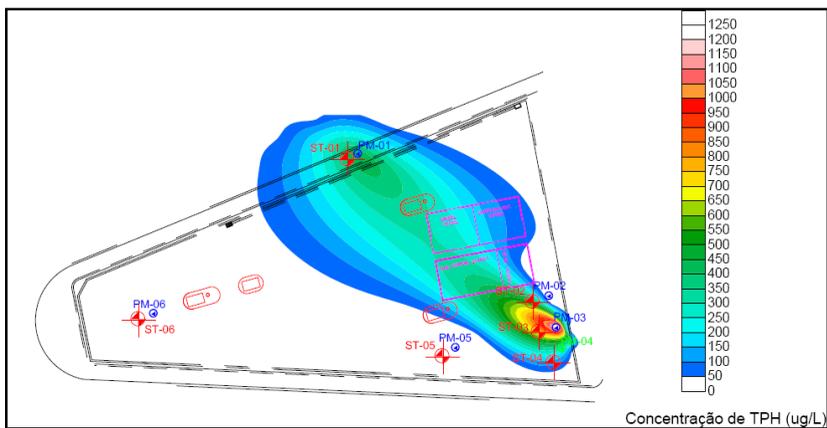
As amostras das águas subterrâneas foram coletadas em cinco dos seis poços de monitoramento existentes (PM-04 encontrava-se seco), apresentando concentrações de Benzeno (PM-02=24 μ g/L e PM-05=1039 μ g/L) e TPH (PM-03=1376 μ g/L) acima dos valores orientadores mencionados na Resolução CONAMA N $^{\circ}$ 420/2009 e Lista Holandesa (DRF). O centro de massa da pluma de Benzeno foi observado no poço PM-05, Figura 21 e TPH, Figura 22.

Figura 21: Localização da pluma de benzeno em fase dissolvida.



Fonte: IMA, 2018.

Figura 22: Localização da pluma de TPH em fase dissolvida.



Fonte: IMA, 2018

Em maio de 2014 a empresa de consultoria executou uma campanha de investigação detalhada, visando à delimitação das plumas de Benzeno e TPH detectadas nas águas subterrâneas. Foram instalados três poços de monitoramento (PM-07, PM-08 e PM-09) à jusante da área operacional do posto, no canteiro central da Avenida Jorge Lacerda, para amostragem de água subterrânea e solo (durante a perfuração). A amostra coletada na sondagem ST-09 indicou traços de Etilbenzeno e Xilenos, porém muito abaixo dos valores orientadores mencionados na Resolução CONAMA N°420/2009 para estes compostos. Também foram amostrados todos os poços de monitoramento existente na área do Posto G. SL., para atualização do cenário geoquímico.

Os resultados analíticos indicaram a presença de elevadas concentrações de Benzeno na água subterrânea (PM-05=5.941,0µg/L) quando comparada com o valor de intervenção (VI) da Resolução CONAMA 420 (Tabela 11). Os compostos Etilbenzeno (PM-05=371,0µg/L) e Xilenos (PM-05=520,0µg/L), também ficaram acima dos VI. Através dos resultados analíticos obtidos nas amostras de água subterrânea, foi possível delimitar a pluma de fase dissolvida para os compostos Benzeno e Xilenos. A pluma de Benzeno foi delimitada nas porções sudoeste e noroeste, entretanto os poços situados nas porções sudeste e nordeste (PM-02 e PM-07) apresentaram concentrações acima dos valores orientadores considerados, gerando incertezas acerca do limite da pluma nestes pontos. Porém, em setembro de 2014, foram instalados mais 4 poços de monitoramento (PM-10/A, PM-11/B, PM-12/C e PM-13/D, paralelamente ao córrego) para delimitar as plumas.

Tabela 11: Concentrações máximas detectadas das SQIs na área contaminada após o ano de 2012 e antes da remediação da área (fases de investigações confirmatória e detalhada).

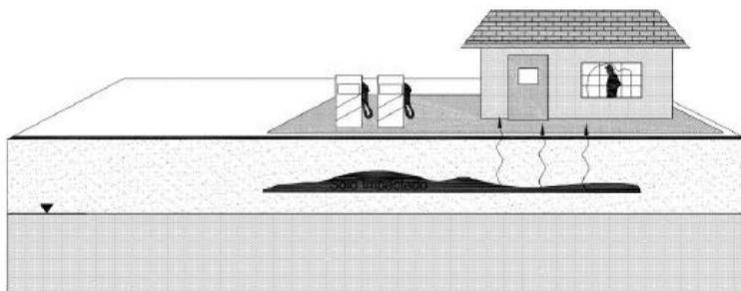
Composto	Matriz contaminada	CMD	CONAMA 420/09
Benzeno	Água subterrânea	5.941,0 µg/L	5 µg/L
Etilbenzeno		371,0 µg/L	300 µg/L
Xilenos		520,0 µg/L	500 µg/L
Naftaleno		1.376 µg/L	140 µg/L
Naftaleno	Solo subsuperficial	1.293,0 mg/kg	90mg/kg (industrial)*

Fonte: IMA-SC, 2018

O estudo de análise de risco para a saúde humana indicou risco aos receptores comerciais e os trabalhadores de obras civis (Tabela 12), para

as vias de exposição denominadas inalação de vapores em ambiente fechado (receptor comercial e trabalhador de obras), conforme Figuras 23 e 24, e contato dérmico com água subterrânea (trabalhador de obras/CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - Decisão de Diretoria nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007, a elaboração de planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas sob investigação). Não foram consideradas as vias de exposição associadas à ingestão de água subterrânea, uma vez que não há pontos de captação de água no entorno do posto. Considerando hipoteticamente a ingestão de água subterrânea, há risco para a saúde humana em todas as vias de exposição associadas.

Figura 23: Ilustração do cenário de exposição considerado de risco real “Inalação em Ambiente Fechados” de vapores provenientes de solo subsuperficial contaminado com naftaleno. No cenário em questão, a exposição está associada aos vapores que são gerados a partir da fase retida no solo subsuperficial que migram ao longo da zona não saturada até ambientes fechados (confinados), podendo ser inalados por receptores comerciais/industriais.



(Fonte: CETESB/2007/ANEXO VII a que se refere o artigo 1º, inciso VII, da Decisão de Diretoria nº 010/2006/C).

Figura 24: Ilustração do cenário de exposição considerado de risco real “Inalação em Ambiente Fechados” de vapores provenientes da água subterrânea contaminada com benzeno. No cenário em questão, a exposição está associada aos vapores que são gerados a partir dos compostos dissolvidos na água subterrânea que migram ao longo da zona não saturada até ambientes fechados (confinados), podendo ser inalados por receptores comerciais/industriais.



(Fonte: CETESB/2007/ANEXO VII a que se refere o artigo 1º, inciso VII, da Decisão de Diretoria n° 010/2006/C)

Tabela 12: Composto de risco à saúde humana, concentrações máximas aceitáveis (CMA) e concentrações máximas detectáveis (CMD) na área pela avaliação de risco.*Para o uso do empreendimento em questão, utilizou-se a classificação de área “industrial” do Anexo I da CONAMA 420/09, que mais se aproxima do cenário comercial.

Composto	Matriz contaminada	CMA	CMD	CONAMA 420/09
Benzeno	Água subterrânea	733 µg/L	5.941,0 µg/L	5 µg/L
Naftaleno	Solo subsuperficial	577mg/kg	1.293,0 mg/kg	90mg/kg (industrial)*

Fonte: IMA-SC, 2018

3.1.4. Plano de Intervenção e Concentrações Máximas Aceitáveis

Para iniciar o licenciamento ambiental da recuperação da área contaminada, o responsável legal apresentou ao IMA os documentos sobre a Investigação Ambiental Confirmatória, Investigação Ambiental Detalhada, Avaliação de Risco à Saúde Humana e o Plano de Intervenção. Este documento contém as técnicas de remediação escolhidas pela consultoria, o MPE (*multi phase extraction*) e o *pump &*

treat, com equipamentos (Sistema separador de água e óleo; Bombas pneumáticas submersíveis - *auto-pump*; Coluna de adsorção; Tubulação do sistema - linhas; Medidor de vazão; Compressor; Bombonas e contêineres para armazenamento de fase livre - produto oleoso; Medidor de nível d'água/Fase Livre) e cronogramas.

O sistema adotado era composto por duas unidades distintas e complementares, a unidade de extração e a unidade de tratamento. A unidade de extração, composta pelo painel controlador, bomba de vácuo, tanque de vácuo, rede hidráulica, conexões e válvulas, era responsável pela condução do efluente e vapores extraídos para o sistema de tratamento. A unidade de tratamento era composta pela caixa separadora, os filtros de carvão ativado e linha de descarte e era responsável pela separação de eventual fase livre da fase dissolvida, tratamento da fase dissolvida e gases para posterior descarte (Documento FATMA 00007091/2016 – 2º Relatório de remediação). Os poços PM-02, PM-05 e PM-12/C foram utilizados como poços de extração (referidos como PE-02, PE-05 e PE-C).

Com o licenciamento aprovado (LAP 7683 emitida em 28/10/2014), a consultoria iniciou a operação do sistema de remediação em fevereiro de 2015. O sistema operou por 12 meses, com 3 monitoramentos das águas subterrâneas, cujo último resultado (12/04/2016) apontou valores dos parâmetros benzeno (PM-08=28,8µg/L; PM-12/C=258,9µg/L e PE-05=294,0µg/L) e naftaleno (PM-08=2,09µg/L; PE-05=5,41µg/L) abaixo das concentrações máximas aceitáveis (CMA) definidas na avaliação de risco à saúde humana (Tabela 12), ou seja, atingiram as metas de remediação da área contaminada, pelos normas vigentes.

Os métodos analíticos utilizados para análise química foram os indicados no *Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater* _APHA/AWWA/WEF, e nas normativas USEPA 8260C, USEPA 8270D, USEPA 8015D – GC/MS, em laboratório contratado (ABNT NBR ISO/IEC 17.025) pela consultoria responsável pela investigação e recuperação da área.

3.2. METODOLOGIA DE TRABALHO EFETIVAMENTE UTILIZADA NA DISSERTAÇÃO

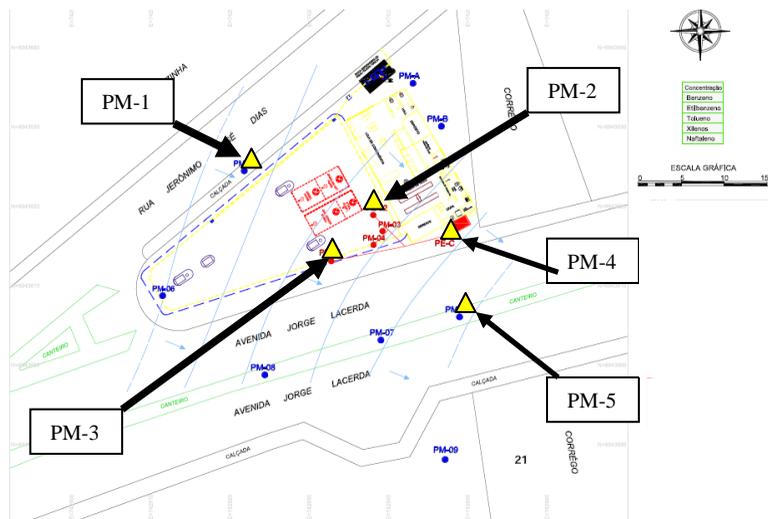
Como indicado anteriormente, os objetivos da dissertação foram coletar amostras de água subterrânea de pontos monitorados anteriormente, durante os processos de identificação da contaminação e processo de

remediação, determinado pelo IMA, e realizar as análises também indicadas nos objetivos específicos.

Neste sentido, para avaliar a toxicidade das amostras, foram selecionados duas espécies de organismos para testes de ecotoxicidade (*Daphnia magna* e *Danio rerio* – zebrafish-ZF), ocupando diferentes níveis tróficos, submetidas às amostras da água subterrânea contaminada.

Foram selecionados 5(cinco) poços de monitoramento para as campanhas de amostragens das águas subterrâneas. Esses poços foram escolhidos com base nos mapas das plumas de contaminantes em fase dissolvida e fase retida (BTEX, PAH e TPH), e a localização de seus centros de massas (*hot spot*), conforme as figuras do item anterior, Histórico da Contaminação. Foram definidos novos números para os poços de monitoramento (PM), diferentes daqueles utilizados pela consultoria. Assim, as amostras de água do lençol freático foram coletadas nos poços de monitoramento PM-01, PM-02, PM-03, PM-04 e PM-05, conforme Figura 25 (esses poços eram PM-01, PM-03, PM/E-05, PE-C e PM-D respectivamente). Foram utilizados amostradores descartáveis do tipo “bailer” para o esgotamento e para a amostragem, ou seja, dois “bailers” por poço de monitoramento.

Figura 25: Localização dos poços de monitoramento utilizados nas amostragens.



(Fonte: adaptado de IMA, 2018).

Figura 26: Material utilizado na campanha de amostragem “*bailers*” descartáveis, luvas, frascos esterilizados, conservantes químicos e caixas térmicas para acondicionamento e transportes das amostras.



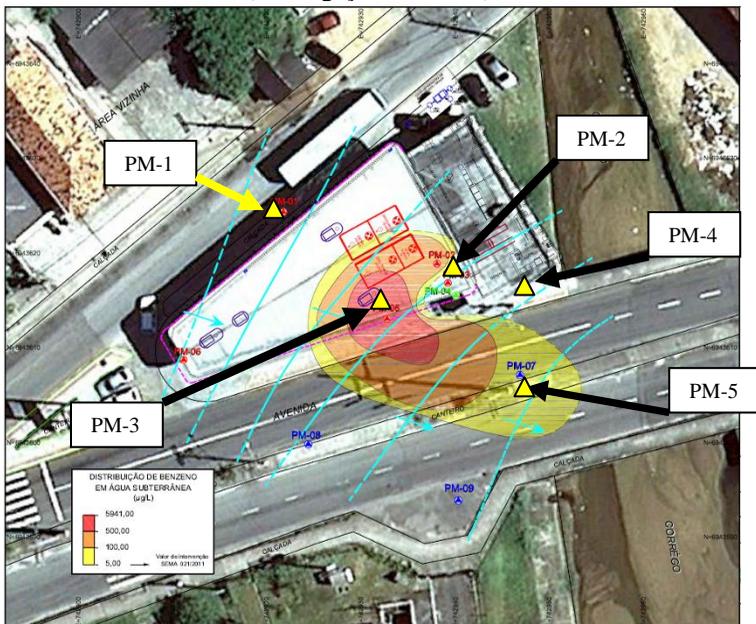
(Fonte: Autor, 2016).

A primeira campanha foi em 18 de maio de 2016 (será referenciado como Ano 1) e a segunda ocorreu em 18 de agosto de 2017 (será referenciado como Ano 2), contemplando os 5 poços escolhidos, totalizando 10 amostras analisadas.

As amostras foram acondicionadas em *vials* de 20mL contendo conservante ácido (HCl), e garrafas plásticas apropriadas (1,5L), após foram transportadas em caixas térmicas refrigeradas (Figura 26). Os métodos analíticos utilizados para análise química foram os indicados no *Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater*_APHA/AWWA/WEF, e nas normativas USEPA 8260C, USEPA 8270D, USEPA 8015D para o Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massa (GC/MS) e preparação das amostras com equipamento de *Head Space* dinâmico, do Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica (CCB). A avaliação de toxicidade também realizada neste Laboratório, com os organismos *Daphnia magna* (*reprodução*) e embriões de *Danio rerio*(desenvolvimento). Outras informações da coleta poderão ser conferidas nas Cadeias de Custódias nos APÊNDICES A e B.

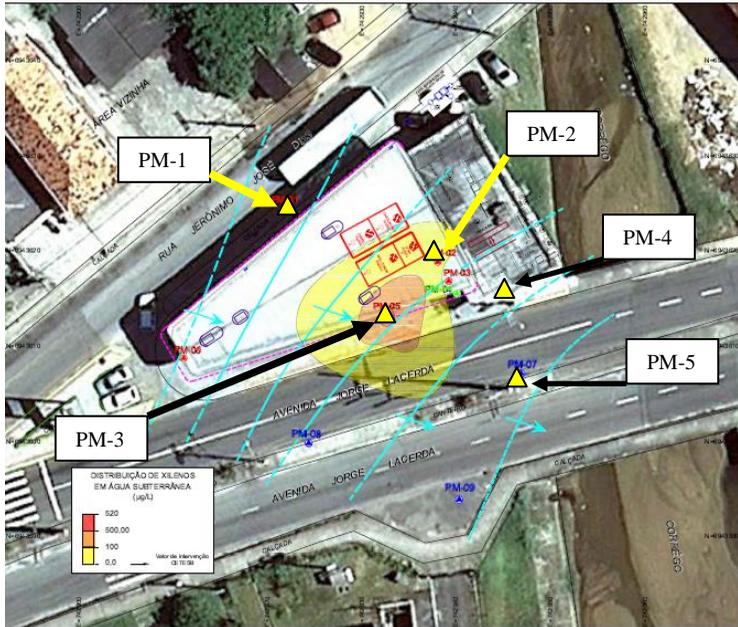
As Figuras 27 e 28 ilustram os centros de massas dos compostos benzeno e xilenos em fase dissolvida, definidas durante o período de investigação detalhada.

Figura 27: Centro de massa do composto benzeno em fase dissolvida (investigação detalhada).



Fonte: IMA, 2018.

Figura 28: Centro de massa do composto xileno em fase dissolvida (investigação detalhada).



Fonte: IMA, 2018.

Os valores das substâncias químicas de interesse (SQI) após a fase de remediação (abril/2016) estão na Tabela 13, todos os valores abaixo das concentrações máximas aceitáveis (CMA) definidas na avaliação de risco à saúde humana. Neste trabalho será feita a análise dos resultados dos testes ecotoxicológicos e químicos da água subterrânea com os resultados da Tabela 13. Para TPH Total, os valores apresentados referem-se à coleta do mês de janeiro de 2016. Este parâmetro não entrou na avaliação de risco à saúde humana.

Tabela 13: Concentração das substâncias químicas de interesse (SQI) na água subterrânea no mês de abril de 2016. Para TPH, as concentrações ($\mu\text{g/L}$) são referentes à janeiro de 2016.

Concentração ($\mu\text{g/L}$) das SQIs (abril/2016)			Padrões Legais Aplicáveis ($\mu\text{g/L}$)	
	PM-03	PM-4	CONAMA 420/09	Lista Holandesa (DRF)
Benzeno	294	258,9	5	
Etilbenzeno	27,1	77	300	
Tolueno	92,4	<0,9	700	
Xilenos	14,5	28,9	500	
Naftaleno	5,41	<0,05	140	
TPH total (jan/2016)	2.638,6	7.648,7	----	600

Fonte: adaptado de IMA, 2018.

3.2.2. Testes de toxicidade

A avaliação de toxicidade foi realizada no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica, com os organismos *Daphnia magna* (reprodução, teste de 21 dias) e embriões de *Danio rerio* (desenvolvimento). Outras informações da coleta poderão ser conferidas nas Cadeias de Custódias nos APÊNDICES A e B.

3.2.2.1 Manutenção dos peixes *Zebrafish* em laboratório (*Danio rerio*)

Adultos machos e fêmeas de *D. rerio* foram obtidos comercialmente de lojas especializadas em aquários/peixes localizada na cidade de Florianópolis/Santa Amaro da Imperatriz (SC), aclimatados no laboratório (Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica/CCB/UFSC) por 20 dias antes da realização dos bioensaios, conforme recomendado pela norma *Standard Methods*, APHA (1992).

Os peixes foram mantidos em aquários de 25L, sendo a proporção de 1g de organismo por litro de água, sob aeração constante e com filtros externos. A água foi trocada a cada dois dias, para manutenção e sempre que necessário, durante experimentos. Peixes machos foram mantidos separados das fêmeas.

A água de manutenção foi filtrada e decolorada, sendo o pH 7,0 a 7,6; dureza de 40 a 48mgCaCO₃/L. A temperatura da água foi mantida de 26 a 28°C. Os peixes foram submetidos a um fotoperíodo de 12/12h claro/escuro, com luminosidade difusa e foram alimentados 2 vezes ao dia, com ração comercial e alimentos vivos (microcrustáceos).

3.2.2.2 Produção de ovos/embriões.

Os ovos/embriões foram obtidos colocando-se 6 peixes adultos em tanques plásticos opacos de 3,5 L, a tarde antes do início de um experimento (Goolish et al. 1998). Uma razão sexual de 2:1 (fêmea para macho) foi usado. Telas plásticas (2 mm malha) foram colocados no fundo de cada tanque para capturar os ovos gerados e mantê-los longe dos adultos. Os peixes foram deixados sem perturbação durante a noite e pelas primeiras 3 h do período de luz, para permitir a desova; o começo do período de luz sinaliza ao *zebrafish* para começar a desova (Westerfield, 1995). Os ovos foram então removidos, enxaguados com água limpa e incubados em meio contendo o agente químico em teste, em placas de Petri de 100 mm x 15 mm, a 28° C, por 3 dias até a eclosão. Um total de 20 ovos foram utilizados por placa, em triplicata. A água de incubação foi substituída diariamente.

Durante o período de 3 dias, o desenvolvimento dos embriões foi monitorado com relação aos seus aspectos morfológicos e com relação a sua viabilidade. O desenvolvimento normal foi descrito por Kimmel e colaboradores (1995). A viabilidade foi determinada tendo-se os batimentos cardíacos dos embriões como referência.

3.2.2.3 Bioensaios com *Daphnia magna* Straus, 1820- Teste de toxicidade crônica com o agente tóxico

As gerações de microcrustáceos, *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustácea, Phylopoda), foram cultivadas no Laboratório de Avaliação Ecotoxicológica (CCB/UFSC). Foram montados bioensaios onde os microcrustáceos foram alimentados com as microalgas uma vez ao dia, mantidos a 23°C, fotoperíodo de 12/12 h.

Os bioensaios foram feitos tanto em meios normais/padrão de cultivo de *Daphnias* (grupo controle) como em meios contaminados (grupo teste). Na verdade, nesse último grupo, os meios foram preparados com as amostras de água coletadas nos poços, como descrito anteriormente, acrescidas com os nutrientes necessários para a manutenção da *Daphnias*. Ou seja, para testar a toxicidade das amostras, o meio de incubação dos microcrustáceos foram preparados usando-se o protocolo padrão de preparo do meio, e utilizando-se as amostras de água coletas nos poços em estudo. As *Daphnias* cresceram em meio ISO, descrito na norma ISO 6341 (ISO, 1996) e foram alimentadas com as algas. Todos os testes foram feitos em triplicata.

Para os testes de toxicidade crônica – teste de reprodução de 21 dias – foram utilizados neonatos (<16h de vida) obtidos a partir da quarta postura de uma única *Daphnia magna* (1 neonato/ béquer 50 ml), de acordo com OECD *guideline* 211 (OECD, 1998) e ABNT (2003b). Foram observadas a fecundidade, a longevidade e as variações morfológicas das *Daphnias*. As *Daphnias* foram contadas diariamente e com intervalos de dois dias era feita a troca do meio. A troca do meio se fez necessária porque observamos em estudos anteriores que os resultados não seguiam um padrão, se as trocas não forem realizadas. Isso se deve ao fato de que, à medida que se passavam os dias, os agentes químicos em teste poderiam estar se modificando.

3.2.2.3.1 Fecundidade

A fecundidade foi avaliada pela contagem dos neonatos gerados no período de 21 dias. Utilizou-se como parâmetro a média dos filhotes gerados por fêmea, considerando-se o número de posturas ao longo dos 21 dias de duração dos testes.

3.2.2.3.2 Alterações morfológicas

A ocorrência de alterações morfológicas nos organismos foi um parâmetro de caráter qualitativo, sendo este avaliado ao final dos 21 dias dos testes, por meio de visualizações ao microscópio óptico.

3.2.3 Análise estatística dos resultados obtidos nos testes de toxicidade

As análises estatísticas dos resultados obtidos para os testes de toxicidade foram feitas no *software Microsoft Office Excel* calculando-se a média do número de neonatos, seus respectivos desvios-padrão e também foi feito o Teste-t para comparação das médias obtidas em relação ao controle e resultados entre as mesmas.

3.2.4 Análises cromatográficas

3.2.4.1 Preparação das amostras e injeção

As amostras para análise cromatográfica foram as amostras coletadas diretamente dos poços de monitoramento em estudo, sem adição de qualquer conservante ou outro reagente. Foram acondicionadas em frascos de 25 mL, fechados com tampa com rosca e submetidos ao processo de injeção automatizado tipo *Head space*, usando um equipamento marca DANI.

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo marca DANI equipado com um espectrômetro de massa e

uma coluna capilar de 10m de comprimento, modelo DB5. As condições de análise foram: gás de arraste hélio, fluxo de 0,8 mL por minuto, injetor a 280 °C e detector a 250 °C. A programação de temperatura na coluna foi 50 °C por 1 minuto, uma rampa de temperatura de 50 °C a 280 °C, com taxa de 20 °C/minuto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

O Instituto do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (IMA-SC) não seguia uma legislação ou instrução normativa específica para o Estado, até agosto de 2018, quando foi publicada a Instrução Normativa IN-74. Portanto, todo o processo de identificação da contaminação, até a reabilitação da área do Posto G. SL. foi desenvolvido seguindo outros procedimentos, estes definidos pelas diretrizes da Resolução CONAMA 420/09, das normativas da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), normas técnicas brasileiras (ABNT) e americanas (ASTM) e Lista Holandesa (DRF 2000). Contudo, a IN-74 não contém valores de referência de qualidade do solo (VRQ) e valores de investigação (VI) das águas subterrâneas, como os Estados de São Paulo e Minas Gerais, por exemplo.

Em empreendimentos que operam ou armazenam produtos derivados de petróleo mais pesados, como óleos minerais lubrificantes, graxas, óleos combustíveis para veículos pesados ou embarcações, a única normativa utilizada para comparação é a Lista Holandesa (DRF), com os valores de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) que são 600µg/L para água subterrânea e 5.000µg/L para solo. Dentro deste parâmetro holandês, existem diferentes leituras que podem ser utilizadas, por exemplo, para estimar a idade da contaminação, mais recente ou mais antiga com métodos semi-empíricos (razão de isoprenóides), ou avaliando os valores de Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo (HRP) ou de Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), de quais prováveis derivados de petróleo (faixas de números equivalentes de carbono definidos basicamente pelo ponto de ebulição dos constituintes) na análise dos n-alcenos, concomitantemente com a leitura dos cromatogramas, além da provável relação do TPH com outras substâncias da lista de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (HAP) como o naftaleno, que pode ajudar a confirmar uma contaminação por óleo diesel.

Para casos em que os valores de investigação (VI) para águas subterrâneas são ultrapassados após as avaliações preliminar e confirmatória, é exigido o cumprimento das demais etapas do gerenciamento de áreas contaminadas. São exigidos os estudos como investigação detalhada e avaliação de risco à saúde humana, até chegar ao plano de intervenção, baseando-se nas normativas da CETESB (Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas) e da ABNT.

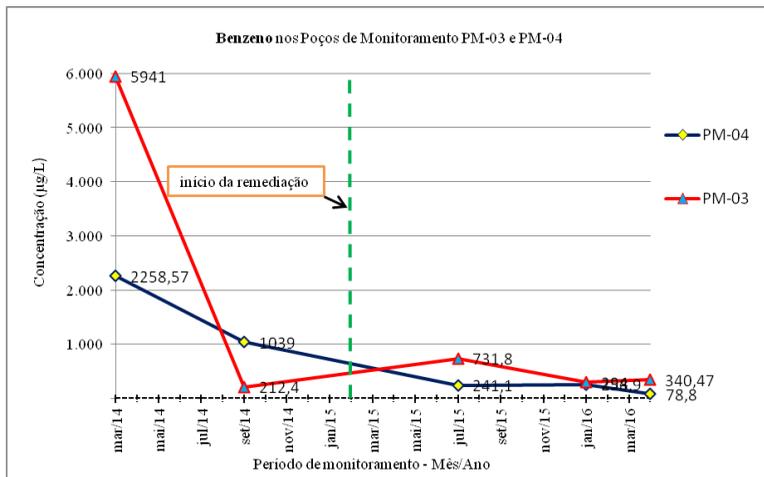
A avaliação do órgão ambiental é realizada em cima dos resultados apresentados pela consultoria, que utilizou o modelo (planilha CETESB ou RBCA) para quantificar o risco. Portanto, as CMAs definirão os valores a serem atingidos pela consultoria quando intervir para recuperar a área específica.

Entretanto, esta avaliação, como o nome já diz, é apenas para risco à saúde humana, para substâncias carcinogênicas e não carcinogênicas, não abordando os impactos aos sistemas naturais e suas espécies, ou o risco ecológico dos contaminantes.

Partiu-se da ideia ou suposição inicial que, após a remediação da área contaminada, atingindo os níveis alvos (SSTL - *specific site target level*) ou concentrações máximas aceitáveis (CMA) para os compostos químicos identificados, onde não haveria mais riscos à saúde humana, mas estaria acima dos valores de investigação (VI) da CONAMA 420, que ainda poderia significar riscos aos organismos vivos. Neste contexto, toda a estruturação da presente dissertação foi baseada na hipótese de que, mesmo após o processo de remediação, ainda, hipoteticamente, poderia existir uma potencial toxicidade nas águas subterrâneas, na área abrangida pelo Posto de Combustível em estudo.

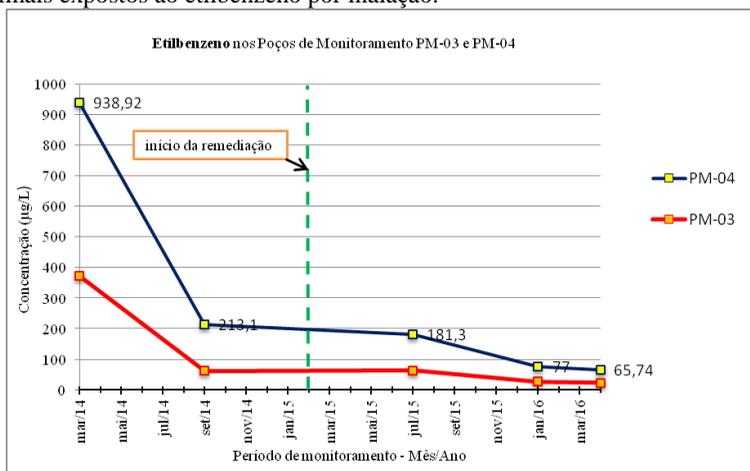
Os Gráficos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 apresentam as concentrações das substâncias químicas de interesse encontradas na água subterrânea, desde a época das máximas concentrações até o mês de abril de 2016. Estes resultados são de amostras de água coletadas pela consultoria e encaminhadas a laboratório contratado pelo empreendedor, acreditado para a norma ABNT NBR 17.025. Os Gráficos 6 e 7 incluem o período de monitoramento de 2016 e 2017.

Gráfico 1: Concentrações de benzeno durante a fase de monitoramento dos poços PM-3 e PM-04.



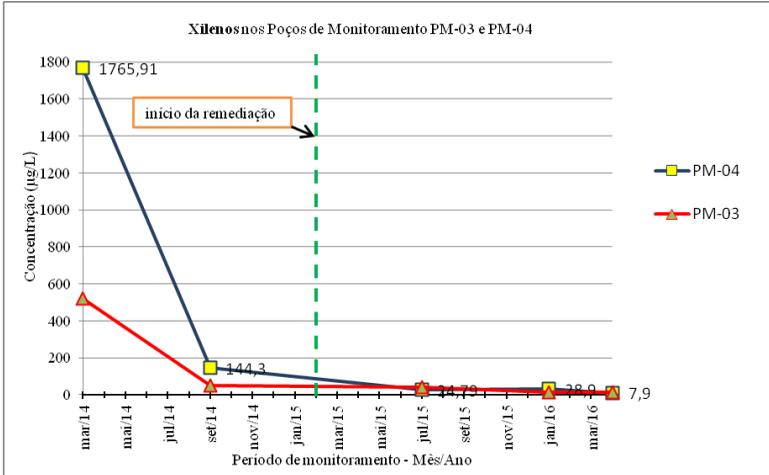
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 2: Concentrações de etilbenzeno nos poços PM-03 e PM-04. Estudos em animais, que analisaram efeitos reprodutivos e de desenvolvimento, relataram efeitos de desenvolvimento, como reabsorções fetais, atraso no desenvolvimento esquelético e aumento da incidência de costelas extras em animais expostos ao etilbenzeno por inalação.



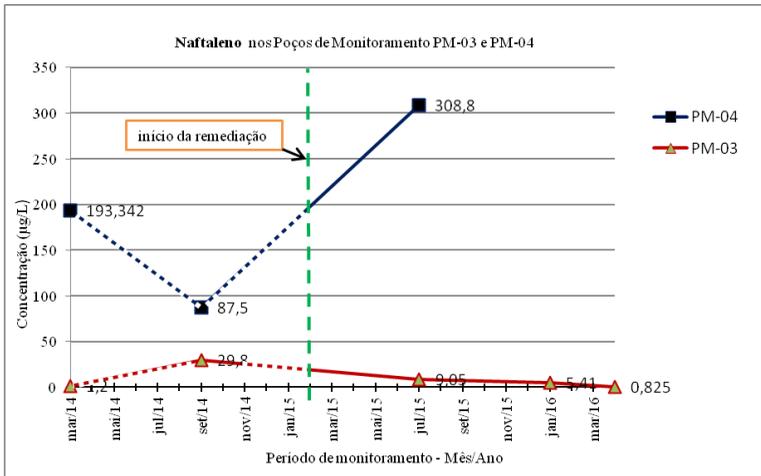
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 3:Concentrações de xilenos nos poços PM-03 e PM-04.



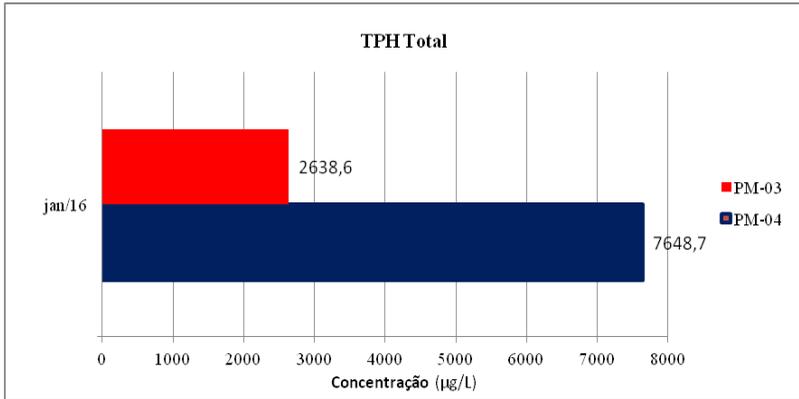
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 4:Concentrações de naftaleno nos poços PM-03 e PM-04.



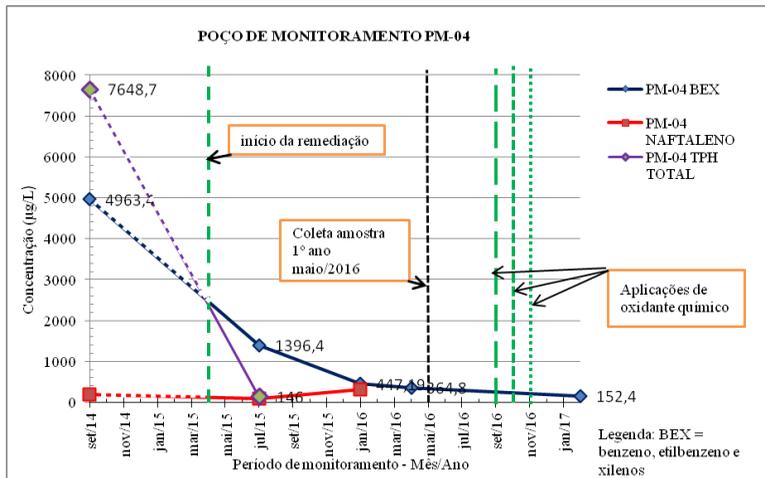
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 5:Concentrações de TPH Total nos poços PM-03 e PM-04 na coleta do mês de janeiro de 2016.



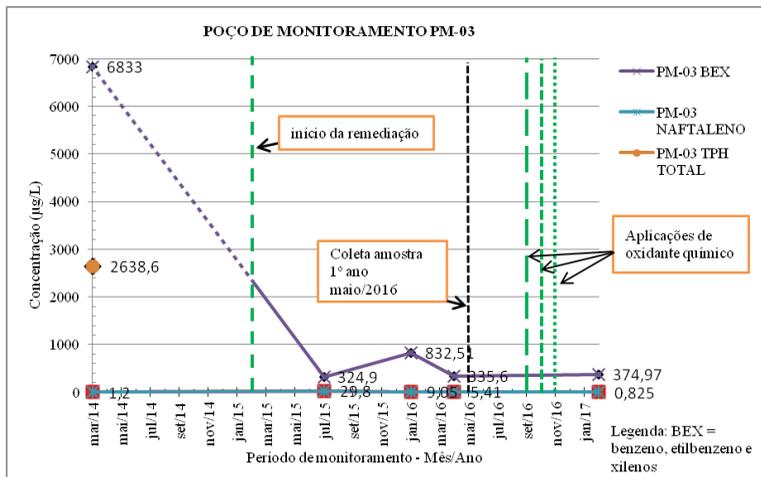
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 6:Concentrações de BEX(benzeno, etilbenzeno e xilenos), naftaleno e TPH Total no poço PM-04.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 7: Concentrações de BEX(benzeno, etilbenzeno e xilenos), naftaleno e TPH Total no poço PM-03.



Fonte: Elaborado pelo autor.

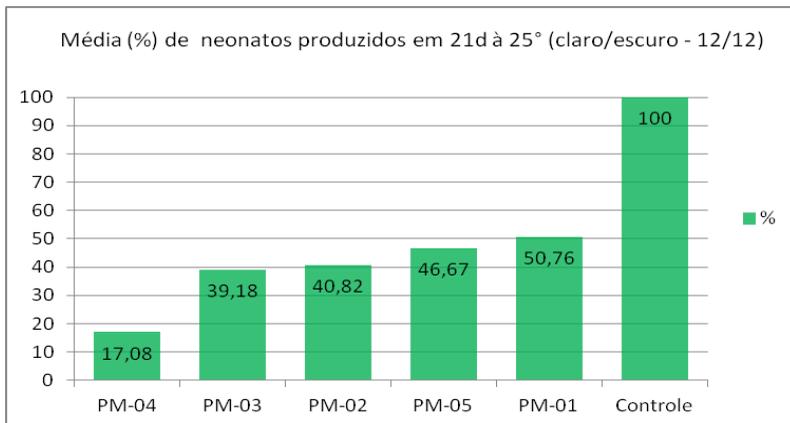
4.2. RESULTADOS DOS TESTES DE TOXICIDADE

Os resultados apresentados nos testes de toxicidade com os organismos *Danio rerio* e *Daphnia magna* demonstram que existem impactos a serem considerados, principalmente quando envolvem cenários ecológicos vulneráveis, como estuários e córregos que sofrem a influência direta das variações de maré que, por consequência, movem os contaminantes à estes compartimentos ambientais (Gráficos 8 à 11).

4.2.1 Testes com *Daphnia magna*

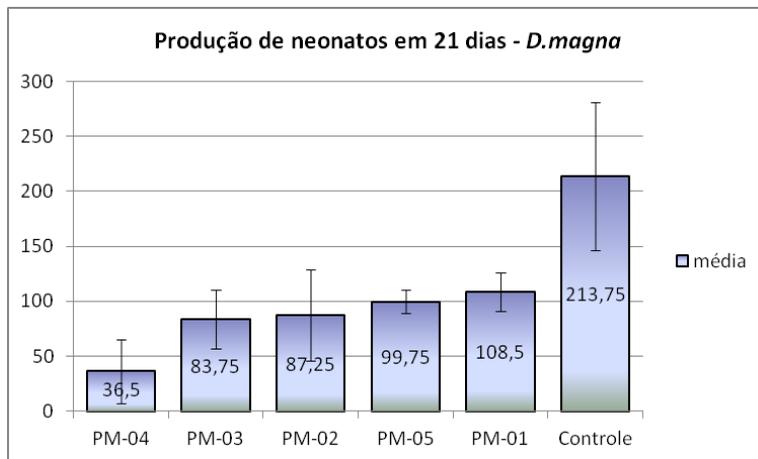
Para o teste de produção de neonatos em 21 dias, (Tabela 14), observou-se que a média percentual dos neonatos produzidos nas amostras contaminadas foi aproximadamente a metade ou menos

Gráfico 08: Média percentual de neonatos produzidos em 21 dias à 25°C, em período de claro e escuro(12/12).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 09: Média do número de neonatos produzidos em 21 dias à 25°C, em período de claro e escuro(12/12) e desvio padrão das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Poços que não tiveram contaminação no histórico de análises, como PM-01 e PM-05, mantiveram as médias de produção de neonatos próximas, com 108,5 e 99,75 respectivamente, porém bem abaixo do valor do controle (Gráfico 9).

Tabela 14: Produção de neonatos por amostras, em ordem crescente de produção. Os dados estatísticos sumarizados encontram-se no APÊNDICE C

Amostras	média	% de neonatos	Desvio padrão
PM-04	36,5	17,08	28,99
PM-03	83,75	39,18	26,51
PM-02	87,25	40,82	41,36
PM-05	99,75	46,67	10,96
PM-01	108,5	50,76	17,67
Controle	213,75	100	67,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 14, observa-se que o poço crítico foi o PM-04, que apresentou a menor média de neonatos produzidos durante os 21 dias, com 36,5 indivíduos e a menor média percentual, de 17,08%, quando comparado com o controle, confirmando-se como um dos poços mais contaminados, que afetou os organismos de maneira significativa. Lembrando que o PM-04 foi um dos poços que apresentaram as maiores concentrações de benzeno. Segundo VALENTE et al , 2017, o benzeno é considerado mutagênico em sistemas bacterianos e em sistemas testes de células de mamíferos “in vitro”. Entretanto, o benzeno é descrito como genotóxico quando avaliado em sistemas de células de mamíferos “in vivo” e há evidências que ele induz quebra nas fitas do DNA em linfócitos de humanos.

Por outro lado, isômeros de Xilenos apresentaram concentrações significativas, mas segundo WHO (1997) este tem uma toxicidade aguda moderada a baixa para organismos aquáticos. A variação entre cada isômero em relação à toxicidade aquática é pequena. O valor LC50 mais baixo, 1mg/L, é baseado em uma exposição de 24 horas com *Daphnia magna*. Esse valor é muito maior (perto de 10.000 vezes maior) do que as concentrações médias de fundo em águas superficiais, conforme relatado na OMS (0,1µg/L). Na revisão da OMS (1997), o valor LC50 mais baixo de 96 horas para qualquer espécie de peixe foi de 1,7mg/L, para o robalo riscado, uma espécie marinha e o menor valor de CL50 de 96 horas para uma espécie de água doce foi de 2,6mg/L para a truta-arco-íris. Estudos sobre organismos terrestres (por exemplo, codornas japonesas) não relataram toxicidade evidente em concentrações tão elevadas quanto 5000mg/kg e LC50 superiores a 20.000mg/kg. Informações limitadas estão disponíveis sobre a exposição crônica de organismos aquáticos e nenhum dos níveis de

efeito foi menor que o observado nos estudos agudos. O risco global para o meio aquático foi determinado como baixo, considerando a rápida volatilização e degradação dos xilenos e sua baixa ou moderada toxicidade para os organismos (OMS, 1997). (U.S.EPA,2005)

Neste trabalho, não é possível afirmar em qual nível o benzeno se sobressaiu aos xilenos para apresentar efeitos nos organismos testados, ou mesmo se houve potenciação dos efeitos com a atuação conjunta dos compostos químicos. Pelo disposto na literatura, pode-se supor que o benzeno tenha exercido maior influência nos resultados dos testes de toxicidade que os xilenos.

O segundo poço com a menor média de neonatos produzidos foi o PM-03, com 83,75, ou 39,18%, que ainda assim é mais que o dobro do PM-04 (Tabela 14).

Nota-se que todas as amostras tiveram diferenças consideráveis entre as duplicatas, influenciando o desvio padrão, afetando a análise sobre a existência de diferenças entre as médias (APÊNDICE C).

Para os organismos *Daphnia magna*, no teste realizado com as amostras em duplicata da primeira campanha (coleta: 18.05.2016), nota-se que a porcentagem de indivíduos machos variou de 8,7% até o máximo de 58,1% no PM-02 (Tabela 15). As *Daphnias* se reproduzem por partenogênese, na qual os indivíduos gerados são clones ou cópias das matrizes que o geraram, ou seja, são fêmeas. Em condições especiais, estressantes, a reprodução das *Daphnias* pode produzir machos. Portanto, a produção de machos pode ser usada como um biomarcador de estresse.

Tabela 15: Resultado da produção de *Daphnias magna* durante 21 dias. D.m.: *Daphnia magna*; m.: machos gerados durante o teste; m% percentagem de machos gerados.

Produção de machos em 21 dias (<i>D.magna</i>)			
Amostra coletada em 18.05.2016			
Amostras	D.m	m	%m
Controle 1	84	8	8,7
Controle 2	92	0	0,0
PM-1/1	55	18	24,7
PM-1/ 2	63	12	16,0
PM-2/1	18	25	58,1
PM-2/2	25	16	39,0
PM-3/1	41	18	30,5
PM-3/2	37	9	19,6
PM-4/1	31	24	43,6
PM-4/2	25	24	49,0
PM-5/1	40	0	0,0
PM-5/2	22	0	0,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

A água do poço de monitoramento PM-02 também apresentou o maior número absoluto de produção de machos de *Daphnia magna*, num total de 25 (PM-02/1), enquanto a amostra duplicata (PM-02/2) produziu 16 machos (Tabela 15). Correspondem a 58% e 39% (média de 44,5%) respectivamente de *Daphnia magna* machos do total de indivíduos utilizados no teste. Chama a atenção que este poço não apresentou qualquer concentração das SQIs durante todo o monitoramento, de 2014 até 2017. Entretanto, observando o mapa de localização dos poços, percebe-se que o PM-02 estava no limite das plumas de fase dissolvidas, na frente do setor de troca de óleo lubrificante e próximo da área dos antigos tanques subterrâneos que foram removidos.

O PM-02 apresenta a maior média percentual (48,6%) de indivíduos machos produzidos durante os testes, seguido do PM-04 (46,3%), conforme a Gráfico 11, apesar de não haver diferença estatística, auxilia a entender que a área está com contaminação de outros compostos que não foram detectados pelas análises de BTEX e PAH. Nesse caso, devido ao histórico de operação do setor de lubrificação, com uso de querosene para limpeza do piso, supõe-se que as análises das frações de

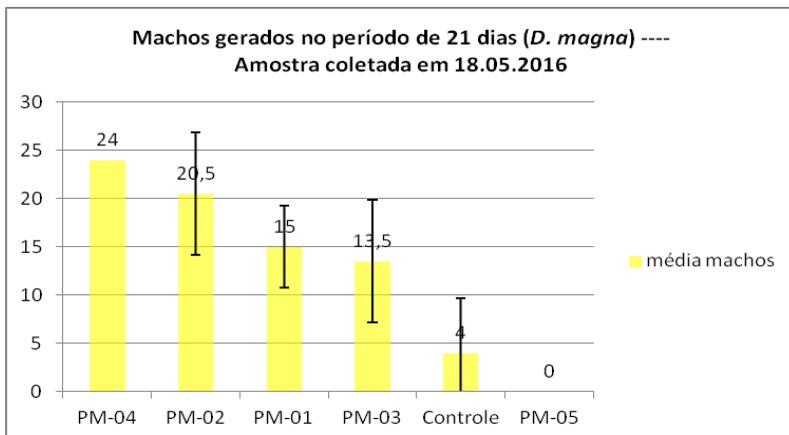
TPH caracterizariam a contaminação, o que não foi executado pela consultoria.

Tabela 16: Resultado do teste com *D. magna* durante 21 dias, com resultado da geração média de machos.

Amostras	Média fêmeas	SD	Média machos	SD
PM-04	28	4,24	24	0
PM-02	21,5	4,95	20,5	6,36
PM-01	59	5,66	15	4,24
PM-03	39	2,83	13,5	6,36
Controle	88	5,66	4	5,66
PM-05	31	12,73	0	0

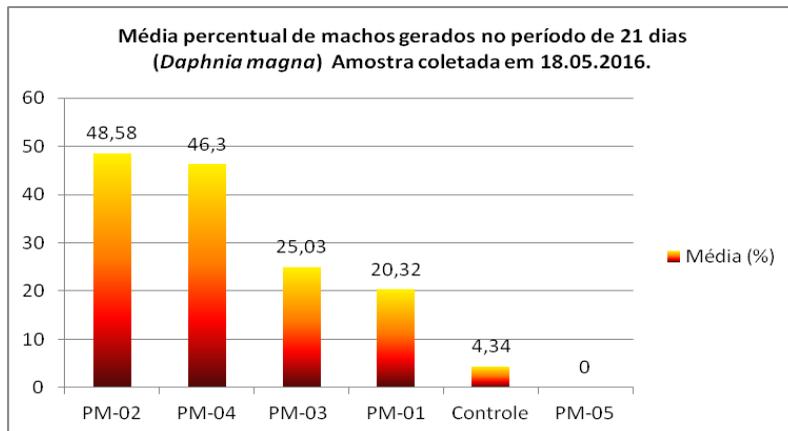
Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 10: Resultado do teste com *D. magna* durante 21 dias, com resultado da média de machos gerados durante todo o período.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 11: Resultado do teste com *D. magna* durante 21 dias, com resultado do percentual de machos gerados durante todo o período.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que o PM-05 não produziu nenhum macho de *Daphnia magna* (Gráficos 10 e 11), pois correspondia à água coletada no poço de monitoramento instalado no canteiro central da Avenida Jorge Lacerda (nomeado de PM-D). Na investigação detalhada, este poço serviu para compor a figura da pluma de fase dissolvida (Figura 27), sendo detectada contaminação por benzeno na amostra coletada em março de 2014 ($=77,0\mu\text{g/L}$), mas que a partir de julho de 2015 não foram detectadas concentrações desse contaminante (campanhas de abril/2016 e fevereiro/2017). Diferentemente do Controle, que produziu até 8 machos numa amostra com 84 indivíduos (Tabela 15).

Observa-se que os poços PM-03 e o PM-04 estavam no interior das plumas de benzeno e xilenos. O PM-03, este, inclusive, no *hot spot*, corroborando com efeitos estressantes observados nos organismos. Observa-se no Gráfico 10 que os poços PM-02 e PM-04 são significativamente diferentes da média da amostra Controle.

O PM-04, *a priori*, não deveria ser utilizado para monitoramento, pois a sua função era extração das fases dissolvida e gasosa do meio não saturado pelo sistema MPE (*multi phase extraction*). Devido às circunstâncias e peculiaridades da área contaminada, como limitações impostas pela edificação do posto, a calçada, a existência de via pública e o córrego próximo, podem ter afetada a forma de investigar e detalhar melhor a contaminação nesse ponto do PM-04 (PE-C), pois além de tudo, teve que ser prevista a instalação do MPE naquele ponto. Em

princípio, esse PM deveria apresentar sempre as maiores concentrações dos contaminantes, pois toda a fase dissolvida existente na área foi/será bombeada pelo sistema, descontaminando os demais PM, mas deixando um resquício de hidrocarbonetos derivados de petróleo nesse PM-4, também chamado de Fase Residual. A recomendação para sanar esse problema seria, na época da investigação e funcionamento do sistema de remediação, instalar um novo poço imediatamente à jusante desse PM-04, como forma de monitorar a descontaminação, sem interferências do sistema de tratamento.

4.2.2. Testes com embriões de *Danio rerio*

A Tabela 17 demonstra os resultados do teste com *Danio rerio* (*zebrafish*), no qual os embriões fecundados foram colocados em solução teste (amostras de água coletadas nos poços) e acompanhados no seu desenvolvimento durante 10 dias, considerando-se viáveis aqueles que apresentaram batimentos cardíacos, no período considerado.

Tabela 17: Desenvolvimento de embriões fecundados de *Zebrafish* (3h) colocados em soluções teste e acompanhados com relação ao seu desenvolvimento durante 10 dias. Foram considerados viáveis aqueles embriões que apresentaram batimento cardíaco, no período.

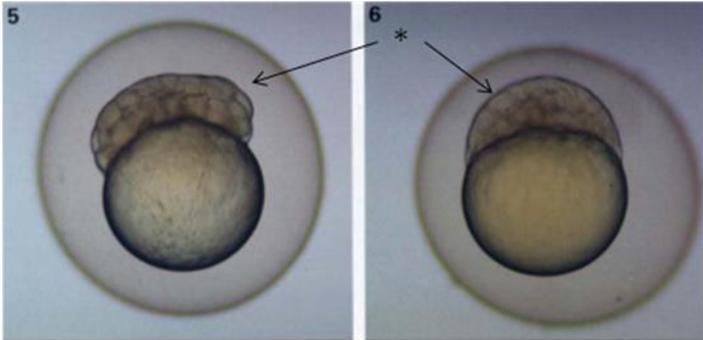
Amostras	n° alevinos (larvas)(a)	viabilidade %	Média de viabilidade %
Controle 1	20	100	100
Controle 2	20	100	
PM-1/1	19	95	90
PM-1/ 2	17	85	
PM-2/1	18	90	92,5
PM-2/2	19	95	
PM-3/1	19	95	97,5
PM-3/2	20	100	
PM-4/1	18	90	90
PM-4/2	18	90	
PM-5/1	16	80	77,5
PM-5/2	15	75	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao contrário do teste com microcrustáceo, observa-se que as menores médias percentuais de sobrevivência foram no poço PM-05 seguido do PM-04 e do PM-01, indicando a presença de poluentes nas amostras de água. No caso do PM-01, os resultados sugerem que uma fase residual de contaminantes do solo pode ter se deslocado para a fase dissolvida do meio, tornando a contaminar a água subterrânea. Embora as taxas de redução na viabilidade dos embriões no período de 10 dias não tenham sido bastante expressivas (em torno de 10%), o desenvolvimento embrionário apresentou diferenças significativas entre o grupo exposto às amostras de água em estudo e o grupo controle.

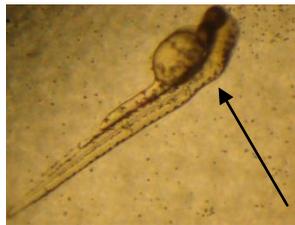
Os ovos que foram expostos a água (controles), apresentaram um desenvolvimento normal e completaram clivagem e blastulação em 6 horas, e gastrulação em 10 horas. Formação dos somites começou em 10 hpf e em 16 hpf os embriões tinham 14 somitos (Figura 29), vesículas ópticas e o início do descolamento da cauda da célula da gema foi claramente evidente. A eclosão das larvas começou no terceiro dia e completou-se no quarto dia (Figura 30). As larvas recém-nascidas apresentaram-se ativas, com relação à capacidade de deslocamento. Tinham uma estatura reta (coluna vertebral) com o coração fechado no pericárdio que estava localizado próximo à célula da gema sob a região cefálica (Figura 30). O batimento cardíaco era regular. As larvas possuíam um par de barbatanas peitorais (Figura 32b); elas responderam aos estímulos externos (tátil e som) e sobreviveram por 7 dias sem alimentação externa. Ao contrário do grupo controle, os embriões expostos às amostras PM-05, PM-04 e PM-01 apresentaram desenvolvimento irregular. Para essas amostras, 8 embriões em 20 do total (40%), apresentaram um crescimento retardado, não apresentando a cronologia descrita para o grupo controle (Figura 30), somado à evidente letargia, ou seja, não respondiam aos estímulos externos. Além do que, apresentaram deformações significativas tais como deformação da coluna vertebral e má formação das nadadeiras (Figuras 32), indicando que a verificação de batimento cardíaco não é suficiente. Esse tipo de deformação tem sido relatado para embriões expostos a agentes tóxicos (DAVID; PANCHARATNA, 2009).

Figura 29. Embriões do grupo controle em desenvolvimento, com a formação do somitos (*)



Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia

Figura 30. Larvas recém eclodidas, com a coluna vertebral posicionada de maneira correta, saco vitelínico também corretamente formado (*).



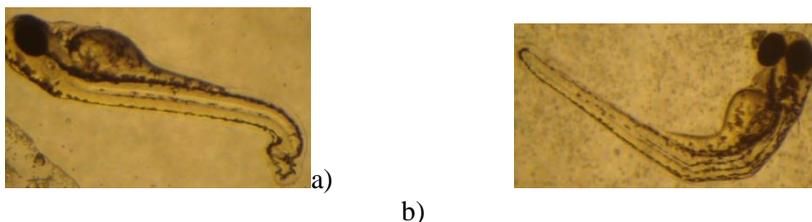
Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia

Figura 31 . Desenvolvimento alterado dos embriões. As larvas estão formadas, mas não ocorre a eclosão dos ovos, no período de 72 h.



Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia

Figura 32. Deformações observadas nas larvas geradas por embriões expostos a amostras de água de poços - PM-05, PM-04 e PM-01. Figura a, má formação da cauda. Figura b, deformação da coluna vertebral.



Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia

Os resultados da avaliação ecotoxicológica demonstraram, portanto, que houve influência da contaminação no desenvolvimento dos organismos. Não é possível especificar quais compostos químicos estão afetando o desenvolvimento dos microcrustáceos e dos peixes, demonstrando que os níveis (Concentrações Máximas Aceitáveis) das substâncias químicas de interesse definidas para o órgão ambiental não é suficiente para garantir a recuperação da área contaminada.

Talvez esses níveis de contaminantes pudessem ser comparados utilizando somente valores totais de contaminantes derivados de petróleo, como TPH, ou separando em faixas de equivalentes de carbono (EC), com frações alifáticas e aromáticas (TPH fracionado).

Dessa forma, além do teste ecotoxicológico em laboratório, poderia ser aplicado uma simulação comparativa com programas computacionais existentes como, por exemplo, o PETROTOX, que avalia qual a influência da concentração de cada faixa equivalente de carbono na toxicidade dos organismos teste (unidade de toxicidade). No presente estudo esse procedimento não foi realizado pela impossibilidade técnica.

4.3. RESULTADOS DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS NO LABORATÓRIO DE AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA (UFSC).

As análises cromatográficas realizadas demonstraram a presença de mais de 110 substâncias químicas, em cada uma das amostras analisadas. Uma boa parte das substâncias foi identificada e outra não. Os resultados simplificados ou resumidos são descritos nas Tabelas 18 e 19. Visando simplificar ou facilitar a organização dos dados e a sua discussão, limitamos os dados das Tabelas 18 e 19 para descrever a composição das amostras de água de poço em estudo, levando-se em consideração as substâncias químicas mais intensamente descritas na literatura, em estudos semelhantes.

Tabela 18 - Resultados da análise cromatográfica - 1ª coleta – Data: 18.05.2016
Concentrações em µg/L

Compostos/poços de monitoramento	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5
Benzeno	< 1	< 1	ND	5	8
tolueno	ND	ND	2	23	5
etilbenzeno	ND	ND	ND	5	4
Antraceno	ND	ND	ND	8	10
Benzo (a) pireno	ND	ND	ND	6	9
Dibenzo (a,h) antraceno	ND	ND	4	13	30
Indenol (1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	15	7
Naftaleno	ND	4	3	25	20
Derivados de naftaleno	5	3	8	75	68
PAH totais	10	3	5	80	60
Fenóis totais	ND	ND	2	19	32

Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia. Adaptação do Autor

Tabela 19 - Resultados da análise cromatográfica 2ª coleta – Data: 18.08.2017 -
Concentrações em µg/L

Compostos/poços de monitoramento	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5
benzeno	< 1	ND	ND	ND	8
tolueno	ND	ND	2	10	8
etilbenzeno	ND	ND	ND	ND	ND
Antraceno	ND	ND	ND	8	10
Benzo (a) pireno	ND	ND	3	9	8
Dibenzo (a,h) antraceno	ND	ND	5	13	30

Indenol (1,2,3-cd) pireno	ND	ND	ND	15	7
Naftaleno	ND	4	3	35	28
Derivados de naftaleno	5	3	8	96	88
PAH totais	10	3	5	93	65
Fenóis totais	ND	2	2	64	22

Fonte: Laboratório de Ecotoxicologia. Adaptação do Autor

Para essa segunda coleta (Data: 18.08.2017), algumas substâncias químicas aumentaram a concentração nas respectivas amostras. Aqui deve ser levado em consideração que a primeira coleta foi realizada em tempo mais próximo do processo de remediação, do que a segunda coleta. Assim sendo, os dados parecem indicar que as amostras de água subterrâneas podem apresentar uma evolução positiva (aumento de concentração) em relação à algumas substâncias, com o decorrer do tempo, após o período de remediação. Após algum tempo, é possível e provável que as substâncias químicas adsorvidas pelas partículas de solo foram sofrendo desorção e passando para a fase líquida. Isso explicaria o aumento de concentração após um certo período de tempo depois da remediação.

Da mesma forma ou pelo mesmo motivo, também foi observada uma discrepância entre os valores de concentração medidos no nosso laboratório e os respectivos valores medidos pela Consultoria, durante o processo de remediação. Assim por exemplo, os PAH em geral não se dissolvem facilmente na água. Alguns PAHs evaporam para a atmosfera das águas superficiais, mas a maioria se apegam a partículas sólidas e se instala no fundo de rios ou lagos. Nos solos, os PAHs são mais propensos a ficar aderidos firmemente em partículas. Certos PAHs nos solos também contaminam as águas subterrâneas (ATSDR, 1995).

Em resumo, os processos que ocorrem com as águas subterrâneas e as substâncias dissolvidas nas mesmas são bastante dinâmicos, inclusive pelo fato de que estas, as águas subterrâneas, estão se movendo em direção ao córrego, próximo ao posto de gasolina em estudo, como evidenciado anteriormente.

Ao contrário do teste com microcrustáceo, o *D. rerio* apresentou resultados que chamaram a atenção para os poços PM-05 e PM-01. O PM-05 por estar teoricamente com baixas concentrações de contaminantes, que serviu para delimitar as SQI na água subterrânea, mas que encontra-se no caminho preferencial de deslocamento da

pluma. O PM-01 por ter sofrido a influência da infiltração de efluentes a partir da canaleta danificada, contendo querosene e/ou óleo lubrificante usado ou contaminado. Lembrando que era comum a utilização desse solvente no setor de lubrificação veicular para limpeza do piso.

Não é possível especificar quais compostos químicos estão afetando o desenvolvimento dos microcrustáceos e dos peixes, o que talvez pudesse ser comparado utilizando somente valores totais de contaminantes derivados de petróleo, como TPH, ou separando esse em faixas de equivalentes de carbono (EC), com frações alifáticas e aromáticas (fracionado). Segundo a EPA, quando os “*endpoints*” não podem ser avaliados diretamente por causa de limitações técnicas ou outras, os profissionais de análises de risco contam com substitutos, denominados medidas de efeito, para a avaliação de “*endpoint*”. O uso de medidas de efeito em uma Avaliação de Risco Ecológico (ERA) requer uma extrapolação entre as respostas quantificadas e as esperadas da avaliação de “*endpoint*”. Esta extrapolação introduz incerteza adicional nos resultados da avaliação (U.S.EPA, 1998).

Os resultados expressos nas Tabelas 18 e 19 evidenciam que a amostra de água do poço PM-04 é realmente a que apresenta maior grau de contaminação. Esses resultados poderiam explicar o fato de que tal amostra foi a que induziu o maior percentual de redução no número de neonatos das *Daphnias*, conforme dados da Tabela 16, embora não seja possível indicar qual dos contaminantes é o responsável por esse efeito.

PACHECO e colaboradores (2001), que estudaram a enguia *Anguilla anguilla* L. como sentinela da contaminação de PAH presentes em produtos do petróleo, consideraram que as flutuações diárias nas condições ambientais estuarinas, tais como ressuspensão de sedimentos, alterando os níveis de contaminação da água e a dinâmica das marés, devem ser consideradas como importantes variáveis nos estudos de toxicidade por afetarem significativamente a resposta dos organismos aquáticos. (PACHECO, SANTOS, 2001). (PEDROZO et al, 2002)

Não foi possível comparar os efeitos observados nos organismos testes com concentrações das SQI em fase retida, seja de TPH ou naftaleno, detectados pela consultoria, pois essa não realizou o monitoramento posterior.

Também não foi possível estabelecer, por meio de análises químicas, as concentrações das SQI na água subterrânea das amostras utilizadas nos testes ecotoxicológicos. Essas análises poderiam ajudar a estabelecer

uma comparação mais consistente, do ponto de vista estatístico, e relacionar com os efeitos toxicológicos observados.

Não havia na área estudada resultados de testes ecotoxicológicos antes da contaminação, ou seja, o teste na água subterrânea com as características físico-químicas originais, o que seria fundamental para estabelecer uma relação de causa e efeito e um ponto em comum nos organismos testados.

5.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Analisando as Planilhas do ANEXO E – DADOS DE MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO, onde constam os resultados de todos os demais poços que não passaram pelo teste ecotoxicológico, percebe-se que o PM-08 (Figura 18) após o início das remediação apresentou concentrações acima do estabelecido pela Resolução CONAMA 420 para benzeno (julho 2015=215,9microgramas por litro; jan 2016=590,00 microgramas por litro; abril 2016=28,8 microgramas por litro; fevereiro de 2017=1,33 microgramas por litro), naftaleno (julho 2015=68,7microgramas por litro; janeiro 2016=142,2 microgramas por litro; abril de 2016= 2,09 microgramas por litro) e acima do estabelecido pela Lista Holandesa para TPH (jan2016=732,5 microgramas por litro), levantando a suspeita que houve um deslocamento da pluma de contaminação para a direção desse poço.

Sobre as etapas de investigação detalhada da contaminação e monitoramento da remediação, observa-se nas planilhas da consultoria que não houve análises de TPH Total ou TPH *fingerprint* nos anos de 2014 e 2015 (ANEXO E). São parâmetros fundamentais de análises num empreendimento cujo histórico de operação denunciou falhas, como uso de querosene para limpeza do piso do setor de lubrificação com canaletas mal instaladas ou em estado precário (vistoria/2012), coincidentes com os pontos de TPH detectados em fase retida no solo, na investigação confirmatória. Somente a partir de 2016 há acompanhamento da concentração de TPH Total, que revelaram concentrações consideráveis dos contaminantes nos poços PM-03 e PM-04. Portanto, a pluma de fase dissolvida de TPH não foi devidamente caracterizada e acompanhada sua evolução.

Outra questão é o número reduzido de amostras testadas, apenas 2 por poço de monitoramento em apenas dois momentos de coleta (2016 e 2017), totalizando 10 amostras. Isso pode produzir uma resposta menos precisa aos estressantes químicos, pois não é estatisticamente robusta para comprovar os efeitos observados nos organismos testes.

Outros pontos à destacarem no processo de recuperação da área contaminada foram a ausência de maior detalhamento e acompanhamento da contaminação pela consultoria, como:

- a determinação das massas dos contaminantes no meio dissolvido, com instalação de poços multiníveis;

- a conferência do histórico detalhado de operação com as possíveis causas das contaminações por TPH a montante das potenciais fontes de contaminação;

- a ausência do monitoramento das concentrações de TPH e naftaleno em fase retida ou residual (solo);

- a determinação dos níveis de TPH fracionado e a correlação com as falhas operacionais históricas do empreendimento (uso de querosene);

- ausência de dados físico-químicos do solo e/ou água subterrânea, como carbono orgânico total (COT), potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxidação-redução (Eh), oxigênio dissolvido (O.D), capacidade de troca de cátions (CTC), condutividade elétrica e/ou sais dissolvidos totais (SDT);

- dados de monitoramento insuficientes para testar estatisticamente a tendência de decaimento dos níveis dos contaminantes ou mesmo a sua manutenção abaixo das concentrações máximas aceitáveis;

- as alturas das colunas de água encontradas nos poços de monitoramento indicaram ser insuficientes, pois nas amostragens muitas vezes não havia volume para a coleta, mesmo antes da purga. O recomendado, nesse caso, seria o aprofundamento dos poços, deixando uma coluna de água de 2m, ao menos, conforme subitem 5.2.2 da Instrução Normativa IN-01/IMA;

Na parte dos testes ecotoxicológicos, destacam-se a necessidade de realizar testes com maiores números de amostras nos organismos, ao menos 30, com o mínimo de réplicas estatisticamente significativas.

Outra necessidade para os próximos estudos seria a análise da qualidade das águas superficiais diretamente afetadas, neste caso o córrego, para traçar comparativos de efeitos diretos e indiretos nos organismos expostos nesses meios.

Fundamental também é realizar o teste crônico com diferentes diluições das amostras, em que tenham sido previamente determinadas as concentrações das substâncias químicas de interesse (SQI). A partir daí seria possível se aproximar da definição de “*endpoint*” dos organismos

para as SQIs da área contaminada por hidrocarbonetos derivados de petróleo, formando uma base de dados útil para avaliações futuras. De acordo com a U.S.EPA, uma Avaliação de Risco Ecológico (ERA) pode envolver um ou mais estressores químicos, físicos ou biológicos. Para qualquer ERA específico, a avaliação de “*endpoints*” são identificados aqueles que são relevantes para os objetivos de gerenciamento e as decisões a serem informadas, refletem a ecologia do site e pertencem aos estressores que estão presentes ou esperados.

Em suma, quando a consultoria atingiu os objetivos do plano de intervenção na área contaminada, ou seja, deixou as concentrações das substâncias químicas de interesse abaixo das concentrações máximas aceitáveis (CMA) definidas com base no risco à saúde humana, não excluiu os prováveis riscos ecotoxicológicos, seja em rios ou estuários, cenários muito comuns na região estudada. Esses riscos, atualmente, não fazem parte das considerações e normativas dos órgãos ambientais (ex.:como seria o ERA – Avaliação de Risco Ecológico/ U.S.EPA, 1998) para licenciamento da atividade de postos de combustíveis e outras atividades semelhantes que lidam com hidrocarbonetos derivados de petróleo. De outra forma, as concentrações permitidas para esses contaminantes na área estudada poderia, com base em testes ecotoxicológicos, tornar a reabilitação da área mais exigente, trazendo uma segurança ecológica maior para aquelas áreas adjacentes diretamente afetadas.

5. CONCLUSÕES:

Em face dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser retiradas em relação à avaliação ecotoxicológica:

- 1) Os resultados da avaliação ecotoxicológica demonstraram que houve influência da contaminação no desenvolvimento dos organismos. Não é possível especificar quais compostos químicos estão afetando o desenvolvimento dos microcrustáceos e dos peixes, demonstrando que os níveis (Concentrações Máximas Aceitáveis) das substâncias químicas de interesse definidas para o órgão ambiental não é suficiente para garantir a recuperação da área contaminada.
- 2) Os organismos *Daphnia magna* e *Danio rerio* demonstraram-se adequados à aplicação do teste em áreas contaminadas por derivados de petróleo, com respostas aos estressantes químicos do meio (água), coincidentes com os pontos de maiores contaminações (*hotspot*). A *D. magna* se mostrou mais sensível às variações de concentração das amostras;
- 3) O Teste de produção de machos de *D.magna* ajudou a confirmar suspeita de contaminação por outros poluentes (ex.: querosene) na área do posto, não esclarecidos pela consultoria ambiental, indicada com o aumento no número de machos produzidos no PM-02 que ficava a frente do setor de troca de óleo lubrificante. Ressalta-se que durante todo o monitoramento (2014 à 2017) não houve a detecção de concentrações das SQI. As amostras dos poços PM-02 e PM-04 são significativamente diferentes da média da amostra Controle, ou seja, comprovou-se estatisticamente que os organismos dessas amostras sofreram estresse maior que os mergulhados no controle;
- 4) O Teste com neonatos de *D.magna*, o PM-04 apresentou as menores médias do grupo de amostras, confirmando os resultados observados no teste anterior quanto aos efeitos estressantes. Esse poço tinha histórico de contaminação relevante e foi utilizado na remediação como passagem da linha de sucção dos demais poços, ou seja, manteve durante todo o período as maiores concentrações de contaminantes. Como se observa no Gráfico 5 , a concentração de TPH estava alta até janeiro de 2016.

RECOMENDAÇÕES

- 1) Recomenda-se a utilização do sistema de baixa vazão (ABNT NBR 15.847:2010) para coleta de amostras dos poços de monitoramento, evitando a perda dos compostos orgânicos voláteis (COV), para que represente de maneira mais precisa as concentrações dos contaminantes, além da possibilidade de relacionar os efeitos observados nos organismos com a variação de outros parâmetros físico-químicos do meio (pH, condutividade elétrica, potencial de oxi-redução, turbidez e oxigênio dissolvido);
- 2) Recomenda-se utilizar poços de monitoramento instalados conforme as normas técnicas vigentes, observando em especial o subitem 5.2.2 da Instrução Normativa IN-01/IMASC, que diz “*Os poços de monitoramento devem ser instalados, sempre que possível, com uma seção filtrante de 3 (três) metros de profundidade, deixando uma coluna d’água de 2 (dois) metros no seu interior*”.
- 3) São necessários mais estudos de áreas contaminadas com as características semelhantes do caso estudado, para se criarem normativas ou instruções técnicas nos órgãos ambientais que possibilitem a recuperação ambiental.
- 4) Este estudo demonstrou que a aplicação de teste ecotoxicológicos fornecem informações que não podem ser obtidas em análises químicas, em especial naquelas amostras que as concentrações das SQI foram inferiores aos padrões legais aplicáveis.
- 5) Assim, os resultados reforçam o já dito pela U.S.EPA (1998) que, para qualquer Avaliação de Risco Ecológico (ERA) específico, a avaliação de “*endpoints*” são identificados aqueles que são relevantes para os objetivos de gerenciamento, e as decisões a serem informadas refletem a ecologia do site e pertencem aos estressores que estão presentes ou esperados.
- 6) Para maior confiabilidade nos resultados das análises e comparações dos efeitos, a determinação das concentrações químicas das substâncias de interesse deveriam seguir o recomendado pelas normas internacionais de preservação e

análises, em laboratório devidamente credenciado por instituição de normalização e metrologia.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP –Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> . (ANP, 2017). Acessado em 16.10.2017.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Xylenes** (Available on-line as <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.html>, which is also available in an adobe acrobat file as <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.html>). 1995.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological Profile For Benzene** - U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR - August 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Ethylbenzene** (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1999.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons** - U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR - August 1995.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Naphthalene** (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1995.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological Profile for Toluene**. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 2000.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological Profile for Xylenes (Update)**. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1995.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological Profile For Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)** - U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR - September 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) (1992). **Standard Methods for Examination of Water and Waste 18th ed.** American Public Health Association, Washington D.C

AMOOORE, J. E., HAUTALA, E. **Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution.** *Journal of Applied Toxicology* 3: 272-290, 1983.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**, 2ºed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BARROS, Débora de. **Avaliação da ecotoxicidade de solos contaminados por hidrocarbonetos.** Rio de Janeiro: UFRJ/EQ. 2007. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

BENZENO. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre.[S.l], 2018. Disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Benzeno>. Acessado em 19.05.2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **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.** Publicada no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **Resolução nº 273, de 29 de novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição.** Publicada no DOU no 5, de 8 de janeiro de 2001, Seção 1, páginas 20-23.

COMPAINHA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB/GTZ - **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas** – Projeto CETESB/GTZ - 1999.

COMPAINHA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. ANEXO VII (a que se refere o artigo 1º, inciso VII, da Decisão de Diretoria n° 010/2006/C) **Ações Corretivas Baseadas Em Risco (ACBR) Aplicadas A Áreas Contaminadas Com Hidrocarbonetos Derivados De Petróleo E Outros Combustíveis Líquidos** – Procedimentos, 2006.

COMPANHIA AMBIENTAL DE SÃO PAULO – CETESB – **Ficha de Informação Toxicológica – Etanol**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Atualizado em abril de 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/informacoes-toxicologicas/>. Acessado em 22.05.2018.

COMPAINHA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB – **Ficha de Informação Toxicológica: Diesel**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Atualizada em julho de 2012. Disponível em : <http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/informacoes-toxicologicas/> Acessado em: 22.05.2018.

COMPAINHA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB – **Ficha de Informação Toxicológica: Benzeno**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Atualizada em março de 2017. Disponível em <https://www.cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Benzeno.pdf>.. Acessado em: 22.05.2018.

COMPAINHA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB – **Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avaliacao/>. Acessado em 22.5.2018.

DAVID, Anuradha; PANCHARATNA, Katti. 2009. **Developmental anomalies induced by a non-selective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (Danio rerio)**. Environmental Toxicology and Pharmacology 27 (2009) 390-395. Science Direct. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/etap.

DORN, Philip B.; VIPOND, Tim E.; Joseph P. Salanitro & Halina L. Wisniewski, “**Assessment oh the acute toxicity of crude oils in soils**

using earthworms, microtox, and plants” *Chemosphere*, vol 37 nº37 pp. 845-860. 1998

FINOTTI, Alexandra R., Nelson O. Luna Caicedo; Maria Tereza Raya Rodrigues. **Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. Revista Brasileira de Recursos Hídricos.** Volume 6. N.2Abr/Jun 2001, 29-46.

HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK (HSDB). 2005. Xylene. (Available on-line as <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?/temp/-dfOZsb:1>)

ÍNDIO, Nilo, do Brasil. **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente/**André Domingues Quelhas...[et al]; organizadores Nilo Índio do Brasil, Maria Adelina Santos Araújo e Elisabeth Cristina Molina de Sousa. – 2.ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2014.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SANTA CATARINA (IMA/SC) –**Processos administrativos de licenciamento ambiental PAB/00053/CRF e REC/10849/CRF** – Marcos Antônio Depetris Barbosa. Relatório Técnico da Implantação de Poços de Monitoramento – Curitiba, 10 de fevereiro de 2013.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SANTA CATARINA (IMA/SC) – Consulta ao Sistema de Informações Ambientais (SINFAT) em julho de 2017. IMA-SC, 2017.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SANTA CATARINA (IMA/SC) – **Instrução Normativa IN-74/IMA/SC** – Recuperação de Áreas Contaminadas, 2018.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas** / organizadores: Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengúá Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano . -- 1. ed. rev.. -- São Paulo : BNDES, 2014. -- (Publicação IPT ; 4374).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Panorama do Setor de Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Brasil** (Panorama GAC)/Organizadores Cláudia Echevengúá Teixeira, Flávia Gutierrez Motta, Sandra Lúcia de Moraes -

- São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : 2016. (IPT Publicação 3024).

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

KÖRDEL, W. & HUND-RINKE, K., “Ecotoxicological Assesment of Soils- Bioavailability from an Ecotoxicological Point of View”. In: STEGMANN, R., BRUNNER, G., CALMANO, W., MATZ, G. (Eds.), *Treatment of Contaminated Soil*, chapter 12, Berlin, Germany, Springer, 2001.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (NTP). **Toxicology and Carcinogenesis Studies of Ethylbenzene** (CAS No. 100-41-4) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Inhalation Studies). TR No. 466. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, Bethesda, MD. 1999.

PEDROZO, Maria de Fátima Menezes. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo** / Maria de Fátima Menezes Pedrozo[et al.]. – Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p.; (Cadernos de referência ambiental ; v. 12)

PINEDO, J.; IBÁÑEZ, R.; IRABIEN, Á. **A comparison of models for assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils**. journal homepage: www.elsevier.com/locate/envsoft. ELSEVIER: *Environmental Modelling & Software* 55 (2014) 61 e 69.

PETROBRAS, 2018. <https://gasolina.hotsitespetrobras.com.br/10-respostas-para-suas-duvidas/#3>, acessado em 07.03.2018.

REIS, J.L.R. **Estudo dos efluentes da indústria de borracha sintética com objetivo de avaliação de toxicidade**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003. 383p. Tese. (Doutorado em tecnologia ambiental).

SANTA CATARINA. Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA). Resolução nº98/2017. Aprova, nos termos do inciso XIII, do art. 12, da Lei nº 14.675, de 13 de abril de 2009, a listagem das atividades sujeitas ao licenciamento ambiental, define os estudos ambientais necessários e estabelece outras providências. Florianópolis,

quinta-feira, 06 de julho de 2017. Diário Oficial do Estado de Santa Catarina, DOE-SC N° 20.568.

SCHAMBECK, Cassio Moraes – **Cinética de Biodegradação de Múltiplos Substratos em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamentos de Misturas de Gasolina com Etanol** – Dissertação – Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina; 2012.

SILVEIRA, Themis Reverbel. Shneider, Ana Claudia. Hammes, Thais Ortiz. Ciência e Cultura; On-line version ISSN 2317-6660; Cienc. Cult. vol.64 no.2 São Paulo Apr./June 2012; **Zebrafish: modelo consagrado para estudos de doenças humanas**. 2012.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, (UNICA), 2007. Acessado em 16.10.2017 no endereço <http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem>

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Xylene - Special Review and Registration**. Division Office of Pesticide Programs U.S. Environmental Protection Agency. 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS) on Toluene**. National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development, Washington, DC. 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Evaluating Ecological Risk To Invertebrate Receptors From PAHs In Sediments At Hazardous Waste Sites** – Burgess, R.M. et al 2009. U.S. Environmental Protection Agency, Ecological Risk Assessment Support Center, Cincinnati, OH. EPA/600/R-06/162.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Advanced Screening-Level Ecological Risk Assessment (SLERA) for Aquatic Habitats within the Tri-State Mining District, Oklahoma, Kansas, and Missouri**. 2009. Acessado em 05/10/2017. Disponível em: https://www.fws.gov/southwest/es/oklahoma/Documents/Contaminants/01_Advanced_SLERA_TSMD_V3_May_2010_Draft_Final_Technical_Report.pdf

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecosystem Services as Assessment Endpoints in Ecological Risk Assessment** –

Technical Background Paper - Risk Assessment Forum - U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC. 2016.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ethylbenzene**. 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/ethylbenzene.pdf>. acessado em 15.03.2018.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Xylene**: Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/xylene.pdf>. Acessado em 15.03.2018.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. **Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database)**. National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS) on Ethylbenzene**. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. DHHS. **Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database)**. National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993. (xylene)

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS) on Xylenes**. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health Effects Assessment Summary Tables**. FY 1997 Update. Office of Research and Development, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. EPA/540/R- 97-036. 1997.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS): Xylenes**. Full IRIS Summary (available online as <http://www.epa.gov/iris/subst/0270.html>). With another fuller, 133 page, acrobat file. Toxicological Review also available, as follows: Toxicological Review also available, as follows: Toxicological Review of Xylenes (CAS No. 1330-20-7) In Support of Summary Information

on the Integrated Risk Information System (IRIS): January 2003 (available on-line as <http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/0270-tr.pdf>).

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health and Environmental Effects Profile for Naphthalene**. EPA/600/x-86/241. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1986.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. **Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)**, (online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health Effects Assessment for Naphthalene**. EPA/540/1-86/014. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1986.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS) on Naphthalene**. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological Review of Naphthalene (CAS No. 91-20-3) in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)**. National Center for Environmental Assessment, Cincinnati, OH. 1998.

VALENTE, D. **Utilização de biomarcadores de genotoxicidade e expressão gênica na avaliação de trabalhadores de postos de combustíveis expostos a vapores de gasolina**. Revista Brasileira de Saúde Ocupacional. 2017. ISSN:2317-6369, <HTTP://dx.di.org/10.159/2317-6369000124415>.

YERUSHALMI, Laleh, et al. 2003 **Enhanced Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Soil**. Bioremediation Journal 7 (1): 37-51(2003).

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Xylenes**. Environmental Health Criteria 190. Geneva, 1997. Disponível em <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc190.htm>

APÊNDICE – A : CADEIA DE CUSTÓDIA - 2016

Data: 18/05/2016

Período: manhã (entre 9h30 e 11h30).

Local: Posto Galo Ltda. (Saco dos Limões).

Meio: Água.

Local de coleta das amostras: Poços de monitoramento (PM): PM-01; PM-03; PE-05; PE-C e PM-D.

Quantidade: 5(cinco) amostras. Na verdade são 10 amostras, 2 para cada poço, uma em frasco *vial* 50mL (BTEX) e outra em garrafa PET de 1,5L(PAH, TPH, testes toxicológicos, fenóis totais).

Método de amostragem: Purga do poço (3x) e coleta de água com *bailer* descartável.

Armazenagem: *vial* com preservante (H₂SO₄) e garrafas de água mineral de 1,5L (comprada no mercado) esvaziadas no momento da coleta.

Transporte: caixa de isopor com gelo.

Laboratório: Avaliação Ecotoxicológica da UFSC/CCB.

Parâmetros: BTEX, PAH, TPH, fenóis totais e testes toxicológicos.

Coletores: Engenheiros químicos Miguel e Douglas.

APÊNDICE – B: CADEIA DE CUSTÓDIA - 2017

Data: 18/08/2017

Período: manhã (entre 10h e 12h).

Local: Posto Galo Ltda. (Saco dos Limões).

Meio: Água.

Local de coleta das amostras: Poços de monitoramento/extração (PM/PE): PM-01(montante); PM-03; PE-05; PE-C; PM-D, de acordo com o Mapa de Resultados Analíticos em Água elaborado pela WAB Biotecnologia.

Materiais: *bailer* descartável, *vials* de 20ml contendo 30microlitros de HCl à 6N; garrafas PET de água mineral de 1,5L, luvas descartáveis, linha de nylon, caixa de isopor, gelo.

Quantidade de amostras: 03(três) amostras para cada PM/PE. Duas para BTEX, acondicionadas nos *vials* de 20mL(HCl) e uma amostra de 1,5L acondicionada na garrafa PET.

Procedimentos para a coleta das amostras:

Primeiramente foram purgados ao menos 3x os PM/PE utilizando os *bailers* descartáveis. Para cada poço foi utilizado um único *bailer* que foi descartado após o esgotamento. Posteriormente, esperou-se em torno de 50min ou mais para coletar as amostras. Novamente, para cada poço foi utilizado um novo *bailer*. Total de 10 *bailers* utilizados no procedimento de amostragem.

Registro do procedimento de purga dos PM/PE		
	Esgotamento/purga	Observações durante a coleta
Poço	Hora	
PM-01	10h07	
PM-03	10h17	
PE-05	10h23	Odor de combustível/iridescência
PE-C	10h28	Odor de combustível/dificuldade de esgotar; pouca água
PM-D	10h35	

Tabela 20: Registro do procedimento de purga dos poços de monitoramento em 18.08.2017.

Registro da coleta das amostras dos PM/PE		
	coleta	Observações durante a coleta
Poço	Hora	

PM-01	10h56	
PM-03	11h20	
PE-05	11h08	
PE-C	11h28	dificuldade de coletar; pouca água; a segunda coleta para a garrafa PET a água veio turva/preta.
PM-D	11h39	

Tabela 21: Registro do procedimento de coleta dos poços de monitoramento em 18.08.2017.

Método de coleta: *bailer* descartável

Meio de acondicionamento e transporte: garrafas PET de 1,5L de água mineral e 2 Vials de 20mL para cada PM/PE, todos devidamente identificados.

Transporte e acondicionamento: caixa de isopor com gelo, levados ao local da análise (LAB/UFSC) para serem analisadas no mesmo dia (análise química em GC/MS).

Laboratório: Avaliação Ecotoxicológica da UFSC/CCB.

Parâmetros prioritários de análises químicas: BTEX, PAH e TPH fingerprint

Parâmetros complementares de análises químicas: fenóis totais (métodos: 4 aminoantipirina e folin fenol), óleos e graxas, condutividade e pH.

Parâmetros de ensaio ecotoxicológico: toxicidade aguda e toxicidade crônica com *daphnia magna* e *Danio rerio*.

Coletor: Victor Speck.

APÊNDICE – C: DADOS ESTATÍSTICOS SUMARIZADOS

Tabela 22 - Testes de produção de neonatos em 21 dias, a 25°C em período de claro e escuro de 12/12h

	Controle	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05
N	2	2	2	2	2	2
Min	166	96	58	65	16	92
Max	261,5	121	116,5	102,5	57	107,5
Sum	427,5	217	174,5	167,5	73	199,5
Mean	213,75	108,5	87,25	83,75	36,5	99,75
Std. error	47,75	12,5	29,25	18,75	20,5	7,75
Variance	4560,125	312,5	1711,125	703,125	840,5	120,125
Stand. dev	67,5287	17,67767	41,36575	26,5165	28,99138	10,96016
Median	213,75	108,5	87,25	83,75	36,5	99,75
25 percentil	124,5	72	43,5	48,75	12	69
75 percentil	196,125	90,75	87,375	76,875	42,75	80,625
Skewness	0	0	0	0	0	0
Kurtosis	-2,75	-2,75	-2,75	-2,75	-2,75	-2,75
Geom. mean	208,3483	107,7775	82,20097	81,62414	30,19934	99,44848
Coeff. var	31,59237	16,29278	47,4106	31,6615	79,42843	10,98762

Tabela 23: Teste “t” entre Controle e PM-01

Given mean:	213,75
Sample mean:	108,5
95% conf. interval:	(-50,328 267,33)
Difference:	105,25
95% conf. interval:	(-53,578 264,08)
t :	-8,42
p (same mean):	0,075256
Means are not significantly different	

Tabela 24: Teste “t” entre Controle e PM-02

Given mean:	213,75
Sample mean:	87,25
95% conf. interval:	(-284,41 458,91)
Difference:	126,5
95% conf. interval:	(-245,16 498,16)
t :	-4,3248
p (same mean):	0,14466
Means are not significantly different	

Tabela 25: Teste “t” entre Controle e PM-03

Given mean:	213,75
Sample mean:	83,75
95% conf. interval:	(-154,49 321,99)
Difference:	130
95% conf. interval:	(-108,24 368,24)
t :	-6,9333
p (same mean):	0,091191
Means are not significantly different	

Tabela 26: Teste “t” entre Controle e PM-04

Given mean:	213,75
Sample mean:	36,5
95% conf. interval:	(-223,98 296,98)
Difference:	177,25
95% conf. interval:	(-83,227 437,73)
t :	-8,6463
p (same mean):	0,073303
Means are not significantly different	

Tabela 27: Teste “t” entre Controle e PM-05

Given mean:	213,75
Sample mean:	99,75
95% conf. interval:	(1,2769 198,22)
Difference:	114
95% conf. interval:	(15,527 212,47)
t :	-14,71
p (same mean):	0,043212
<i>Means are significantly different</i>	

APÊNDICE – D: DADOS ESTATÍSTICOS SUMARIZADOS

	Control	Lower	Upper	PM-01	Lower	Upper	PM-02	Lower	Upper	PM-03	Lower	Upper	PM-04	Lower	Upper	PM-05	Lower	Upper
	e	conf.	conf.		conf.	conf.		conf.	conf.		conf.	conf.		conf.	conf.		conf.	conf.
N	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Min	0			12			16			9			24			0		
Max	92			63			25			41			31			40		
Sum	184	16	352	148	60	236	84	68	100	105	54	156	104	91	112	62	0	124
Mean	46	4	88	37	15	59	21	17	25	26,25	13,5	39	26	22,75	28	15,5	0	31
Std. error	24,3	23,2	34,3	12,8	10,68878	18,13	2,34	2,061553	3,316625	7,630804	6,386835	10,74515	1,683251	1,258306	2,380476	9,673848	7,33712	13,68089
Variance	2373,3	2154,6	4730,6	662	457	1315	22	17	44	232,9167	163,1667	461,8333	11,33333	6,333333	22,66667	374,3333	215,3333	748,6667
Stand. dev	48,7	46,5	93,4	25,7	22,01386	48,4	4,69	4,184679	9,380832	15,26161	13,1259	28,52322	3,366502	2,691551	6,733003	19,3477	15,60138	38,69539
Median	46	0	92	36,5	10	61	21,5	18	27	27,5	14	46	24,5	18	25	11	-18	22
25 prntil	2	-80	4	13,5	-28	15	16,5	8	17	11,25	-14,5	13,5	24	22,25	24	0	-22	0
75 prntil	90	88	172	61	59	104	25	25	32	40	39	62	29,5	28	35	35,5	31	71
Skewness	9,11E-17	-2	2	0,03	-1,927669	2,07	-0,15	-2,31011	1,68989	-0,2331432	-2,466286	1,533714	1,887105	1,774209	5,774209	0,6934082	-0,6131837	3,386816
Kurtosis	-5,71	-15,4	-5,46	-5,26	-14,52671	-4,52	-5,1	-14,22314	-4,22314	-4,046016	-12,09203	-2,092032	3,576125	3,152249	13,15225	-2,14053	-8,281059	1,718941
Geom. mean	0	-87,9	0	29,41	-0,03826083	44,1	20,5	16,19534	24,22478	22,26513	5,581567	31,80233	25,84824	22,61785	27,69649	0	-29,66479	0
Coeff. var	105,9	11,8	207,3	69,5	44,57213	132,5	22,33531	19,32354	44,67063	58,13946	28,77892	111,2789	12,94808	11,19998	25,89617	124,8238	49,64769	NAN

APÊNDICE E – TABELAS COM ANOTAÇÕES DOS TESTES ECOTOXICOLÓGICOS

Teste de toxicidade aguda com Daphnia magna: amostras coletadas em 18.08.2017

10 daphnias por copo

	PEC-C	PE-05	PM-D	PM-01	PM-03
Controle	0	0	0	0	0
6,25%	0	0	0	0	0
12,50%	0	0	0	0	0
25%	1(10)	0	0	0	0
50%	2(11)	0	0	0	1(11)
100%	4(10)	2(11)	2(10)	2(10)	2(10)

Considerações e metodologia: Trata-se de um teste agudo de 48h, qualitativo, para verificar a sensibilidade dos organismos às diferentes concentrações das amostras antes da realização do teste crônico de 21 dias. Para cada teste crônico foi realizado anteriormente um teste agudo.

Teste de reprodução (21 dias) amostra de água

Início 24.08.2016 e término 13.09.2016

Considerações: começa-se a notar efeitos nos organismos a partir do oitavo dia, por esse motivo a tabela inicia no 8.

Legenda = **ROSA** é daphnia fêmea e **AZUL** é macho

dia do teste		8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	T	
Controle	C1	6	1	20	0	0	3	6	0	3	6	15	9	15	15	90	
	C2	6	0	10	16	0	15	10	1	2	0	10	8	6	14	98	
	C3	6	0	0	6	20	0	0	20	10	10	3	6	16	1	99	
Amostras	PE-05	C1	9	0	0	11	0	0	20	3	10	9	0	10	5	3	80
		C2	11	0	0	12	0	0	15	0	2	1	0	9	30	4	84
		C3	5	0	10	7	0	1	0	15	0	12	10	7	8	5	80
	PE-C	C1	8	0	0	8	0	0	10	0	10	0	5	12	10	10	73
		C2	8	0	0	11	0	0	11	0	4	10	0	6	3-/-7	8	68
		C3	4	0	0	3	0	0	5	0	3	8	10	3	6	9	51
PM-01	C1	2	0	0	3	0	0	0	0	5	5	0	7	0	7	29	
	C2	7	0	0	4	0	0	4	0	3	6	0	2	+M_14	X	40	

	C3	0	0	0	0	0	0	2	0	2	5	0	0	0	4	13
	C1	2	0	0	0	0	10	0	0	3	0	0	3	1	6	25
	C2	0	0	0	1	0	10	11	0	1	0	0	9	3	15	50
PM-D	C3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	6	15	31
	C1	3	0	0	2	0	0	0	0	3	10	2	10	15	0	45
	C2	1	0	0	2	0	0	5	0	9	10	0	10	16	15	68
PM-03	C3	3	0	0	0	0	0	0	0	3	2	0	12	12	X	32

Ensaio n°1

dia do teste	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°
Controle 01	0	12	0	13	0	13	0	8	0	8	0	12	0	12	0	14
Controle 02	10	0	0	10	0	0	16	0	0	10	0	16	0	10	0	20
PM-01/1	14	0	0	6_1	0	0	14_2	0	0	0	0	10	0	3_5	8	10
PM-01/2	5	0	0	8	0	0	12_2	1_1	0	14	0	7	0	16	0	9
PM-02/1	0	1	0	8	0	0	15	0	0	0	0	9	0	0	0	10
PM-02/2	0	1	0	8	0	0	15	0	0	0	0	16	0	0	0	11
PM-03/1	12	0	0	13	0	0	18	0	0	0	0	10	0	0	6	0
PM-03/2	9	0	0	8	0	0	1_15	0	0	0	0	8	0	0	5	0
PM-04/1	3	0	0	11	0	0	15	0	0	0	0	12	0	0	11	0
PM-04/2	12	0	0	8	0	0	15	0	0	0	5	0	0	0	9	0
PM-05/1	0	5	0	1	0	0	16	0	0	1	0	11	0	0	0	16
PM-05/2	0	2	0	0	0	0	13	0	0	6	0	0	11	0	0	0

Amostras

APÊNDICE F - DADOS SUMARIZADOS - CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DE INTERESSE

Benzeno

	mar/14	set/14	jul/15	jan/16	abr/16	fev/17
PM-08	<1	x	205,9	590	28,8	1,33
PE-C	x	2258,57	1039	241,1	258,9	78,8
PE-05	5941	x	212,4	731,8	294	340,47
PM-D	X	ND	<0,9	X	<0,9	nd
PM-01	<1	X	<0,9	<0,9	X	<1
PM-03	<1	X	<0,9	X	<0,9	ND

Etilbenzeno

	mar/14	set/14	jul/15	jan/16	abr/16	fev/17
PM-08	<1	x	4,675	18,24	<0,9	1
PE-C	x	938,92	213,1	181,3	77	65,74
PE-05	372	x	62,2	62,59	27,1	22,2
PM-D	x	<1	<0,9	x	<0,9	<1
PM-01	<1	x	<0,9	<0,9	x	<1
PM-03	<1	x	<0,9	x	<0,9	<1

Xilenos

	mar/14	set/14	jul/15	jan/16	abr/16	fev/17
PM-08	<1	x	4,622	65,18	<0,9	2,05
PE-C	x	1765,91	144,3	24,79	28,9	7,9
PE-05	520	x	50,3	38,12	14,5	12,3
PM-D	x	nd	<0,9	x	<0,9	<2
PM-01	<3	x	<0,9	<0,9	x	<2
PM-03	<3	x	<0,9	x	<0,9	<2

Naftalenos

	mar/14	set/14	jul/15	jan/16	abr/16	fev/17
PM-08	1,7	x	68,7	142,2	2,09	nd
PE-C	x	193,342	87,5	308,8	<0,05	nd
PE-05	1,2	x	29,8	9,05	5,41	0,825
PM-D	x	0,021	<0,05	x	<0,05	nd
PM-01	<0,01	x	<0,05	<0,05	x	0,017
PM-03	<0,01	x	<0,05	x	<0,05	0,06

TPH Total

	mar/14	set/14	jul/15	jan/16	abr/16	fev/17
PM-08	x	x	x	732,5	<435	nd
PE-C	x	x	x	7648,7	<435	146
PE-05	x	x	x	2638,6	<435	141
PM-D	x	x	x	x	<435	nd
PM-01	x	x	x	<435	x	<100
PM-03	x	x	x	x	<435	<100

APÊNDICE G - DADOS SUMARIZADOS – SOMATÓRIO DAS CONCENTRAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DE INTERESSE PARA CADA PERÍODO DE COLETA

		mar/14	set/14	jul/15	jan/16	abr/16	fev/17
PM-08	BEX	X	X	215,197	673,42	28,8	4,38
	NAFT	X	X	68,7	142,2	2,09	X
	TPH	X	X	X	732,5	X	X
PE-C	BEX	X	4963,4	1396,4	447,19	364,8	152,4
	NAFT	X	193,342	87,5	308,8	X	X
	TPH	X	X	X	7648,7	X	146
PE-05	BEX	6833	X	324,9	832,51	335,6	374,97
	NAFT	1,2	X	29,8	9,05	5,41	0,825
	TPH	X	X	X	2638,6	X	X

BEX: benzeno, etilbenzeno e xilenos;

NAFT: naftaleno;

TPH: hidrocarbonetos totais de petróleo

ANEXO A – DADOS DE MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO

BIOLOGIA AMBIENTAL

RELATORIO DE ENCERRAMENTO DE CASO - POSTO GALO SACO DOS LIMÕES

PARÂMETROS	Unidade	INVESTIGAÇÃO COMPLEMENTAR COM ANÁLISE DE RISCO								COMPLEMENTAÇÃO				1 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO								CETESB	CONAMA 420	CETESB		
		PM 01	PM 02	PM 03	PM 05	PM 06	PM 07	PM 08	PM-09	PM-A	PM-B	PM-C	PM-D	PM 01	PM-B	PE-02	PM 03	PE-C	PE 05	PM-D	PM 07				PM 08	CMAs
		mar/14	mar/14	mar/14	mar/14	mar/14	mar/14	mar/14	set/14	set/14	set/14	set/14	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	jul/15	CMAs	Investigação	DD 045/2014	
BTEX																										
Benzeno	µg/L	< 1	393	< 1	5941	< 1	77	< 1	< 1	ND	ND	2258,57	ND	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	1039	212,4	< 0,9	< 0,9	205,9	733	5	5	
Etilbenzeno	µg/L	< 1	131	< 1	372	< 1	< 1	< 1	< 1	ND	ND	938,92	< 1	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	213,1	62,2	< 0,9	< 0,9	4,675	-	300	300	
Tolueno	µg/L	< 1	7,1	< 1	85	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	60,16	1,37	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 4,5	< 0,9	< 0,9	< 0,9	4,126	-	700	700	
Xilenos ⁽²⁾	µg/L	< 3	18	< 3	520	< 3	< 3	< 3	< 3	ND	ND	1765,91	ND	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	144,3	50,3	< 0,9	< 0,9	4,622	-	500	500	
PARÂMETROS																										
PAH																										
Acenafteño	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,702	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
Acenafileno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	ND	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
Antraceno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	0,011	0,274	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	900
Benzo(a)antraceno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,137	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	1,75	0,4
Benzo(a)pireno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,094	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	0,7	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,087	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	0,4
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,035	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,071	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	4,1
Criseno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,104	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	41
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,015	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	0,18	0,04
Fenantreno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	1,04	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	140	140
Fluoranteno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,543	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
Fluoreno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,491	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,035	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	0,17	0,4
Naftaleno	µg/L	< 0,01	0,56	< 0,01	1,2	< 0,01	< 0,01	1,7	< 0,01	< 0,1	0,043	193,342	0,021	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	87,5	29,8	< 0,05	< 0,05	68,7	577	140	60
Pireno	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	ND	0,367	ND	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
PARÂMETROS																										
TPH																										
TPH TOTAL	µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	600 (3)

PARÂMETROS	Unidade	2 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							3 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							CETESB	CONAMA 420	CETESB
		PM-01	PM-02	PM-06	PM-08	PE-C	PE-02	PE-05	PM-03	PM-07	PM-08	PM-C	PM-D	PE-02	PE-05	CMA's	Investigação	DD 045/2014
BTEX		jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16				
Benzeno	µg/L	< 0,9	< 0,9	< 0,9	590	241,1	< 0,9	731,8	< 0,9	< 0,9	28,8	258,9	< 0,9	< 0,9	294,0	733	5	5
Etilbenzeno	µg/L	< 0,9	< 0,9	< 0,9	18,24	181,3	< 0,9	62,59	< 0,9	< 0,9	< 0,9	77,0	< 0,9	< 0,9	27,1	-	300	300
Tolueno	µg/L	< 0,9	< 0,9	< 0,9	3,506	4,756	< 0,9	8,843	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	92,4	-	700	700
Xilenos ⁽²⁾	µg/L	< 0,9	< 0,9	< 0,9	65,18	24,79	< 0,9	38,12	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	14,5	-	500	500
PARÂMETROS		2 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							3 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							CETESB	CONAMA 420	CETESB
PAH		jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16				
Acenafeno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-
Acenafileno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-
Antraceno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	900
Benzo(a)antraceno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	1,75	0,4
Benzo(a)pireno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	0,7	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	0,4
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	4,1
Criseno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	41
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	0,18	0,04
Fenantreno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	140	140
Fluoranteno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-
Fluoreno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	0,17	0,4
Naftaleno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	142,2	308,8	<0,05	9,05	<0,05	<0,05	2,09	<0,05	<0,05	<0,05	5,41	577	140	60
Pireno	µg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-
PARÂMETROS		2 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							3 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO							CETESB	CONAMA 420	CETESB
TPH		jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	jan/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16	abr/16				
TPH TOTAL	µg/L	<435	<435	<435	732,5	7648,7	<435	2638,6	<435	<435	<435	<435	<435	<435	-	-	600 (3)	

PARÂMETROS	Unidade	4 RELATÓRIO DE MONITORAMENTO											CETESB	CONAMA 420	CETESB
		PM-01	PE-02	PM-03	PE-05	PM-06	PM-07	PM-08	PM-09	PM-B	PE-C	PM-D	CMA's	Investigação	DD 045/2014
BTEX		fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17			
Benzeno	µg/L	< 1,0	1,05	nd	340,47	nd	1,75	1,33	nd	nd	78,77	nd	733	5	5
Etilbenzeno	µg/L	< 1,0	< 1,0	< 1,0	22,20	< 1,0	nd	< 1,0	nd	nd	65,74	< 1,0	-	300	300
Tolueno	µg/L	< 1,0	< 1,0	< 1,0	5,15	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,05	< 1,0	-	700	700
Xilenos ⁽²⁾	µg/L	< 2,0	< 2,0	< 2,0	12,30	nd	nd	2,05	nd	nd	7,90	< 2,0	-	500	500
PARÂMETROS													CETESB	CONAMA 420	CETESB
PAH		fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	CMA's	Investigação	DD 045/2014
Acenafteno	µg/L	0,071	nd	0,036	0,040	nd	-	-	-						
Acenaftileno	µg/L	nd	nd	nd	<0,010	nd	nd	nd	nd	nd	<0,010	nd	-	-	-
Antraceno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,010	nd	-	-	900
Benzo(a)antraceno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,010	nd	-	1,75	0,4
Benzo(a)pireno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,010	nd	-	0,7	0,7
Benzo(b)fluoranteno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,010	nd	-	-	0,4
Benzo(g,h,i)perileno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,010	nd	-	-	4,1
Criseno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,014	nd	-	-	41
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	0,18	0,04
Fenantreno	µg/L	<0,010	nd	nd	<0,010	nd	-	140	140						
Fluoranteno	µg/L	nd	nd	<0,010	<0,010	nd	nd	nd	nd	nd	0,034	nd	-	-	-
Fluoreno	µg/L	0,011	nd	<0,010	0,047	nd	-	-	-						
Indeno(123-cd)pireno	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	0,17	0,4
Naftaleno	µg/L	0,017	nd	0,060	0,825	nd	577	140	60						
Pireno	µg/L	<0,010	nd	<0,010	<0,010	nd	nd	nd	nd	nd	0,117	nd	-	-	-
PARÂMETROS													CETESB	CONAMA 420	CETESB
TPH		fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	fev/17	CMA's	Investigação	PROCED/2006
TPH faixa gasolina (C8-C11)	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
TPH faixa querosene (C11-C14)	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
TPH faixa diesel (C14-C20)	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
TPH faixa óleo lubrificante (C20-C40)	µg/L	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
HRP	µg/L	nd	nd	nd	<100,00	nd	-	-	-						
MCNR	µg/L	nd	nd	nd	141,00	nd	nd	nd	nd	nd	146,00	nd	-	-	-
TPH TOTAL	µg/L	<100,00	nd	<100,00	141,00	nd	nd	nd	nd	nd	146,00	nd	-	-	600 (3)

ANEXO B – DADOS DE MONITORAMENTO DO NÍVEL DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

