



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Maíra Peixoto Mendes

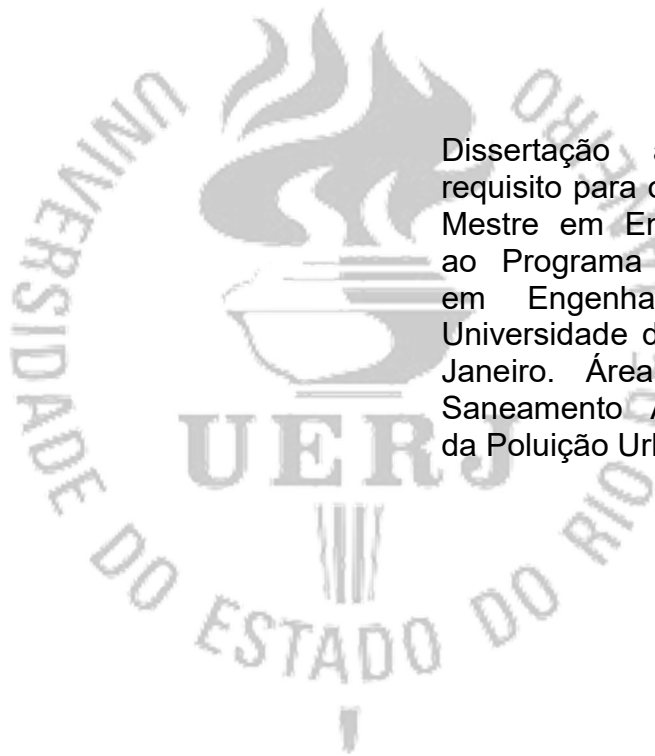
**Avaliação de Risco Ecológico em Área Alagada Contaminada por
Gasolina**

Rio de Janeiro

2016

Maíra Peixoto Mendes

Avaliação de Risco Ecológico em Área Alagada Contaminada por Gasolina



Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental- Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Marcia Marques Gomes

Coorientadora: Prof^a Dr^a. Julia Carina Niemeyer

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M538 Mendes, Maíra Peixoto.
Avaliação de risco ecológico em área alagada
contaminada por gasolina / Maíra Peixoto Mendes. – 2016.
122 f.

Orientador: Marcia Marques Gomes.
Coorientador: Julia Carina Niemeyer.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental. 2. Toxicologia ambiental -
Dissertações. 3. Avaliação de risco ecológico -
Dissertações. 4. Água - Poluição – Dissertações. 5.
Gasolina - Dissertações. I. Gomes, Marcia Marques. II.
Niemeyer, Julia Carina. III. Universidade do Estado do Rio
de Janeiro. IV. Título.

CDU 556.388

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Maíra Peixoto Mendes

**Avaliação de Risco Ecológico em Área Alagada Contaminada por
Gasolina**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental- Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovada em 05 de abril de 2016.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Marcia Marques Gomes
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof^a.Dr^a. Daniele Maia Bila
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Ricardo Gonçalves Cesar
Instituto de Geociências - UFRJ

Rio de Janeiro

2016

AGRADECIMENTOS

Aos queridos companheiros do LABIFI sem os quais esse trabalho não seria possível: Gabyzinha, Janaína, André, Tadeu, Vinícius, Deivinho & Alê, Henrique, Douglas, Fran e Vanda.

À minha orientadora, Marcia Marques, que tornou possível minha participação nesse projeto e que nos motiva diariamente a buscar novos desafios científicos, independente das “histórias tristes” da vida.

À minha coorientadora, Julia Niemeyer, que despertou meu interesse pela metodologia Tríade e que desde o início incentivou o desenvolvimento deste trabalho e o contato com profissionais da área.

Ao ilustre Professor Jean Valentin, sempre muito solícito em me auxiliar com as análises estatísticas deste trabalho.

À equipe da Benthos Ambiental, em especial à mamãe Ilana Sallorenzo, pela parceria de longa data e por acompanhar de perto minha jornada acadêmica.

À minha mãe, apoio emocional e financeiro sem o qual nada seria. Ao meu pai, André Luiz e meu padrasto Marco Antônio pela amizade e carinho. Aos meus avós (*In memoriam*) pelo grande incentivo aos estudos, desde que me entendo por gente.

Ao meu namorado por segurar a onda em casa durante esses 2 anos de mestrado.

À Kali e Ziggy pelo ronron consolador...

Caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.

Antonio Machado Ruiz 1875-1939

RESUMO

MENDES, Maíra Peixoto. *Avaliação de risco ecológico em área alagada contaminada por gasolina*. 2016. 180f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), principais componentes da gasolina, são comumente encontrados em solos e águas subterrâneas contaminados em função de acidentes em dutos de transporte ou tanques de armazenamento. A Avaliação de Risco Ecológico (ARE) é uma importante ferramenta para o gerenciamento de áreas contaminadas pois inclui a identificação dos efeitos adversos dos contaminantes ao ambiente. O objetivo do presente estudo foi desenvolver um esquema de ARE englobando os compartimentos ambientais água superficial, sedimentos e água subterrânea, em uma área de alagamento intermitente, atingida pelo derrame acidental de gasolina. O esquema foi baseado na Metodologia Tríade que inclui a integração dos resultados das linhas de evidência (LoE) química, ecotoxicológica e ecológica, para a estimativa do Risco Ambiental (RIAmb). Foram selecionados 9 pontos de água superficial e sedimentos dentro da área alagada; o 10º ponto foi considerado referência de área não afetada pela contaminação. Para a água subterrânea, 8 poços de monitoramento foram selecionados e um 9º poço foi considerado como referência. Quatro campanhas foram realizadas, em dezembro de 2012, julho e outubro de 2014 e fevereiro de 2015. A LoE química contou com resultados das análises de metais, BTEX e naftaleno; a LoE ecotoxicológica com bioensaios agudos (*Aliivibrio fischeri*, *Hyalella azteca* e *Daphnia similis*) e crônicos (*Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *D. similis*). Em amostras de água, para a construção da LoE ecológica, utilizou-se biomarcadores de desregulação endócrina e de genotoxicidade em *Oreochromis niloticus* (Tilápia-do-Nilo) e, em sedimentos, o potencial de biodegradação de petróleo pela microbiota autóctone. Os resultados da LoE química indicaram que o nível de risco associado à contaminação por gasolina foi reduzido de maneira acentuada na água superficial e nos sedimentos da área alagada entre 2012 e 2015. A água subterrânea, no entanto, revelou-se como o compartimento ambiental mais afetado pelo acidente, exibindo fase livre de gasolina, elevadas concentrações de BTEX e naftaleno, o que manteve o nível do risco químico extremo. Os processos de volatilização durante a manipulação de amostras e ao logo do ensaio foram responsáveis pela subestimativa das concentrações de contaminantes às quais os organismos são expostos. Os resultados dos bioensaios agudos e crônicos da LoE ecotoxicológica indicaram redução no nível de risco na água superficial e nos sedimentos entre 2012 e 2015. Para água subterrânea (cuja realização de ensaios ecotoxicológicos é justificada ao longo do trabalho), o nível de risco ecotoxicológico apresentou redução inferior a 10%, mantendo-se extremo. O resultado dos ensaios com biomarcadores indicou efeitos de desregulação endócrina e de genotoxicidade em *O. niloticus* expostos às amostras de água superficial e subterrânea, em todas as campanhas, inclusive nos pontos/poços considerados referências de área não contaminada. Em 2015, mesmo na ausência dos contaminantes de interesse em valores acima dos limites de detecção, o nível de risco ecológico pouco variou para

a água superficial. Houve aumento do risco ecológico em 35% para a água subterrânea. O resultado dos ensaios com a microbiota degradadora de petróleo sugere baixo potencial de biorremediação da área alagada. De maneira geral, o RIAmb da água superficial e dos sedimentos manteve-se moderado/ausente. Entretanto, o resultado das três LoEs com água subterrânea apontam para nível de risco extremo, indicando a necessidade de medidas urgentes de remediação.

Palavras-chave: Derramamento de gasolina; Área contaminada; Avaliação de risco ecológico; Ecotoxicologia aquática.

ABSTRACT

MENDES, Maíra Peixoto. *Ecological Risk Assessment in a Tropical Wetland contaminated with gasoline*. 2016. 180f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), major components of gasoline, are commonly found in soil and groundwater contaminated by accidents in transport pipelines or storage tanks. The Ecological Risk Assessment (ERA) is an important tool for managing contaminated areas by identifying the adverse effects of contaminants in the environment. The aim of this study was to develop an ERA framework comprising the environmental compartments surface water, sediments and groundwater in an area of intermittent flooding, potentially affected by accidental gasoline spillage. The framework was based on the triad methodology by integrating results of three lines of evidence (LoE) chemical, ecotoxicological and ecological, to estimate the Environmental Risk (EnvRI). We selected 9 points of surface water and sediments within the flooded area; a tenth point was considered reference of an area not affected by contamination. For groundwater, 8 monitoring wells were selected and a ninth well was considered as reference. Sampling campaigns were conducted in December 2012, July and October 2014 and February 2015. The chemical LoE included results from the analysis of metals, BTEX and naphthalene; the ecotoxicological LoE was analyzed by acute (*Aliivibrio fischeri*, *Daphnia similis* and *Hyalella azteca*) and chronic bioassays (*Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* and *D. similis*). In water samples, the ecological LoE evaluated endocrine disruption and genotoxicity by using biomarkers in (Nile tilapia). In sediments, the potential of oil biodegradation by the indigenous microbiota of the area was evaluated. Results of the chemical LoE indicated that the level of risk associated with contamination by gasoline was sharply reduced in the surface water and sediment of the flooded area between 2012 and 2015. Groundwater, however, proved to be the compartment most affected by the accident, showing free-phase gasoline, high concentrations of BTEX and naphthalene, "and in this way" maintaining the level of extreme chemical hazard. The volatilization processes during samples handling and time duration were responsible for the underestimation of contaminant concentrations at which the organisms are exposed. Results of acute and chronic bioassays of the ecotoxicological LoE indicated reduction in the level of risk of surface water and sediment between 2012 and 2015. For the groundwater, the ecotoxicological level of risk showed reduction inferior to 10%, remaining in the category of extreme hazard. Biomarkers analyses indicated endocrine disrupting effects and genotoxicity in *O. niloticus* exposed to surface water and groundwater samples in all campaigns, including in points / wells considered uncontaminated. In 2015, even in the absence of contaminants of interest, the ecological level of risk exhibits no variation in surface water samples. There was an increase of ecological risk by 35% for underground water. Results of tests with the oil degrading microbiota suggests low potential for bioremediation of the flooded area. In general, the AmbRI for surface water and sediments remained moderate / absent. However, the result of the three LoEs pointed out to an extreme level of risk in the groundwater, indicating the urgent need

for remediation actions on the site.

Keywords: Gasoline spill; Contaminated area; Ecological risk assessment; Aquatic ecotoxicology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de uma Avaliação de Risco Ecológico de acordo com a tríade holandesa proposta por Jensen e Mesman, 2006.

Figura 2: Mapa da área de estudo com os 10 pontos de coleta de água e sedimentos e os 9 poços de monitoramento.

Figura 3: Modelo Conceitual da área contaminada.

Figura 4: Risco químico dos 10 pontos amostrais de água superficial durante as campanhas de dez/2012 e fev/2015.

Figura 5: Risco químico com base nos dados dos 09 poços de água subterrânea durante três campanhas.

Figura 6: Risco químico com base nos 10 pontos amostrais de sedimentos durante as quatro campanhas de 2012 a 2015.

Figura 7: Nível de risco ecotoxicológico em 10 pontos amostrais de água superficial em 2012 e 2015

Figura 8: Nível de risco ecotoxicológico durante as três campanhas de água subterrânea.

Figura 9: Nível de risco ecotoxicológico em amostras de sedimentos em 2012, 2014 e 2015.

Figura 10: Nível de risco ecológicobaseado nos biomarcadores Vtg e MNem *Oreochromis niloticus* nas duas campanhas de água superficial.

Figura 11: Nível de risco ambiental durante as duas campanhas de água superficial.

Figura 12: Desvio entre as linhas de evidência química, ecotoxicológica ecológica para as duas campanhas de água superficial.

Figura 13: Nível de risco ambiental em 10 pontos de sedimentos durante as quatro campanhas.

Figura 14: Desvio entre as linhas de evidência química e ecotoxicológica nas quatro campanhas de sedimentos.

Figura 15: PCA das amostras de água superficial distribuídas em função da concentração de SQIs, de resultados ecotoxicológicas e seus respectivos níveis de risco.

Figura 16: PCA das amostras de água subterrânea distribuídas em função da concentração de SQIs, de resultados de análises ecotoxicológicas e seus respectivos níveis de risco.

Figura 17: PCA das amostras de sedimentos distribuídas em função da concentração de SQIs, de resultados de análises ecotoxicológicas e seus respectivos níveis de risco.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modelos de Avaliação de Risco Ecológico aplicados no mundo

Tabela 2: Desvio entre as linhas de evidência e nível de risco ambiental (RIAmb, tradução de EnvRI) aceitável ou não, conforme a ocupação do solo e recomendações.

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas e biodegradabilidade de BTEX.

Tabela 4: Dados físico-químicos do naftaleno e 1,2-metil naftaleno.

Tabela 5: Valores máximos permissíveis de BTEX em águas doces de Classe I

Tabela 6: Valores de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) nacionais estabelecidos pela Resolução CONAMA nº420/2009.

Tabela 7: Valores de Prevenção (VP) e de Intervenção (VI) estabelecidos pela CETESB Decisão de Diretoria nº045 /14 para o estado de São Paulo.

Tabela 8: Valores de Investigação/Intervenção (VI) para água subterrânea estabelecidos pela Resolução CONAMA nº420 de 2009 e pela Decisão e Diretoria CETESB 045/2014.

Tabela 9: Valores Máximos Permitidos (VMP) para água subterrânea com vistas ao consumo humano estabelecidos pela Resolução CONAMA 396/2008.

Tabela 10: Bioensaios para avaliação da toxicidade aguda e crônica em amostras de água.

Tabela 11: Bioensaios para avaliação da toxicidade aguda em amostras de sedimento

Tabela 12: Condição experimental dos testes de biodegradabilidade com amostra de hidrocarboneto proveniente do derrame acidental de gasolina.

Tabela 13: Regras aplicadas para se estimar o Índice de Estresse (IE) em cada biomarcador baseado na sua Resposta Relativa ao Estresse (RRE).

Tabela 14: Análises de metais, BTEX, naftaleno e TPH-GRO nos 10 pontos de água superficial coletados em dezembro de 2012.

Tabela 15: Análises de metais, BTEX e TPH-GRO nos pontos de água superficial coletados em fevereiro de 2015.

Tabela 16: Análises de metais, BTEX, naftaleno e TPH-GRO em 9 poços de monitoramento de água subterrânea, coletados em julho de 2014.

Tabela 17: Análises de metais, BTEX e TPH-GRO em 09 poços de monitoramento de água subterrânea, coletados em outubro de 2014.

Tabela 18: Resultado das análises de metais, BTEX e TPH-GRO em 8 poços de monitoramento de água subterrânea, coletados em fevereiro de 2015.

Tabela 19: Resultados dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos com *Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) juntamente com a concentração de efeito observado (CEO).

Tabela 20: Resultados dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos com *Artemia salina* e *Desmodesmus subspicatus* expressos em taxa de respiração (%) e inibição de crescimento (%) respectivamente.

Tabela 21: Resultados da 1ª campanha de água subterrânea dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos com *A. salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO).

Tabela 22: Resultados da 2ª campanha de água subterrânea dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos da 2ª campanha de água subterrânea com *Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO).

Tabela 23: Resultados de água subterrânea dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos da 3ª campanha de água subterrânea com *Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO).

Tabela 24: Resultados da campanha de 2012 dos ensaios agudos com *H. azteca* e *D. similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀ (%), respectivamente.

Tabela 25: Resultados da 2ª campanha de sedimentos dos ensaios agudos com *Hyalella azteca* e *Daphnia similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀ (%), respectivamente

Tabela 26: Resultados da 3ª campanha de sedimentos dos ensaios agudos com *Hyalella azteca* e *D. similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀ (%), respectivamente.

Tabela 27: Resultados da 4ª campanha de sedimentos dos ensaios agudos com *Hyalella azteca* e *Daphnia similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀ (%), respectivamente.

Tabela 28: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e da frequência de micronúcleos (‰) e respectivos desvios- padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água superficial da 1ª campanha.

Tabela 29: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios- padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água superficial da 2ª campanha.

Tabela 30: Resultados da concentração de ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios-padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água subterrânea da 1ª campanha.

Tabela 31: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil-ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios- padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água subterrânea da 2ª campanha

Tabela 32: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios- padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água subterrânea da 3ª campanha.

Tabela 33: Análises de microbiota degradadora de petróleo nos dez pontos amostrais de sedimentos em relação controle positivo (+) e negativo (-) nas quatro campanhas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas	EAUK -Agência Ambiental do Reino Unido
AC - Área contaminada	ECHA -Agência Química Europeia
ACI - Área contaminada sob investigação	EROD - ethoxyresorufin-O-deethylase
AI - Área sob investigação	EUA - Estados Unidos da América
ALP - alkali-labile phosphate	FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais
ANA - Agência Nacional de Águas	GEF -Global Environmental Facility
ANZECC - Australian and New Zealand Environment and Conservation Council	GSI - Índice Gonadossomático
APA - Área de Proteção Ambiental	HPA - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ARE - Avaliação de Risco Ecológico	HQ - Coeficiente de perigo
ARSH - Avaliação de Risco à Saúde Humana	HSI - índice hepatossomático
BAF - Fator de BioAcumulação	IBGE -Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
BDNAC - Banco de Dados Nacional de Áreas Contaminadas	IEB - Índice do Estresse em Biomarcadores
BH - Bushnell-Hass	IET - índice de Estado Trófico
BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno.	IMO -International Maritime Organization
CCME - Conselho Canadense de Ministérios do Ambiente	INEA - Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro
CE₅₀ - Concentração de efeito em 50% dos indivíduos	ISO - International Organization for Standardization
CENO - Concentração de Efeito Não Observado	LABIFI - Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias
CEO - Concentração de Efeito Observado	LoE - Linha de Evidência
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo	MCA - Modelo Conceitual da Área
CL₅₀ - Concentração letal em 50% dos indivíduos	MDP - Microbiota degradadora de petróleo
COV - Compostos orgânicos voláteis	MEP - Ministério de Proteção Ambiental da China
CTC - capacidade de troca catiônica	MMA -Ministério do Meio Ambiente
DD - Decisão de Diretoria	MN - micronúcleos
DE - Desregulação endócrina	NHMRC - Australian National Health and Medical Research
DEAT - Departamento do Ambiente e Turismo da África do Sul	OMS - Organização Mundial da Saúde
	ORP - potencial de oxirredução

PCA- Principal Component Analysis

PEAD- Polietileno de alta
Densidade

PNEC- Predicted No-Effect
Concentration

RB- Resposta em Biomarcadores

RC- Resolução CONAMA

ReLASC- Rede Latinoamericana de
Prevenção e Gestão de Áreas
Contaminadas

RIMV- Instituto Nacional de Saúde
Pública e Ambiental da Holanda

RRE- Resposta Relativa ao
Estresse

SEPA - State Environmental
Protection Administration of China

SQI- Substâncias químicas de
interesse

SQT- Sediment Quality Triad

SSD- Distribuição da Sensibilidade
de Espécies

TDS- Total Dissolved Solids

TRV- Valor referência de Toxicidade

TTC - trifeniltetrazólio

UNDP- United Nations Development
Programme

USEPA- Agência de Proteção
Ambiental Americana

VI- Valores de intervenção

VMP- Valores Máximos Possíveis

VP- Valores de prevenção

VROM- Ministério Holandês da
Habitação, Ordenamento do
Território e Ambiente

Vtg- Vitelogenina

WoE- Weight of Evidences

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
1. OBJETIVOS	24
1.1. Objetivo geral	24
1.2. Objetivos específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1. Conceitos e definições utilizados na Avaliação de Risco Ecológico (ARE)	25
2.2. Modelos de Avaliação de Risco Ecológico no contexto internacional	28
2.2.1. América do Norte (Estados Unidos e Canadá)	30
2.2.2. Europa (Reino Unido, Holanda, Suécia e Noruega)	32
2.2.3. Ásia / Pacífico (Austrália / Nova Zelândia/ China)	36
2.2.4. África (África do Sul)	38
2.2.5. América Latina (Brasil)	39
2.3. A Tríade Holandesa	41
2.4. Bioindicadores aquáticos no monitoramento de áreas contaminadas	46
2.4.1. Biomarcador de genotoxicidade: frequência de micronúcleos (MNs)	49
2.4.2. Biomarcador de desregulação endócrina: dosagem de vitelogenina (Vtg)	49
2.4.3. Respirimetria óptica com <i>A. salina</i>	51
2.4.4. Microbiota degradadora de petróleo	51
2.5. Mecanismos de transporte e destino ambiental de BTEX e naftaleno	52
2.5.1. BTEX	52
2.5.2. HPAs	58

2.6. Efeitos da exposição a BTEX e do HPA Naftaleno	59
2.6.1. Efeitos à biota aquática	59
2.6.2. Efeitos à biota terrestre	65
2.7. Dispositivos legais reguladores de BTEX e HPAs (naftaleno) no ambiente	67
3. METODOLOGIA	71
3.1. Área de estudo e Modelo Conceitual da Área (MCA)	71
3.2. Amostragem	72
3.2.1. Água superficial e Sedimentos	73
3.2.2. Água subterrânea	74
3.3. Análises referentes à Linha de Evidência (LoE) Química	75
3.3.1. Água superficial e água subterrânea	75
3.3.2. Sedimentos	76
3.3.3. Cálculo do Risco Químico	77
3.4. Análises referentes à Linha de Evidência (LoE) Ecotoxicológica	78
3.4.1. Ensaio em amostras de água superficial e subterrânea	78
3.4.2. Ensaio em amostras de sedimentos	81
3.4.3. Cálculo do risco ecotoxicológico	82
3.5. Análises referentes à Linha de Evidência (LoE) Ecológica	83
3.5.1. Água superficial e água subterrânea	83
3.5.2. Sedimentos	84
3.5.3. Cálculo do Risco Ecológico	86
3.6. Análises estatísticas e classificação do nível de toxicidade	87
3.7. Cálculo do Risco Integrado e peso das evidências (WoE)	89
4. RESULTADOS	90
4.1. Modelo Conceitual da Área (MCA)	90
4.2. Análises da LoE química	91

4.2.1. Água superficial	91
4.2.1.1. Campanha realizada em dezembro de 2012	92
4.2.1.2. Campanha realizada em fevereiro de 2015	93
4.2.1.3. Risco Químico	
4.2.2. Água subterrânea	95
4.2.2.1. Campanha realizada em julho de 2014	95
4.2.2.2. Campanha realizada em outubro de 2014	96
4.2.2.3. Campanha realizada em fevereiro de 2015	97
4.2.2.4. Risco Químico	
4.2.3. Sedimentos	98
4.2.3.1. Campanha realizada em dezembro de 2012	99
4.2.3.2. Campanha realizada em julho de 2014	80
4.2.3.3. Campanha realizada em outubro de 2014	80
4.2.3.4. Campanha realizada em fevereiro de 2015	80
4.2.3.5. Risco Químico	
4.3. Análises da LoE ecotoxicológica	101
4.3.1. Água superficial	101
4.3.1.1. Campanha realizada em dezembro de 2012	101
4.3.1.2. Campanha realizada em fevereiro de 2015	102
4.3.1.3. Risco Ecotoxicológico	
4.3.2. Água subterrânea	103
4.3.2.1. Campanha realizada em julho de 2014	103
4.3.2.2. Campanha realizada em outubro de 2014	104
4.3.2.3. Campanha realizada em fevereiro de 2015	105
4.3.2.4. Risco Ecotoxicológico	
4.3.3. Sedimentos	106

4.3.3.1. Campanha realizada em dezembro de 2012	106
64.3.3.2. Campanha realizada em julho de 2014	107
4.3.3.3. Campanha realizada em outubro de 2014	107
4.3.3.4. Campanha realizada em fevereiro de 2015	108
4.3.3.5. Risco Ecotoxicológico	
4.4. Análises da LoE ecológica	109
4.4.1. Água superficial	109
4.4.1.1. Campanha realizada em dezembro de 2012	109
4.4.1.2. Campanha realizada em fevereiro de 2015	110
4.4.1.3. Risco Ecológico	
4.4.2. Água subterrânea	110
4.4.2.1. Campanha realizada em julho de 2014	110
4.4.2.2. Campanha realizada em outubro de 2014	111
4.4.2.3. Campanha realizada em fevereiro de 2015	112
4.4.2.4. Risco Ecológico	
4.4.3. Sedimentos	113
4.5. Risco Integrado (Ambiental)	114
4.5.1. Água superficial	114
4.5.2. Água subterrânea	114
4.5.3. Sedimentos	115
4.6. Análise de Componentes Principais (PCA)	116
4.6.1. Água superficial	117
4.6.2. Água subterrânea	117
4.6.3. Sedimentos	118
5. DISCUSSÃO	119
5.1. LoE química	119

INTRODUÇÃO

As zonas úmidas ou áreas alagadas compreendem uma vasta gama de ambientes úmidos naturais, bem como áreas artificiais construídas pelo Homem (represas, lagos e açudes). Estas áreas são fundamentais para a manutenção da biodiversidade, além de fornecerem inúmeros serviços ecossistêmicos à humanidade, que incluem desde o fornecimento de água potável, alimentos e materiais de construção, o controle de enchentes, até a recarga de aquíferos e à mitigação de mudanças climáticas (MMA, 2015). Entretanto, apesar do importante papel ecológico, socioeconômico e cultural que esses ecossistemas desempenham, de acordo com a Convenção de Ramsar (1971-2011), a extensão das áreas alagadas no mundo vem diminuindo de maneira acelerada desde o início do século 20, cedendo lugar, principalmente, à agricultura e à construção civil, após a drenagem de terrenos. A contaminação dos recursos hídricos por descargas de efluentes industriais, pelo escoamento (*runoff*) de substâncias tóxicas empregadas na agricultura, dentre outros compostos químicos lançados no ambiente constitui, igualmente, um importante fator de impacto sobre esses ecossistemas (FINLAYSON & DAM, 2002).

Adicionalmente, a contaminação de corpos hídricos decorrente de acidentes e vazamentos durante a exploração, transporte, armazenamento e utilização de petróleo e seus derivados tem sido uma preocupação constante em nível mundial (PEDROSO, 2002). Os hidrocarbonetos de petróleo estão entre os principais compostos orgânicos encontrados em corpos d'água e geram grande preocupação devido aos impactos ambientais a esses associados. Dentre os hidrocarbonetos, os monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, e o-, m- e p-xileno (sigla BTEX), são os principais componentes da gasolina. Estes são considerados os contaminantes mais comumente encontrados em solos e águas subterrâneas, oriundos de derramamentos acidentais e vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo (LI et al., 2014). Devido à maior solubilidade em água em relação aos demais hidrocarbonetos de petróleo (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, por exemplo) os compostos BTEX podem atingir as águas subterrâneas a

quilômetros de distância da fonte de contaminação, representando uma grave ameaça à saúde humana e ao ambiente (FRENCH, 2001).

A toxicidade decorrente da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em determinado local dependerá do tempo transcorrido do acidente, das características físico-químicas da área e da quantidade e composição do produto derramado (LI et al., 2009). Os compostos BTEX apresentam conhecida ação tóxica e / ou cancerígena para os seres humanos e para a biota aquática (AN, 2004). Devido à toxicidade inerente aos hidrocarbonetos de petróleo, estes estão classificados como poluentes prioritários para remediação de áreas contaminadas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e pela Agência Química Europeia (ECHA).

Em 2013, havia no Brasil 601 dutos destinados ao transporte e à transferência de petróleo, derivados, gás natural e afins, dentre os quais, 422 eram destinados apenas a derivados de petróleo, perfazendo um total de 5,9 mil Km de extensão (ANP, 2014). Em virtude do crescente número de acidentes industriais nos últimos anos, a atenção das autoridades governamentais, da indústria e da sociedade em geral, convergiu para buscar mecanismos para a prevenção e o controle de acidentes que comprometam a saúde humana e ambiental. Assim, as técnicas e os métodos empregados no gerenciamento de risco das indústrias bélica, aeronáutica e nuclear foram adaptados para a elaboração de estudos de análise e avaliação de riscos associados a outros setores industriais, em especial, à indústria do petróleo, química e petroquímica (CETESB, 2003).

Em nível internacional, as agências ambientais (ex. USEPA, RIVM, CCME) mobilizaram-se para estabelecer valores orientadores, específicos para cada país ou região, para diferentes compartimentos ambientais (ar, águas superficiais, solo, sedimentos e águas subterrâneas), de forma a identificar áreas potencialmente contaminadas e efetuar seu monitoramento. Os valores de referência de qualidade são estabelecidos através da concentração basal de determinada substância presente no solo ou na água subterrânea, por exemplo, determinados por meio de interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras em diversos tipos de solo e aquíferos (CETESB, 2014). Por sua vez, os valores de prevenção e de intervenção são derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes

cenários de uso e ocupação do solo (área natural, residencial ou industrial) considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas. Dessa forma, determinada área será considerada contaminada se as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental estiverem acima do valor de intervenção. Esse valor indica a existência de risco potencialmente adverso à saúde humana e ao ambiente, além da necessidade de intervenção imediata na área, com a adoção de medidas emergenciais que visem a minimização das vias de exposição (restrição do acesso de pessoas à área e suspensão do consumo de água subterrânea, por exemplo) (CASARINI, DIAS & LEMOS, 2001).

No Brasil, o gerenciamento de áreas contaminadas (AC) foi legalmente instituído através da Resolução CONAMA nº420, de 28 de dezembro de 2009(alterada pela RC 460/13), a qual adota medidas que assegurem o conhecimento acerca das características dessas áreas e dos impactos causados pela contaminação, disponibilizando assim, os instrumentos necessários à tomada de decisão e às formas de intervenção mais adequadas. Tal resolução estabelece valores orientadores de qualidade nacionais para solos e para água subterrânea, com o objetivo de prevenir, controlar e gerenciar a contaminação destes compartimentos por substâncias químicas (BRASIL,2009).

O gerenciamento de ACs visa a minimização dos riscos a que estão sujeitos a população e o ambiente através de etapas sequenciais, nas quais a informação obtida em cada etapa é a base para a execução da etapa posterior. A base do gerenciamento é constituída por processos de identificação e de recuperação. A identificação de áreas contaminadas tem como objetivo principal localizá-las e é constituída pelas etapas de (i) definição da região de interesse; (ii) identificação de áreas potencialmente contaminadas; (iii) avaliação preliminar; e (iv) investigação confirmatória. O processo de recuperação de áreas contaminadas tem como objetivo a adoção de medidas corretivas que possibilitem recuperar essas áreas para um uso compatível com as metas estabelecidas a serem atingidas após a intervenção, adotando-se dessa forma o princípio da “aptidão para o uso”. Esse processo é constituído pelas etapas de (i) investigação detalhada; (ii) avaliação de risco; (iii)

concepção para remediação; (iv) projeto de remediação; (v) remediação e (vi) monitoramento.

De forma genérica, a avaliação de risco, etapa prevista durante a investigação detalhada, é um procedimento tecnicamente defensável e conceitualmente sustentável voltado para o desenvolvimento de metas de remediação para áreas contaminadas, que protejam a saúde humana e ambiental e que sejam aplicáveis técnica e financeiramente. Este procedimento pode contemplar tanto o risco à saúde humana, como o risco ambiental. A Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH) considera a probabilidade do desenvolvimento de câncer durante o tempo de vida de um indivíduo, associada à uma determinada circunstância de exposição, para substâncias com efeitos carcinogênicos. Essa avaliação inclui igualmente a estimativa do risco para substâncias não carcinogênicas.

Já a Avaliação de Risco Ecológico (ARE) avalia os riscos em nível de ecossistemas, populações e indivíduos (não humanos) (SUTER, 2006) em uma abordagem multidisciplinar. A *Environmental Protection Agency* (USEPA, 1992) classifica a ARE como o processo que avalia a probabilidade de ocorrência de efeitos ecológicos adversos como resultado da exposição a fatores de estresse. Esses fatores podem ser de natureza física, química, ou biológica, e um ou muitos destes podem ser avaliados simultaneamente durante uma ARE.

Nesse contexto, as áreas alagadas representam ambientes complexos para a realização de uma ARE, uma vez que estas podem compreender habitats dulcícolas e marinhos, incluir diferentes compartimentos ambientais, tais como águas superficiais, sedimentos-solos (dependendo do período e área de alagamento) e águas subterrâneas e, portanto, podem conter espécies representantes de ambientes aquáticos e terrestres. Em habitats aquáticos, a diversidade da biota de áreas alagadas potencialmente afetadas pela contaminação química inclui invertebrados bentônicos, peixes e plantas flutuantes; e invertebrados do solo (fauna edáfica), plantas, mamíferos e aves em habitats terrestres (PASCOE, 1993). De modo geral, o objetivo de uma ARE em zonas úmidas é avaliar o potencial de impactos das atividades antrópicas sobre as funções ecossistêmicas que estas exercem. As principais funções de uma zona úmida são: (i) função de habitat (fornecer alimentos, abrigo, suporte à reprodução de espécies); (ii) função de qualidade da água

(fornecimento de nutrientes e manutenção da qualidade da água) e (iii) função hidrológica (moderação do fluxo hídrico e atenuação de inundações). Qualquer alteração em uma dessas funções possui o potencial de afetar negativamente a ecologia de áreas alagadas (PASCOE, 1993).

Especialmente em países em desenvolvimento, há grande carência de informações no que diz respeito à identificação dos serviços ecossistêmicos de áreas alagadas, o que gera a necessidade de se desenvolver ferramentas robustas, que possam ser utilizadas com essa finalidade, a fim de se realizar avaliações de risco ecológico nesses ambientes (STRATFORD, ACREMAN & REES, 2011). Dessa forma, o relatório sobre áreas contaminadas para América Latina e Caribe elaborado pela Rede Latinoamericana de Prevenção e Gestão de Áreas Contaminadas (ReLASC), da qual o Brasil faz parte, sugere que as universidades possam suprir a demanda existente por profissionais multidisciplinares especializados, exercendo função de consultoria no desenvolvimento de AREs em áreas contaminadas (KOVALICK & MONTGOMERY, 2014).

Nesse sentido, o objetivo do presente estudo foi contribuir com o desenvolvimento de um esquema de Avaliação de Risco Ecológico (ARE), em uma área de alagamento intermitente potencialmente contaminada por derrame acidental de gasolina, integrando os compartimentos ambientais água superficial, sedimentos e água subterrânea. O presente estudo aborda o caráter de proteção das comunidades aquáticas, tendo em vista que a área alagada em questão está inserida em uma Área de Proteção Ambiental-APA, cujo objetivo principal é a conservação de processos naturais e da biodiversidade, através da adequação das atividades humanas na área (BRASIL, 2000).

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Desenvolver um esquema de Avaliação de Risco Ecológico para áreas alagadas contaminadas por gasolina, utilizando para tanto, um estudo de caso real.

1.2. Objetivos específicos

- Identificar e quantificar a presença de substâncias químicas de interesse (SQI) em amostras de três compartimentos ambientais da área de estudo: água superficial, sedimentos e água subterrânea;
- Elaborar um modelo conceitual para a área contaminada;
- Definir os valores de referência para as SQIs e estimar o risco químico em cada um dos compartimentos ambientais analisados para os receptores ecológicos;
- Avaliar a toxicidade das amostras dos diferentes compartimentos através de ensaios ecotoxicológicos com receptores aquáticos de diferentes níveis tróficos para o cálculo do risco ecotoxicológico em cada compartimento;
- Calcular o risco ecológico na matriz água, compartimentos água superficial e água subterrânea, a partir de biomarcadores vitelogenina e micronúcleo em TilápiadoNilo;
- Calcular o risco integrado, em série histórica, nos três compartimentos estudados, aplicando a metodologia da tríade holandesa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Conceitos e definições utilizados na Avaliação de Risco Ecológico (ARE)

Historicamente os potenciais efeitos adversos de contaminantes liberados no ambiente foram analisados levando-se em consideração apenas a avaliação do *perigo*. O *perigo* pode ser definido como o tipo e a magnitude do efeito provocado por um estressor. Geralmente, a avaliação do perigo é feita através da identificação de efeitos biológicos associados à exposição de receptores a diferentes concentrações de contaminantes, em estudos laboratoriais (CCME, 1996). O *risco*, por sua vez, é definido como a probabilidade de que um efeito adverso ocorra como resultado da exposição de um ecossistema, uma população ou um indivíduo, à determinada concentração do contaminante. Dessa forma, o risco é determinado por dois componentes: (i) a probabilidade de ocorrência de um evento adverso (a exposição aos receptores biológicos) e (ii) as consequências desse evento, ou seja, seus efeitos. Segundo Parkhurst *et al.* (1990), a necessidade de se avaliar o *risco* surgiu da percepção de que a avaliação do *perigo* estava associada a altos níveis de incerteza no que concerne a extensão, a magnitude e a probabilidade de efeitos adversos ocorrerem no ambiente.

De forma a integrar esses conceitos, o primeiro passo para a gestão contemporânea de áreas contaminadas é a formulação do problema, seguida da avaliação do risco, a qual inclui dois parâmetros distintos: a avaliação da exposição (dosagem) e a avaliação do perigo (efeitos). À combinação da avaliação da exposição e da avaliação do perigo dá-se o nome de *Caracterização do Risco*, que resulta na avaliação final da área e é utilizada para determinar uma possível intervenção no local. Nesse estágio, as soluções propostas pelos gestores visam amenizar a contaminação de forma a retomar o uso inicial do local e reduzir os riscos a este associado (SWARTJES, BREURE & BEAULIEU, 2011).

Um importante instrumento nos processos de decisão sobre a gestão de áreas contaminadas é a Avaliação de Risco Ecológico (ARE), ferramenta utilizada para avaliar a sustentabilidade dos ecossistemas permitindo uma análise mais

precisa dos riscos reais para os receptores ecológicos potencialmente afetados (JUNGER; LEON; MENDONÇA, 2001; SOUSA, 2005; NAKAGOME, et al., 2006; ARIAS et al., 2007; NIEMEYER; DA SILVA; SOUSA, 2007, FROHMER & MARTINS, 2008). A ARE é uma metodologia científica que visa quantificar ou identificar os riscos do efeito adverso de um contaminante ao ambiente (MINES & LACKEY, 2009) e tem por objetivo avaliar as alterações ecológicas ocasionadas pelas diversas atividades antropogênicas a um determinado sistema. Esta metodologia compreende os processos de coleta, organização e análise de informações para estimar a probabilidade de risco para organismos, populações (não humanas) e ecossistemas (SUTER, 2006).

Antes de se optar por realizar uma ARE em uma área contaminada, deve-se avaliar sua extensão e localização, uma vez que o custo envolvido para execução de uma ARE não justificaria altos investimentos em áreas muito reduzidas, ou em áreas que apresentem um histórico de contaminação por se encontrarem inseridas em zonas urbanas e/ou industriais. Entretanto, a decisão de aplicação de uma ARE em áreas de conservação natural não se baseia exclusivamente na sua extensão e justifica-se pelo seu papel central na manutenção dos recursos naturais (DAGNINO et al., 2008).

De acordo com Jensen & Mesman (2006) o tipo de ocupação do solo está diretamente relacionado aos níveis de contaminantes permitidos e aos riscos a estes associados. Assim, áreas de proteção ambiental e áreas agricultáveis constituem categorias em que se admite risco inexistente ou baixo risco ambiental. Em contrapartida, áreas urbanas e industriais podem admitir concentrações de contaminantes mais elevadas. Outro fator a ser previamente averiguado antes de se conduzir uma avaliação de risco é a existência de alternativas, menos custosas, como por exemplo a intervenção imediata para uma possível contenção e/ou remediação da área afetada.

Existem dois tipos principais de ARE. O primeiro trata da avaliação preditiva, muitas vezes associada à autorização e manuseamento de substâncias perigosas, como pesticidas ou novos produtos químicos lançados no mercado. Este tipo de ARE é realizado antes da liberação ambiental da substância em questão (JENSEN & MESMAN, 2006). O segundo tipo de análise de risco ambiental é retrospectivo, ou seja, descreve ou

estima mudanças nas populações e nas funções e estruturas de ecossistemas em áreas já poluídas (NIEMEYER et al., 2010). Ambos devem incorporar os princípios gerais de conservação para proteção ideal dos ecossistemas (JENSEN et al., 2001).

Os princípios que regem uma avaliação de risco ecológico são descritos em inúmeras publicações, como por exemplo, Ferguson *et al.* (1998), US EPA (1998), Suter *et al.* (2000), Lanno (2003), Weeks *et al.* (2004) e Thompson *et al.* (2005) e Swartjes (2011). De acordo com Swartjes *et al.* (2011), ao contrário da Avaliação de Risco à Saúde Humana, que se concentra em apenas uma espécie (ainda que complexa), o enfoque de uma ARE inclui todo o ecossistema, com as diversas espécies e os serviços ecossistêmicos a estas associadas. Por essa razão, para se garantir a manutenção desses serviços, deve-se assegurar a integridade dos organismos responsáveis por executá-los (ex: a microbiota decompositora do solo). No entanto, os efeitos no ecossistema não podem ser avaliados com base no somatório dos efeitos individuais de cada espécie. Por essa razão, a extrapolação das observações feitas em nível de indivíduo/população para nível ecossistêmico, constitui um dos maiores desafios à avaliação de risco ecológico.

De maneira geral, a ARE é realizada em etapas ou níveis de tal forma que à medida que a análise avança, os sucessivos níveis de uma avaliação requerem, como regra geral, cada vez mais tempo, esforços e investimentos financeiros, podendo incluir métodos preditivos, ou probabilísticos, bem como métodos descritivos (JENSEN & MESMAN, 2006).

Análises probabilísticas envolvem algum grau de incerteza na previsão do comportamento de um sistema e requerem variáveis aleatórias para descrição de seus componentes e de suas interações. A teoria da probabilidade é a única ferramenta analítica disponível para ajudar a mapear o imprevisível; ao descrever os estados de sistemas probabilísticos, esta utiliza o conhecimento passado para prever estados futuros. Em contrapartida, análises determinísticas envolvem o comportamento previsível de um sistema e seguem uma regra conhecida (lei, equação ou procedimento fixo), de modo que o estado de cada componente e de todo o sistema pode ser determinado, em qualquer etapa da análise, para qualquer momento do passado e do futuro (KIRCHSTEIGER, 1999).

2.2. Modelos de Avaliação de Risco Ecológico no contexto internacional

O modelo para realização de uma ARE pode variar consideravelmente, mas de modo geral, é norteado por três etapas: (i) a formulação do problema, com base em uma caracterização preliminar do local, (ii) as análises de varredura (*screening*), (iii) a avaliação detalhada e, por fim, (iv) a caracterização do risco, seguido pela (v) etapa de gerenciamento do risco pelos gestores. Na formulação do problema, os consultores da análise de risco resgatam o histórico da contaminação da área e dados já existentes, traçam as metas da ARE, desenvolvem o Plano de Análise, selecionam os *endpoints* (parâmetros) a serem analisados e elaboram o modelo conceitual da área. Durante a fase de análise, os assessores buscam avaliar a exposição dos receptores biológicos a fatores de estresse e a relação entre os níveis de estressores e seus efeitos ecológicos (USEPA, 1998). Na fase de caracterização dos riscos, os assessores estimam o risco por meio da integração dos dados de exposição e dos perfis estressor-resposta, a fim de determinar a adversidade ecológica potencial para a área contaminada. A caracterização dos riscos pode ou não ser dividida em etapas, como “varredura” e “avaliação detalhada”.

A interface entre os consultores, gestores de risco e as demais partes interessadas, desde a etapa inicial que envolve o planejamento de uma ARE até a etapa final desta caracterizada pela comunicação do risco, é de extrema importância para assegurar que o resultado de uma ARE possa ser utilizado como apoio à decisão da gestão. Devido à diversidade de qualificação e experiência necessárias, (especialmente em AREs complexas, que envolvem mais de um compartimento ambiental), os assessores e gestores de risco devem trabalhar com equipes multidisciplinares (USEPA, 1998).

Existem diferentes abordagens para a realização de uma avaliação de risco ecológico, as quais diferem de país para país, de maneira a obedecer às prescrições da legislação ambiental local. Atualmente, a *International Organization for Standardization* (ISO) está desenvolvendo uma metodologia internacional (ainda em versão rascunho “*draft*”) para ARE em solos

contaminados com base na abordagem da tríade, discutida no item 2.3. deste trabalho. A Tabela 1 compila os principais protocolos e modelos utilizados para a Avaliação de Risco Ecológico, no contexto internacional.

Tabela 1: Modelos de Avaliação de Risco Ecológico aplicados no mundo.

País	Documento	Comentário
América do Norte		
Estados Unidos, Agência de Proteção Ambiental (USEPA)	<i>Guidelines to Ecological Risk Assessment, 1998</i>	Documento base nos EUA, descreve o risco de maneira qualitativa e quantitativa
Canadá, Conselho Canadense de Ministérios do Ambiente (CCME)	<i>A Framework for Ecological Risk Assessment, 1996</i>	Modelo de ARE similar ao modelo americano. Abordagem em etapas
Europa		
Reino Unido, Agência Ambiental Britânica (EAUK)	<i>Biological Test Methods for Assessing Contaminated Land, 2004</i>	Abordagem em etapas, ARE baseou-se nos EUA, Canadá, Holanda e Austrália
Holanda, Instituto Nacional de Saúde Pública e Ambiental (RIMV)	<i>Ecological Risk Assessment for Contaminated Land, 2006</i>	Adaptação da tríade de Chapman <i>et al.</i> , 1985 para solos; também em etapas
Suécia, Agência Sueca de Proteção Ambiental (Naturvårdsverket)	<i>Introduction to a method. For inventories and risk classification of contaminated sites, 2002</i>	Baseou-se na tríade holandesa para solos
Noruega, Norwegian Environment Agency (Miljødirektoratet)	Ausência de documento nacional oficial.	Adaptação da tríade holandesa para solos
Ásia		
Austrália e Nova Zelândia, Conselho de Ambiente e Conservação, Conselho Nacional de Saúde	<i>Australian and New Zeland Guidelines for the Assessment and Management of Contaminated Sites, 1992</i>	Abordagem similar à americana, é iterativo e caracteriza o risco de maneira qualitativa e quantitativa

China, Ministério de Proteção Ambiental (MEP)	<i>Guidelines for Risk Assessment of Contaminated Sites; Technical Guidelines for Environmental Risk Assessment for Projects, 2009</i>	Regula os procedimentos para investigação de áreas contaminadas na China
África		
África do Sul, Departamento de Ambiente e Turismo (DEAT)	<i>Ecological Risk Assessment Guidelines (Claassen et al 2001a)</i>	Baseado no modelo de ARE americano e adaptado à realidade sul africana

Fonte: A autoria própria.

2.2.1. América do Norte (Estados Unidos e Canadá)

Uma das primeiras abordagens utilizadas na Avaliação de Risco Ecológico foi desenvolvida por Barnthouse & Suter (1986) para o *U.S. Office of Research and Development* (Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento Americano) no contexto da criação do *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act* (CERCLA). Este decreto deu origem ao programa *Superfund* (USEPA, 1989) muito conhecido e desenvolvido para detectar e quantificar áreas contaminadas por resíduos perigosos em território americano.

O guia de ARE americano desenvolvido pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA 1992a, 1998) é utilizado para avaliar o risco nas áreas contaminadas identificadas pelo programa *Superfund*, sendo esta avaliação específica a cada área analisada. Este modelo de ARE é composto por oito etapas, reagrupadas em quatro categorias: (1) Planejamento e escopo; (2) Formulação do problema, no qual objetivo da avaliação é articulado, o Modelo Conceitual da Área é (MCA) elaborado e um plano para a análise e caracterização de risco é determinado; (3) Análise, na qual os dados

são avaliados para determinar a provável ocorrência da exposição a fatores de stress (caracterização de exposição) e, dada esta exposição, o potencial e o tipo de efeitos ecológicos que podem ser esperados (caracterização de efeitos ecológicos); (4) Caracterização do risco, na qual os resultados da fase de análise são integrados para estimar e descrever os riscos potenciais, através do cálculo de coeficientes de perigo

Na etapa (3), a caracterização da exposição aos compostos tóxicos envolve a estimativa da exposição dos receptores biológicos identificados na área afetada através de cálculos que integram valores conhecidos de taxas de ingestão de água e alimentos, fatores de bioacumulação (BAF), peso corporal e a área de vida de cada espécie, conforme as equações desenvolvidas pela agência americana publicadas em *Wildlife Exposure Factors Handbook* (USEPA, 1993). Para a caracterização dos efeitos estabelecem-se os valores referência de toxicidade (TRV) que serão utilizados para a proteção da biota aquática/terrestre. Idealmente, o TRV é a dose ou a concentração mais elevada no meio, na qual nenhum efeito crônico ocorre, e acima da qual os efeitos crônicos adversos podem ocorrer. Coeficientes de perigo ou *hazard quotients* (HQ) são utilizados para estimar o potencial adverso de impactos ecológicos, quando existem dados de exposição e toxicidade suficientes, e são o produto da razão entre a exposição estimada e o TRV. Um HQ menor que 1 ($HQ < 1$) indica um potencial adverso não significativo aos receptores biológicos devido à exposição a um determinado composto, ao passo que um HQ maior ou igual a um ($HQ \geq 1$) indica um efeito adverso potencial devido à essa exposição. A fase de caracterização do risco inclui um resumo das incertezas científicas, dos pontos fortes e das limitações das análises realizadas. Mais detalhes a respeito desse modelo de avaliação de risco ecológico podem ser obtidos em documentos elaborados pela agência de proteção ambiental americana.

No Canadá, o guia para ARE foi elaborado pelo Conselho Canadense de Ministérios do Ambiente (CCME) no contexto do Programa Nacional de Remediação de Áreas Contaminadas de 1989 (CCME, 1996). O programa teve duração de cinco anos e visou avaliar e remediar áreas de alto risco de contaminação no país. Esse guia canadense para execução de uma ARE consiste de três níveis: (1) avaliação de varredura (*screening*), caracterizada

pelo emprego de métodos simples e qualitativos, apoia-se em dados da literatura; (2) ARE preliminar quantitativa, etapa intermediária que promove informação quantitativa a partir de coleta de dados em campo e em laboratório; (3) ARE quantitativa detalhada incorpora métodos quantitativos e modelos preditivos mais completos para a redução das incertezas, não é obrigatoriamente necessária. Embora a ARE quantitativa detalhada não inclua obrigatoriamente todos esses componentes, cada nível inclui os seguintes componentes: caracterização dos receptores, avaliação da exposição, avaliação do perigo e caracterização dos riscos. A necessidade de se progredir no modelo é definida pelo grau de incerteza associado à estimativa do risco determinado ao fim de cada nível. As fontes de incerteza previstas pelo modelo incluem o efeito estocástico, o conhecimento incompleto e as falhas humanas.

Atualmente, encontra-se disponível uma versão atualizada do modelo canadense, de 2012, a qual inclui a abordagem de linhas de evidência (LoEs), assim como a atribuição de peso aos diferentes componentes analisados em uma ARE. Além do guia nacional para avaliação de risco, existe no país uma série de documentos disponíveis elaborados por diferentes províncias (ex. Quebec, Alberta, British Columbia) a fim de avaliar fontes de contaminação específicas a cada uma destas. Detalhes sobre o quadro canadense podem ser obtidos nos documentos oficiais emitidos pelo CCME (1996, 1997^a, 1997^b, 2012).

2.2.2. Europa (Reino Unido, Holanda, Suécia e Noruega)

No Reino Unido, a parte IIA do *Environmental Protection Act* (TSO, 1990) promulgado pela Lei do Ambiente de 1995, estabelece um modelo jurídico para lidar com a contaminação de áreas terrestres. Este modelo foi desenvolvido pela Agência Ambiental Britânica (WEEKS & COMBER, 2005) baseado em Burns & Crane (2002) e seguiu os esquemas de ARE propostos pelos Estados Unidos, Austrália, Canadá e Holanda (SEMANAS, 2004). Conforme a abordagem da Tríade, este modelo é composto por fases iniciais de varredura (*screening*) e níveis subsequentes destinados a tornar a avaliação de risco o mais realista possível. Inicia-se com o desenvolvimento de um Modelo

Conceitual da Área (*Conceptual Site Model*), denominado "Nível 0", no qual são compiladas todas as informações sobre a área investigada, assim como seus limites e identificação das rotas de exposição do contaminante e dos possíveis receptores biológicos envolvidos. As informações são então analisadas para verificar se a área se enquadra nas considerações de área contaminada previstas pela parte IIA do ato de proteção ambiental. O "Nível 1" ou fase de varredura, identifica se determinado local pode ou não ser excluído de investigações detalhadas. Esta decisão baseia-se na comparação de análises químicas dos contaminantes no solo, em relação aos valores de referência legais permitidos; etapa complementada com análises toxicológicas para assessorar a contaminação substâncias que ainda não possuam valores de referência definidos. Testes biológicos são usados no "Nível 2", os quais avaliam se a presença de contaminantes acima de valores permitidos pode traduzir-se em feitos nocivos aos receptores. No "Nível 3" as análises são feitas para reduzir as possíveis incertezas na correlação entre as análises químicas e biológicas (WEEKS & COMBER, 2005). Mais detalhes sobre este modelo estão disponíveis na literatura eletrônica.

Na Holanda, a Lei de Proteção do Solo foi introduzida em 1986 e ampliada em 1994, incorporando a avaliação de risco como um procedimento para se determinar a urgência da remediação de áreas contaminadas (SWARTJES, CARLON & WIT, 2008). Nesse sentido, o Ministério Holandês da Habitação, Ordenamento do Território e Ambiente (VROM, sigla em holandês) estabeleceu uma série de valores de intervenção e valores-alvo para avaliação da contaminação do solo e das águas subterrâneas (VROM, 2000). Os valores de intervenção indicam quando as propriedades funcionais de um solo estão seriamente prejudicadas tanto para os seres humanos quanto para o ambiente. A identificação de áreas contaminadas foi significativamente aprimorada pelo uso da abordagem tríade (integração de três linhas de evidência) adaptado ao compartimento solo pelo *Nacional Institute of Public Health and Environment* (JENSEN & MESMAN, 2006). A tríade holandesa, norteada pelo modelo tríade para sedimentos (LONG & CHAPMAN, 1985) será abordada em detalhes no próximo item deste estudo.

O Parlamento sueco (Riksdag) adotou objetivos de qualidade ambiental para 16 áreas no interior do país. Os objetivos visam garantir a qualidade do

ambiente na Suécia e a sustentabilidade de seus recursos naturais e culturais a longo prazo. Anualmente, o Conselho reporta ao Governo sobre o progresso feito para atingir os objetivos ambientais estabelecidos pelo Parlamento. A Agência Sueca de Proteção Ambiental (Naturvårdsverket) listou quatro classes industriais, de diferentes segmentos, como ponto de partida preliminar antes de se iniciar uma ARE mais aprofundada. As atividades industriais de classes I e II (casas de fundição, postos de gasolina, locais de despejo de resíduos e de armazenamento de madeiras, etc) devem comprometer-se, automaticamente, a realizar uma classificação do risco baseada em dados prévios disponíveis, a partir do uso de *softwares* de análise de risco, como etapa preliminar do procedimento de ARE (JENSEN & HANSEN, 2012). Os níveis do modelo de avaliação de risco ecológico sueca incluem: (1) Classificação do risco; (2) Avaliação de risco básica; (3) Avaliação de risco detalhada. Em cada nível uma avaliação integrada é realizada com base em quatro fatores:

1. Avaliação do perigo (depende das propriedades físico-químicas do contaminante);
2. Grau de contaminação (concentração de contaminantes no ambiente);
3. Mecanismos de transporte e destino ambiental (natureza do solo e hidrogeologia local);
4. Sensibilidade e valor de proteção ambiental (com base no risco de exposição à saúde humana e ecológica).

Assim, o primeiro passo para se avaliar o risco de uma área potencialmente contaminada é a classificação do risco, a qual funciona como ferramenta preliminar para o estabelecimento de áreas prioritárias para remediação. Esta baseia-se em levantamentos bibliográficos, visitas a campo e entrevistas com os atores sociais envolvidos (*stakeholders*). Geralmente nessa fase não há coleta de amostras no local. Como mencionado, quatro aspectos da área contaminada são considerados a fim classificar o risco, os quais são avaliados separadamente de maneira qualitativa e classificados em leve, moderado, alto e muito alto. Ao final, há integração dos quatro aspectos considerados em uma avaliação abrangente. A classificação de risco inclui as matrizes ambientais: solo, água subterrânea, água superficial e sedimentos,

bem como edificações contaminadas. Aterros, e afins são considerados “solo” e as avaliações são realizadas separadamente para cada contaminante e para cada matriz ambiental em que ocorrem.

A etapa subsequente é a avaliação básica, a qual é realizada apenas em áreas consideradas contaminadas pela etapa anterior, e visa determinar o nível de contaminação. Nessa etapa inicia-se uma avaliação do risco de maneira quantitativa, através da coleta de amostras de água, solo, água subterrânea, etc., identificação dos contaminantes e posterior comparação aos valores orientadores estabelecidos para cada compartimento ambiental, com vistas à proteção à saúde humana e ecológica. A Agência Sueca de Proteção Ambiental desenvolveu um modelo para derivar valores de referência para áreas contaminadas, o qual está disponível para *download* em formato Excel na página do SEPA. Um fator importante na derivação destes é o tipo de ocupação do solo, que irá determinar as atividades suscetíveis de ocorrer no local, definindo, portanto, quais possíveis receptores estão expostos aos contaminantes. A última fase caracteriza-se pela avaliação detalhada, que possui o mesmo objetivo da fase anterior: estimar o nível de risco da área e verificar se esta necessita ou não ser remediada. Esta etapa é realizada quando não há valores orientadores para os contaminantes encontrados, quando há elevada incerteza em relação ao nível de risco ou ainda quando os pré-requisitos gerais para avaliação não foram considerados. Outro fator para se realizar uma avaliação detalhada é o alto custo da remediação, logo esta deve respaldar a necessidade de remediar uma área. Uma avaliação detalhada deve ser realizada sempre que houver suspeitas de que as orientações genéricas subestimam ou superestimam os riscos ambientais e epidemiológicos. Os procedimentos para tal avaliação são os mesmos da etapa anterior, porém em comparação à avaliação básica, as condições específicas do local são consideradas com maior ênfase. Orientações detalhadas sobre como combinar os fatores de risco e coletar dados relevantes para ARE encontram-se publicadas em versões eletrônicas pela *Swedish Environment Protection Agency*:

Os solos contaminados na Noruega passaram a ser regulados através do *Pollution Act* (Ato da Poluição) em 1981, o qual incorporou o princípio do poluidor-pagador. De modo geral, qualquer tipo de poluição aos solos é

proibida por lei e pode ser penalizada, a menos em casos especiais de disposição concedida pelas autoridades. A avaliação de risco de solos contaminados na Noruega baseia-se principalmente na utilização dos objetivos gerais de qualidade ou nos valores de referência para solos, chamados, na Noruega, de valores normativos (JENSEN & HANSEN, 2012). É recomendado que a ARE seja executada apenas nos casos em que o valor normativo é excedido, e que haja presença de um corpo hídrico receptor, ou ecossistema vulnerável nas adjacências da área. A ARE norueguesa está prevista em três etapas e inicia-se com um estudo preliminar em *desktop*, seguindo por uma investigação preliminar e finalmente, por uma investigação principal. Os valores normativos são baseados em resultados de estudos epidemiológicos e ecotoxicológicos para a proteção da saúde humana e ecossistêmica (inclui todas as matrizes ambientais) respectivamente. Estes são utilizados para embasar uma avaliação preliminar e, quando são encontradas substâncias em concentrações acima destes, há indicação para se prosseguir com análises no local. O resultado da investigação preliminar irá indicar se o nível de qualidade ambiental é considerado aceitável para o tipo de ocupação do solo. O nível de qualidade ambiental pode ser classificado de 1 a 5 em: (1) muito bom, (2) bom, (3) moderado, (4) ruim e (5) muito ruim em função dos valores normativos para o compartimento ambiental analisado. A aceitação do nível de qualidade varia em função do uso da terra e da profundidade solo. A etapa final, ou investigação principal, inclui indicações específicas para a área de estudo e pode exigir modelos de dispersão de contaminantes, avaliação de risco à saúde humana, entre outras exigências. A contenção da contaminação, prevista pelo *Pollution Act*, é assegurada por meio de modelos de dispersão e métodos de avaliação de risco desenvolvidos para ecossistemas aquáticos. Em casos em que a área contaminada dispersa um conjunto complexo de substâncias perigosas em ambientes aquáticos, uma ARE específica deve ser conduzida através de testes ecotoxicológicos com o sedimento e com a água intersticial não diluída. Informações detalhadas a respeito do modelo de ARE norueguês encontram-se em versão eletrônica na homepage da Agência Ambiental Norueguesa.

2.2.3. Ásia / Pacífico (Austrália / Nova Zelândia/ China)

Na Austrália e Nova Zelândia, o guia para investigação de risco em áreas contaminadas foi elaborado conjuntamente pelo Conselho de Ambiente e Conservação (*Australian and New Zeland Environment and Conservation Council*) e pelo Conselho Nacional de Saúde e Pesquisa Médica (*Nacional Health and Medical Research*) em 1992. Este modelo de ARE para solos é composto por uma avaliação preliminar do local, na qual é determinada se investigações detalhadas devem ser conduzidas a *posteriori*. Em caso afirmativo é realizado o levantamento de dados históricos do local, a descrição de uso da terra, assim como amostragens de solo representativas para comparação com o guia australiano de investigação para solos (*Australian Soil Investigation Guidelines*). A partir dessa comparação, dois resultados são possíveis: ausência de problemas aparentes (no qual nenhuma ação é tomada) ou problema potencial, no qual será definido um Plano de Trabalho e um Plano Participação da Comunidade. Essa etapa envolve a avaliação da natureza e extensão da contaminação, a avaliação do risco humano, e avaliação de impacto ambiental. Caso não haja detecção de impacto na etapa anterior, nenhuma ação deverá ser tomada além do monitoramento da área. Caso algum impacto seja diagnosticado, um novo Plano de Trabalho é elaborado para a mitigação de impactos e para a remediação da área, que deve ser acompanhada por meio de monitoramentos futuros.

Na China, em 1990, a *State Environmental Protection Administration* (SEPA) já exigia uma avaliação de risco ambiental para averiguar a existência de acidentes potenciais. Segundo a agência, novos projetos e expansões de projetos já existentes das indústrias química, petrolífera, nuclear e farmacêutica, que apresentassem uma chance significativa de acidentes, deveriam ser avaliados em termos de seus riscos ao ambiente, como parte da avaliação global do impacto ambiental do projeto. No entanto, até 2004, as avaliações de risco foram conduzidas de acordo com as orientações e documentos técnicos produzidos por outros países (ex. UNNRG, 1975, World Bank, 1985^a, ADB, 1990). Com base nesses documentos, em dezembro de 2004, o Ministério do Ambiente da China (que substituiu o SEPA em 2008) emitiu um guia com orientações técnicas para avaliação de risco ecológico, que

descreve e define os procedimentos e métodos a serem utilizados em uma ARE. Desde que esse guia foi publicado, a avaliação de risco tem sido gradualmente padronizada e aprimorada, mas apesar disso, o processo de implementação da ARE na China, ainda se encontra em seus estágios iniciais (MENG et al., 2012). De modo geral, as avaliações têm se concentrado principalmente em projetos de construção e são administradas por agências governamentais. Mas apesar do planejamento para essas avaliações estar se tornando um foco crescente de atenção, muitas políticas de apoio necessárias à regulamentação da ARE ainda não foram emitidas. Com base nos resultados de cinco anos de estudos, um índice de avaliação de risco ambiental foi desenvolvido por Qu *et al.* (2010) a partir de uma análise com dois componentes: (i) o perigo representado pelo risco cumulativo de todas as substâncias potencialmente perigosas e (ii) a fragilidade do ecossistema para avaliar o estado de risco ambiental em cada província chinesa. Dessa forma, as províncias foram divididas em regiões com alto, médio e baixo risco. Xu e Liu (2009) propuseram um método de ARE baseado na utilização de informações sobre a dispersão de poluentes, o qual identifica, de forma eficaz, cada fonte individual de risco ambiental.

2.2.4. África (África do Sul)

Na África do Sul, o protocolo para avaliação de risco faz parte da Gestão Integrada do Ambiente (*Integrated Environmental Management*), instrumento central do *South Africa's National Environmental Management Act* (NEMA) de 1998 (CLAASSEN *et al.*, 2001a). Este documento foi elaborado pelo Departamento de Ambiente e Turismo (DEAT, 2002) e apresenta as diversas metodologias empregadas no mundo para se executar uma avaliação de risco ecológico: a canadense (CCME, 1996), as antigas metodologias inglesa e holandesa (UK DOE, 1995; MHPPE, 1989), sueca (SWEEDSH EPA, 1999), australiana (ANZECC/ NHMRC, 1992), asiática (GEF/UNDP/IMO, 1999), dentre outros documentos extraoficiais. O protocolo sul africano de avaliação de risco ecológico para áreas contaminadas baseou-se principalmente no modelo americano (USEPA, 1998) com adaptações à realidade sul-africana (MURRAY

& CLAASSEN, 1999; CLAASSEN, 2000). A partir desse modelo, foi desenvolvido um novo modelo de ARE voltado para a gestão de recursos hídricos no país, especialmente para o ambiente dulcícola (CLAASSEN, 2003).

2.2.5. América Latina (Brasil)

O estado de São Paulo foi o pioneiro a estabelecer os valores orientadores para solos e água subterrânea, publicados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001). Em 20 de fevereiro de 2014, foi aprovada pela CETESB uma nova Decisão de Diretoria nº 045/2014 que revisa os valores orientadores para os solos e águas subterrâneas do estado, entre outras providências. Tal iniciativa foi utilizada como exemplo para estabelecer os valores orientadores nacionais para solos e água subterrânea.

Em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas, a CETESB aperfeiçoou tal procedimento em 22 de julho de 2007 pela Decisão de Diretoria nº 103 a qual estabeleceu uma metodologia própria, que visa delimitar regiões de interesse no estado para realizar investigações preliminares com base na identificação de áreas possivelmente contaminadas, seguidas de investigações confirmatórias e de avaliação de risco à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido, após investigações detalhadas. De acordo com a Política Nacional do Ambiente (Lei nº 6.938 de 1981), são considerados bens a proteger:

- a saúde e o bem-estar da população;
- a fauna e a flora;
- a qualidade do solo, das águas e do ar;
- os interesses de proteção à natureza/paisagem;
- a ordenação territorial e o planejamento regional e urbano;
- a segurança e ordem pública.

Denota-se, ainda que de maneira implícita, a abordagem de uma avaliação de risco ecológico na referida Decisão de Diretoria, uma vez que os bens a proteger incluem fauna e flora e a qualidade de solos, águas e ar.

Em nível nacional, a Avaliação de Risco Ecológico está prevista no Art. 27 § 1º da Resolução CONAMA Nº 420 de 28 de dezembro de 2009 (alterada pela Resolução CONAMA nº460 de 30 de dezembro de 2013), a qual 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 tais substâncias em decorrência da atividade humana. Assim, de acordo com o referido *Art. 27. § 1º*:

“Nas situações em que a existência de determinada Área Contaminada sob Investigação (AI) ou Área Contaminada sob Intervenção (ACI) possa implicar em impactos significativos aos recursos ambientais, o gerenciamento do risco poderá se basear nos resultados de uma avaliação de risco ecológico, a critério do órgão ambiental competente” (BRASIL, 2009).

A resolução (RC 420/2009) instituiu igualmente a criação do Banco de Dados Nacional de Áreas Contaminadas (BDNAC) com a finalidade de tornar públicas as informações sobre áreas contaminadas e suas principais características, a partir de dados disponibilizados por órgãos e entidades estaduais de ambiente. Mas apesar da iniciativa, apenas três estados brasileiros (Rio de Janeiro, São Paulo e Minas Gerais) dos vinte seis estados e Distrito Federal apresentam relatórios anuais sobre as áreas contaminadas e dispõem de dados cadastrados para consulta pública, disponíveis nos sites dos respectivos órgãos ambientais.

Em São Paulo, a CETESB elabora anualmente desde 2002 o Relatório de Cadastro das Áreas Contaminadas e Reabilitadas do estado. Em Minas Gerais, desde 2009, a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) disponibiliza o Inventário de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, assim como de áreas suspeitas de contaminação. No Rio de Janeiro, em 2013, o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) lançou a 1ª Edição do Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado do Rio de Janeiro (para indústrias, aterros de resíduos, viação e postos de gasolina) que contava com 160 áreas contaminadas e reabilitadas. A 2ª edição do documento, revisada em 2014, cadastrou 270 áreas e a 3ª edição, em 2015, atualizou 328 áreas.

Não existe ainda no Brasil um consenso a respeito da padronização do modelo de ARE a ser adotado. A partir de 2015, um grupo de trabalho organizado pelo Comitê de Gestão de Resíduos da Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT realiza desde de março, reuniões mensais de trabalho nas cidades do Rio de Janeiro e São Paulo, com o objetivo de discutir a elaboração de uma norma brasileira para o modelo de análise de risco ecológico. A norma irá contemplar ambientes terrestres e aquáticos.

2.3. A Triáde Holandesa

No contexto da avaliação de áreas contaminadas foi desenvolvida nas Holanda a metodologia *Sediment Quality Triad* (SQT) para a avaliação de risco em sedimentos (LONG & CHAPMAN, 1985). Tal método consiste na análise de três componentes: a química do sedimento, a fim de determinar uma possível contaminação, os bioensaios, para a avaliação da toxicidade e a análise da comunidade bentônica para avaliação da estrutura do *habitat*. Até o presente momento, estes três aspectos originais da tríade são utilizados na fase de varredura da avaliação risco ecológico de sedimentos contaminados (CHAPMAN & MCDONALD, 2005).

Posteriormente, essa metodologia foi adaptada na Holanda para análise de risco em solos (JENSEN & MESMAN, 2006), sendo aplicada na Inglaterra pela *British Environmental Agency*, em diversos países da Europa e no Brasil (NIEMEYER et al., 2010). A utilização deste método permite a investigação dos possíveis efeitos negativos de produtos químicos utilizados, nos diferentes níveis de organização biológica, seja a partir de um organismo único, uma população ou em nível de comunidade (CHAPMAN, 1990). Tal metodologia baseia-se na integração de três linhas de evidência (LoE): a química, a ecotoxicológica e a ecológica, para o cálculo do risco final da área estudada.

A LoE química detecta a concentração das substâncias químicas de interesse (SQI) às quais o ambiente encontra-se exposto, e as compara com os valores de referência estabelecidos por lei. Caso tais valores não estejam previstos na legislação nacional, recorre-se à literatura estrangeira pertinente à substância analisada.

A LoE ecotoxicológica avalia os efeitos dos compostos xenobióticos sobre a biota por meio de bioensaios com organismos-teste padronizados, de diferentes níveis tróficos. Os resultados de análises ecotoxicológicas vêm sendo aplicados para derivar limites de risco e estipular valores de qualidade ambiental (valores de referência) a partir da (i) Concentração de Efeito Não Observado (CENO), a qual consiste em estabelecer a concentração de contaminante que não afeta as espécies estudadas por meio de diluições em série e da (ii) Distribuição da Sensibilidade de Espécies ou *Species Sensitive Distribution* (SSD). SSDs são modelos criados a partir dos resultados de testes de toxicidade em laboratório (como por exemplo, a CL₅₀) no qual diferentes espécies são expostas a um único contaminante em condições controladas. Dessa forma, os SSDs são gerados através da distribuição estatística ou de uma função empírica da proporção de espécies afetadas em função da concentração do estressor (dose-resposta) (POSTHUMA, SUTER & TRAAS, 2002). Existem atualmente três bases de dados disponíveis para a consulta de SSD para ambientes aquáticos e terrestres: a ECOTOX e a *Environmental Residue-Effects Database*, ambas disponibilizadas pela agência ambiental americana, e o programa ETX, desenvolvido pela agência ambiental holandesa.

De modo geral, a LoE ecológica mede os efeitos da poluição sobre os receptores ecológicos através de observação e levantamentos em campo, a partir de índices específicos (como o índice de qualidade biológica do solo [SBQ] e o índice de Estado Trófico [IET] de águas superficiais) e também por análises de função e estrutura de comunidades (riqueza-abundância, diversidade e densidade de espécies) (SANCHEZ, 2012).

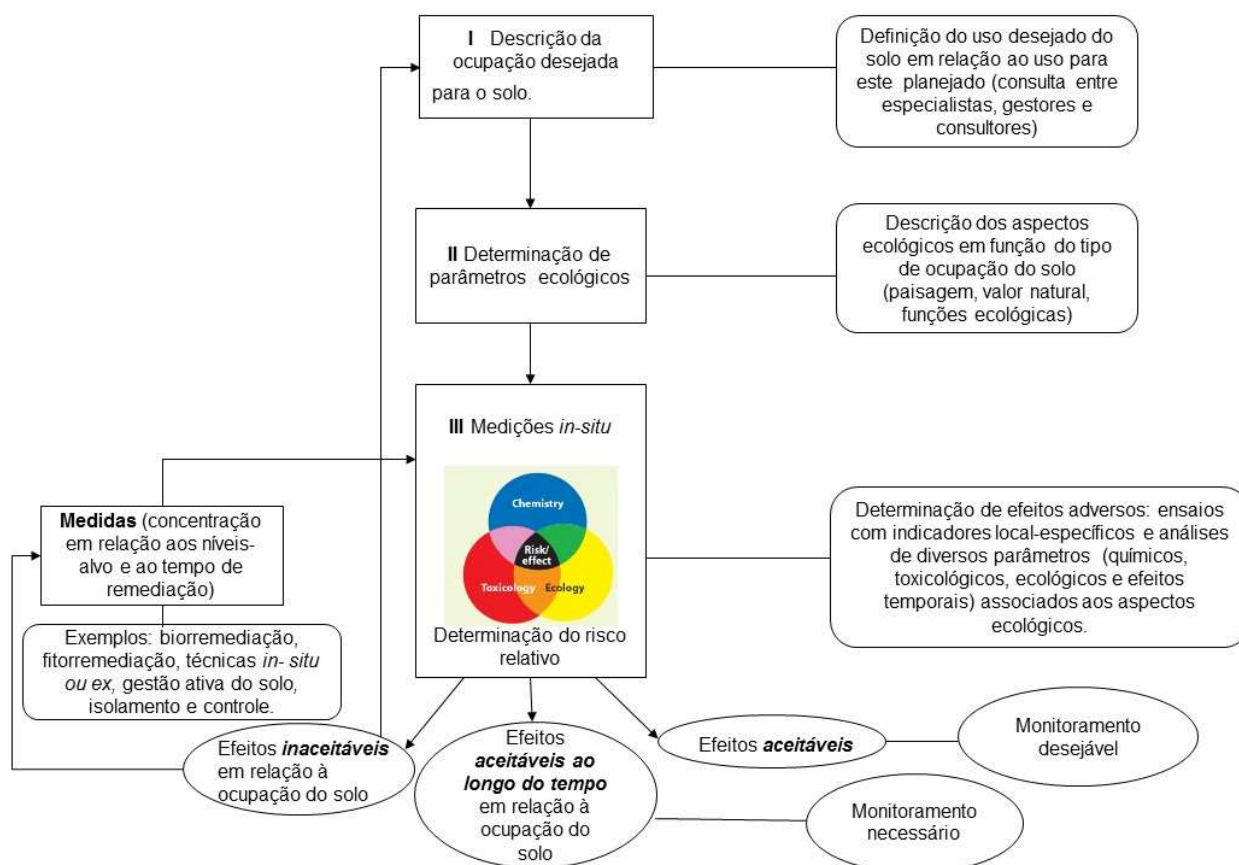
De acordo com Chapman (1996), poucas alterações foram propostas para o modelo original de linhas de evidência do SQT e as linhas química e toxicológica mantiveram-se inalteradas. A terceira linha (LoE ecológica) que se restringia unicamente à análise de fauna bentônica, no entanto, foi posteriormente expandida a fim de avaliar uma ampla categoria de alterações da comunidade aquática residente.

Nesse sentido, Chapman & Hollert (2006) propõem uma série de análises passíveis de substituir o estudo de comunidades em sedimentos (Chapman 1986; Chapman et al. 1987b) na LoE ecológica. Dentre tais análises

configuram: (1) testes de histopatologia de peixes; (2) ensaios de toxicidade *in-situ*; (3) estudos de colonização de substratos contaminados artificialmente em laboratório; (4) bioensaios com biomarcadores para genotoxicidade e desregulação endócrina, entre outros. O estudo também sugere a incorporação de novas linhas de evidência ao modelo, transformando-o em tétrede, pêntade e mesmo héxade.

O modelo de norteador do presente estudo (JENSEN; MESMAN, *op.cit.*) compreende três etapas conforme a Figura 1: Etapa I. Caracterização da área e descrição do uso da terra; Etapa II. Determinação dos aspectos ecológicos; Etapa III. Avaliação em níveis da área monitorada (Tríade) que por sua vez é constituída de 4 níveis: *Nível 1: Varredura simples; Nível 2: Varredura refinada; Nível 3: Avaliação detalhada e Nível 4: Avaliação final.*

Figura 1: Fluxograma de uma Avaliação de Risco Ecológico de acordo com a tríade holandesa proposta por Jensen e Mesman, 2006.



Fonte: Traduzido de Jensen & Mesman (2006).

Dessa forma, a análise de risco ecológica (ARE) deve ser executada de maneira hierárquica, na qual uma série de decisões deve ser tomada a cada etapa, a fim de se avançar no modelo e caracterizar o risco na área contaminada. De acordo com os autores, o Nível 1 visa produzir uma prévia representação espacial do risco, a fim de determinar se certa área pode ser ou não excluída das análises dos níveis superiores. Essa exclusão está relacionada ao fato da área investigada representar pouco ou nenhum risco para os receptores ecológicos relevantes, ou inversamente, por indicar risco elevado, havendo necessidade imediata de medidas de remediação. Caso os resultados sejam insuficientes para a determinação do risco, deve-se prosseguir com as análises no Nível 2 (CRITTO et al., 2007). De maneira análoga, valores elevados de desvio entre as três LoEs, indicam incongruência nos resultados químico, ecotoxicológico e ecológico. Os desvios indicam incertezas quanto ao nível risco encontrado, sendo sugerido prosseguir com análises mais detalhadas em níveis superiores, conforme o tipo de ocupação do solo (área natural, residencial, industrial) e o risco aceitável nessas áreas (Tabela 2).

Tabela 2: Desvio entre as linhas de evidência e nível de risco ambiental (RIAmb, tradução de EnvRI) aceitável ou não, conforme a ocupação do solo e recomendações.

Desvio (D)	Nível de Risco	Conclusão (tipo de ocupação do solo ^a)	
		Aceitável	Não aceitável
D < 0,4	0,00< AmbRI<0,25	N, A, R, I	
	0,25< AmbRI<0,50	A, R, I	N, A (com espécies de interesse)
	0,50< AmbRI<0,75	I, [R]	N, A, R (com função agrícola/ecológica)
	0,75< AmbRI<1,00	I (solo impermeabilizado)	N, A, R, I (com função agrícola/ecológica)
D > 0,4 estudos posteriores	0,00< AmbRI<0,25	A, R, I	N, A (com espécies de interesse)
	0,25< AmbRI<0,50	I, [R]	N, A, R (com função agrícola/ecológica)
	0,50< AmbRI<1,00	I (solo impermeabilizado)	N, A, R, I (com função agrícola/ecológica)

^a N= área natural; A= área agrícola; R= área residencial; I= área industrial

Fonte: Adaptado de DAGNINO et al. (2008).

As ferramentas utilizadas para a análise de informações sobre cada LoE no Nível 1, além de predizerem os potenciais efeitos danosos de uma área, devem ser rápidas, de fácil aplicação e baixo custo operacional. Os níveis 2 e 3 são realizados para reduzir as incertezas sobre o risco real na fase anterior. Segundo os autores, no Nível 2 por exemplo, a LoE química pode compreender técnicas de extração para avaliar a fração de contaminantes biodisponível nas amostras coletadas e a LoE ecotoxicológica, pode contar com ensaios crônicos que avaliem, por exemplo, a reprodução de espécies. Assim, as informações fornecidas pelos níveis anteriores podem ser utilizadas como base na avaliação da próxima etapa, sucessivamente, de forma que, ao final de cada nível uma decisão final é tomada. Essa abordagem em níveis é recomendada por várias razões, sendo a relação custo-benefício a mais importante para execução de modelo, pois caso nenhuma inconsistência seja encontrada no primeiro nível da Tríade, a avaliação de risco ecológico pode ser concluída e as medidas cabíveis podem ser tomadas (por exemplo, a remediação dos *hot spots* na área contaminada), sem que haja gastos extras na elucidação do risco ambiental. Ao contrário, na existência de resultados conflitantes, investigações mais profundas se fazem necessárias, em uma etapa superior do modelo.

Outra vantagem da tríade holandesa é a derivação de resultados das linhas de evidências de forma a para quantificar o risco em questão, ao invés das representações qualitativas, como o uso de símbolos "+" e "-" propostos

por Chapman (1995). O emprego de uma escala de risco variando de 0 a 1, correspondendo a um risco mínimo e a um risco máximo, respectivamente, proporciona uma informação a mais a respeito da magnitude do risco em cada ponto amostral, gerando o gradiente de contaminação da área afetada. Caso o resultado de um método empregado em uma das LoEs não possa ser derivado numa escala de 0 a 1, este não é aplicável no contexto da abordagem da tríade proposta por Jensen & Mesman (2006).

A Tríade holandesa prevê igualmente a aplicação do método de peso das evidências ou *weight of evidence* (WoE) aos diferentes *endpoints* analisados, aos níveis e às linhas de evidência (BATLEY et al., 2002; CHAPMAN et al., 2002, JENSEN; MESMAN, 2006; SEMENZIN et al., 2007; DAGNINO et al., 2008) a fim de determinar os possíveis impactos ecológicos em uma área contaminada. O WoE atribui pesos diferenciados a cada componente da tríade, a fim de garantir a qualidade e congruência dos dados obtidos a partir das diferentes LoE (SAMPLE et al., 2014). Tal abordagem inclui tanto os resultados de observação em campo (baseado em parâmetros ecológicos), quanto os componentes investigados em laboratório (determinações das relações toxicológicas de causa e efeito para estressores físicos e / ou químicos) (BURTON et al., 2002b). Geralmente, atribui-se os maiores valores aos parâmetros que descrevem impactos sobre comunidades/populações. Em contrapartida, pesos menores são atribuídos à linha de evidência química (DAGNINO et al., 2008).

Segundo Jensen & Mesman (2006), para se aplicar o método de atribuição de peso (WoE), alguns princípios básicos devem ser observados:

- Pode-se aplicar peso diferenciado a certos parâmetros devido a considerações ecológicas, o que deve ser decidido durante o desenvolvimento do modelo conceitual da área. Isso permite uma atenção especial às espécies-chave, ou espécies em extinção.
- O grau de incerteza também é contabilizado na atribuição de peso diferenciado, em testes com elevada incerteza ou com alta variabilidade de resultados pode-se atribuir peso menor.
- Em ecossistemas altamente dinâmicos, os efeitos medidos e calculados nos receptores biológicos podem diferir, não sendo fidedignos à realidade.

2.4. Bioindicadores aquáticos no monitoramento de áreas contaminadas

Uma importante ferramenta empregada no monitoramento ambiental é a Ecotoxicologia. Esta ciência estuda os efeitos de produtos químicos antropogênicos sobre os diferentes níveis de organização biológica, desde o nível molecular e celular até níveis mais complexos, como ecossistemas. Testes de toxicidade aquática são bastante utilizados no mundo, uma vez que estes ecossistemas constituem os principais receptáculos de contaminantes, sejam estes lançados diretamente nos corpos d'água por meio de descargas de efluentes, ou indiretamente, por emissões atmosféricas e deposição no solo (CONNON, GEIST & WERNER, 2012).

A princípio, qualquer espécie aquática pode ser utilizada em testes de ecotoxicidade, no entanto, estas devem apresentar as seguintes características: seletividade constante e elevada aos contaminantes; disponibilidade e abundância; uniformidade e estabilidade genética de populações; representatividade de seu nível trófico; significado ambiental em relação à área de estudo; ampla distribuição e importância comercial e; facilidade de cultivo e de adaptação às condições de laboratório (ADAMS & GREELEY, 2000). Além disso, devem ser utilizadas espécies cuja fisiologia, genética e comportamento sejam bem conhecidos, a fim de facilitar a interpretação dos resultados. Testes de toxicidade aguda são utilizados para avaliar a relação concentração-resposta em relação à sobrevivência de indivíduos, testes crônicos por sua vez, buscam avaliar efeitos subletais de contaminantes em relação à reprodução, crescimento e ao comportamento de indivíduos.

Para a avaliação de águas superficiais no monitoramento de ambientes aquáticos, inúmeras espécies de algas são utilizadas em ensaios ecotoxicológicos uma vez que estas respondem prontamente às alterações ambientais (BELLINGER & SIGEE, 2015). A análise da fitotoxicidade de determinada substância é um componente importante em AREs, uma vez que os produtores primários representam nível trófico essencial em qualquer ecossistema (HOFFMAN et al., 2002). Espécies de microcrustáceos zooplantônicos, como os Daphnídeos, também são amplamente analisadas no contexto da poluição aquática, por serem altamente sensíveis a compostos

xenobióticos presentes na coluna d'água. Assim como algas e invertebrados aquáticos, peixes teleósteos tem se tornado organismos-teste de frequente escolha no monitoramento da poluição, por serem sensíveis, e por ocuparem diferentes níveis na cadeia trófica.

Quanto à avaliação da toxicidade em sedimentos, estes são considerados como fonte e sumidouro de contaminantes em ambientes aquáticos, havendo um interesse crescente em analisar organismos que se enterram neste substrato, como os invertebrados bentônicos (crustáceos anfípodos, poliquetas e moluscos). Algumas espécies de peixes demersais (ex. *Clevelandia ios*), as quais vivem associadas aos sedimentos, são igualmente utilizadas na avaliação da bioacumulação de substâncias nessa matriz ambiental. Apesar do conhecimento escasso das comunidades de ambientes subsuperficiais, como a água subterrânea, espécies de microrganismos e invertebrados hiporreicos são consideradas sentinelas de impactos antrópicos nesse compartimento ambiental (MOLDOVAN et al., 2013).

A abordagem de bioindicadores envolve a medição de um conjunto selecionado de respostas em espécies –chave ou sentinelas, em cada um dos níveis de organização biológica, desde o nível molecular à análise de comunidades (ADAMS & GREELEY, 2000). De maneira geral, os estressores ambientais afetam primeiramente componentes subindividuais, como células e tecidos e, se estes perdurarem (duração e magnitude), passarão a afetar níveis de organização biológica mais elevados.

Gestel & Brummelen (1996) propõem o emprego dos termos “indicador ecológico” “bioindicador” e “biomarcador”, considerando-se o aspecto de níveis organizacionais biológicos. Os indicadores ecológicos compreendem os parâmetros que descrevem a estrutura e o funcionamento de ecossistemas. Bioindicador é um organismo capaz de informar sobre as condições ambientais de seu habitat, seja por sua presença ou ausência, seja por seu comportamento. Por sua vez, biomarcador pode ser considerado qualquer resposta biológica a um poluente ambiental no nível subindividual, medida dentro do organismo ou em seus produtos (ex: urina, fezes, cabelo etc.), indicando um desvio da homeostase que ainda não pode ser detectado no organismo intacto.

Os biomarcadores podem ser subdivididos em três categorias (OOST; VAN DER, BEYER & VERMEULEN, 2003):

- Biomarcador de exposição: detecta e quantifica em compartimentos do organismo a presença do xenobiótico, de seus metabólitos ou de sua interação com componentes moleculares ou celulares; infere exposição prévia e fornece os índices de bioacumulação da biota, determinados por métodos bioquímicos e de química analítica;
- Biomarcador de efeito: parâmetros bioquímicos ou fisiológicos mensuráveis que correspondam a alterações em níveis molecular, celular ou tecidual que permitam inferir efeito adverso/prejudicial ao operar no organismo saudável, com efeito pré-clínico, subletal ou até letal.
- Biomarcador de susceptibilidade: indica a habilidade inerente ou adquirida por um organismo de responder à exposição a um xenobiótico; elucida variações no grau de resposta diferencial entre organismos e demonstra a tolerância fisiológica adquirida ou controlada por expressão gênica hereditária.

Como regra geral, pode-se dizer que os biomarcadores medidos em níveis mais elevados de organização biológica apresentam maior relevância ecológica e menor especificidade. Como os produtos químicos tem o seu efeito primário em níveis mais baixos de organização biológica, medidas em níveis inferiores de organização podem agir como sinais de alerta precoce em relação a medições realizadas em níveis superiores. Essa estratégia é baseada na identificação das alterações bioquímicas precoces e reversíveis as quais são indicadoras específicas de uma resposta do organismo à exposição a certo contaminante. Se considerarmos que estas alterações precedem um dano estrutural, a detecção destas permite a identificação precoce de uma exposição excessiva e uma possível intervenção, a fim de prevenir um efeito irreversível.

2.4.1. Biomarcador de genotoxicidade: frequência de micronúcleos (MNs)

A relação entre os genes e os efeitos a estes atribuídos tem sido objeto de muitos estudos, sobretudo aqueles que buscam estabelecer a resposta de genes aos estímulos ambientais (BÜCKER & CONCEIÇÃO, 2012; CAVAŞ & ERGENE-GÖZÜKARA, 2005; de SÁ SALOMÃO & MARQUES, 2014).

Uma das formas de se medir os efeitos genotóxicos causados por contaminantes presentes no ambiente é através dos bioensaios com

marcadores *in vivo*. Em peixes, a frequência de micronúcleos em células sanguíneas (eritrócitos) é usada como indicador de alterações genéticas (CAVAŞ & ERGENE-GÖZÜKARA, 2005) causadas pela exposição a contaminantes em amostras de água. De acordo com a literatura, a contagem de micronúcleos é um teste sensível e uma forma rápida de se verificar as alterações cromossômicas, sendo muito utilizado em programas de monitoramento ambiental e em estudos de qualidade de águas (STUMPF et al., 1999; BOLOGNESI & HAYASHI, 2011).

Micronúcleos (MNs) são formações de material nuclear que aparecem no citoplasma como pequenos núcleos satélites do núcleo principal. Os MNs são formados por fragmentos de cromossomos ou cromossomos acêntricos que não são incorporados no núcleo principal das células-filhas. A formação de micronúcleos reflete, portanto, dano de natureza genética (clastogênico). O ensaio de micronúcleo foi originalmente desenvolvido em mamíferos e tem sido amplamente utilizado para testar atividade genotóxica de substâncias químicas (HEDDLE et al., 1983).

2.4.2. Biomarcador de desregulação endócrina: dosagem de vitelogenina (Vtg)

Os desreguladores endócrinos (DE) são definidos como substâncias de origem natural ou xenobióticas que podem mimetizar e/ou interferir na síntese; secreção; armazenamento; liberação excessiva ou bloqueio; transporte; metabolismo; ligação e ação dos hormônios no sangue, responsáveis pela regulação da homeostase e dos processos de desenvolvimento, manutenção, reprodução e comportamento de um organismo (MATOZZO et al., 2008;). A exposição contínua aos DE pode causar efeitos adversos à saúde de um organismo e/ou seus descendentes (MANDER & MITSCH, 2009). Os DEs podem também atuar no genoma das células glandulares, como estimuladores ou inibidores e com isso, promover uma maior produção de hormônio ou até mesmo bloquear a síntese hormonal, causando alterações nas funções sistêmicas dos organismos, tais como: infertilidade; subdesenvolvimento sexual, alteração ou redução do comportamento sexual; déficit de atenção ou hiperatividade; alteração das tireóides ou função cortical supra-renais; aumento

de incidentes de certos tipos de câncer; defeitos de nascimento, entre outros (US EPA, 1997; MANDER & MITSCH, 2009; KUMAR & MOHAN, 2011; RA et al., 2011).

Nesse contexto, a vitelogenina (Vtg) é considerada um biomarcador da ação estrogênica de Des sobre peixes machos ou juvenis, e ação antiestrogênica sobre fêmeas ovíparas. A Vtg só é encontrada em fêmeas, porém peixes machos podem apresentar a expressão hepática da vitelogenina induzida, quando expostos a ambientes contaminados com substâncias que apresentem atividade estrogênica (OOST; VAN DER, BEYER & VERMEULEN, 2003).

A vitelogenina é uma glico-fosfo-lipoproteína de alto peso molecular (170–200 kDa dependendo da espécie) sintetizada em hepatócitos cuja transcrição de RNAm é ativada por estrogênios, principalmente o 17 β -estradiol (E2) após ligação com o receptor nuclear. A detecção da Vtg plasmática ou a supressão da mesma vem sendo amplamente investigada, já que a sua produção no fígado (hepatócitos) é regulada pelo hormônio 17 β -estradiol e sofre influência de outras substâncias com ação estrogênica e antiestrogênicas (PANDOLFI et al., 2013; SALOMÃO & MARQUES, 2014).

2.4.3. Respirometria óptica com *A. salina*

O oxigênio molecular é um metabólito crítico para todos os sistemas biológicos aeróbicos, dessa forma, a análise das taxas de consumo de oxigênio pode fornecer informações valiosas sobre a atividade metabólica desses organismos (GOODELL & CORTOPASSI, 1998). Sendo assim, esse metabólito pode ser utilizado como biomarcador genérico, aplicado em organismos nos mais variados níveis tróficos (procariontes, eucariontes, invertebrados e vertebrados) (PAPKOVSKY, 2005; ZITOVA et al, 2007), como o microcrustáceo *A. salina*. A respirometria óptica tem demonstrado responder de forma rápida e sensível aos impactos toxicológicos produzidos em nível celular e em nível de organismos.

2.4.4. Microbiota degradadora de petróleo

A biodegradação de compostos orgânicos como HCs consiste em processo complexo e seu potencial depende, principalmente, dos microrganismos envolvidos e da capacidade destes em reconhecer e metabolizar os compostos químicos. De forma geral, a microbiota heterotrófica da maioria dos solos compreende populações de microbiota degradadora de contaminantes. A microbiota de solos é composta por integrantes de cinco grandes grupos: bactérias, actinomicetos, fungos, algas e protozoários. Bactérias e fungos, no entanto, representam 90% da atividade microbiana de solos, sendo as bactérias as mais abundantes em termos de biomassa por grama de solo (CHETOCHINE et al., 2006).

A adição de certo contaminante ao solo, enriquece seletivamente a comunidade capaz de se adaptar a utilização desse substrato. A taxa de adaptabilidade dos microrganismos é função da redução da concentração de contaminantes no solo (PEIXOTO et al., 2008). O ensaio com a microbiota é capaz de reproduzir as condições existentes para atividade microbiana, através de mecanismos de engenharia, com o objetivo de verificar o potencial de recuperação do ecossistema impactado através da atenuação natural ou de bioestímulo (ajuste de nutrientes para a microbiota autóctone).

2.5. Mecanismos de transporte e destino ambiental de BTEX e naftaleno

2.5.1. BTEX

BTEX é a abreviatura utilizada para quatro compostos encontrados em derivados de petróleo: benzeno, tolueno, etilbenzeno, e (m, o, p.) xilenos. Estes são hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis encontrados naturalmente em produtos petrolíferos, como, petróleo bruto, óleo diesel e gasolina (EPA,2010). Trata-se de líquidos incolores, imiscíveis com a água, mas miscíveis com solventes orgânicos, que podem ser quantificados por métodos analíticos, possuem um forte odor característico e são altamente inflamáveis (EAE,2010). Derivados do petróleo, tais como BTEX, possuem características tóxicas e

apresentam alta mobilidade no ambiente, seja na forma gasosa, líquida ou em fase sólida; e apresentam maior solubilidade em água quando comparados aos demais hidrocarbonetos (MAZZEO et al., 2013).

De modo geral, o petróleo e seus produtos são liberados para o ambiente através de acidentes durante carga, descarga, transporte ou produção de subprodutos. A principal fonte de contaminação por BTEX é o vazamento de gasolina em tanques de armazenamento subterrâneos que apresentam falhas na manutenção. Os dutos subterrâneos representam um desafio único para o estado, uma vez que milhares destes encontram-se abandonados e enterrados, muitas vezes atravessando propriedades particulares, estaduais e federais. Lançamentos de grandes instalações, derramamentos superficiais e vazamentos de oleodutos também constituem importante fonte de contaminação ambiental (BREBBIA et al., 2001).

Uma vez liberado no ambiente, os compostos BTEX podem ser volatilizados, dissolvidos, aderidos às partículas do solo, ou biologicamente degradados. O transporte dos componentes do petróleo através do ambiente envolve vários processos como a volatilização, hidrólise, fotólise, biodegradação, biotransformação, degradação física e dissolução. A relevância e a velocidade de cada um desses processos variam de acordo com a situação, tornando-se difícil estimar a composição dos subprodutos de degradação a partir do conhecimento da composição inicial do petróleo, assim como dimensionar o potencial tóxico de tais produtos (PEDROZO, 2002).

Segundo a *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA, 2005), o transporte de contaminantes em águas superficiais ocorre por mecanismos físicos, químicos e/ou biológicos. Os processos físicos incluem o deslocamento da massa d'água contaminada (movimentos longitudinal, horizontal e vertical), infiltração, advecção (movimento em massa de contaminantes presentes na água) e, finalmente, a difusão (movimento do contaminante através de gradiente de concentração). Os mecanismos químicos incluem a precipitação de compostos e a adsorção. A biota filtradora pode ingerir os compostos tóxicos através dos sólidos dissolvidos na água resultando na bioacumulação nos tecidos de receptores ecológicos.

Nos sedimentos, as substâncias tóxicas também estão sujeitas a processos físicos, químicos e biológicos. Os mecanismos físicos de dispersão de tóxicos incluem o arrastamento por fluxos d'água longitudinais e transversais, a deposição, sedimentação e acumulação ou enterro de sedimentos em bancos ou em solos de várzea), a erosão e a dispersão eólica de sedimentos finos (sazonal). Processos de transporte incluem a dissolução química, adsorção/dessorção nos sedimentos, o desgaste (perda de massa). Além disso, a remoção biológica de produtos químicos a partir da ingestão de partículas de sedimento com contaminantes presentes nestes, pode levar à bioacumulação nos tecidos de receptores ecológicos.

Quanto ao solo, os produtos do petróleo liberados para o ambiente migram através deste por dois mecanismos: (1) como uma massa de óleo que se infiltra no solo por ação da força da gravidade e da capilaridade, e (2) como compostos individuais que se separam da mistura de componentes, dissolvendo-se na água ou no ar (REID, JONES & SEMPLE, 2000). Nesse compartimento, componentes voláteis como BTEX podem ser volatilizados para a fase gasosa, adsorvidos em solos ou dissolvidos na água intersticial ou na água subterrânea (FERREIRA, 2013).

A distribuição dos derivados de petróleo no ambiente depende igualmente da hidrogeologia do local de contaminação. Áreas hidrogeológicas com relativa declividade e com alta permeabilidade favorecem a dispersão da pluma de hidrocarbonetos (especialmente na estação seca) e a contaminação as águas subterrâneas (LEE et al., 2002). A presença desses hidrocarbonetos monoaromáticos no ambiente é alarmante, especialmente devido ao seu grande potencial de contaminação dos recursos hídricos, particularmente das águas subterrâneas (YEH, LIN & WU, 2010).

Em geral, os produtos leves do petróleo, como a gasolina, apresentam maior hidrossolubilidade e volatilidade e menor potencial de adsorção do que compostos mais pesados como os óleos combustíveis. Em contrapartida, as frações de maior peso molecular são mais persistentes devido à baixa volatilidade e solubilidade em água, além de elevada capacidade de adsorção.

Dados obtidos em derramamentos de gasolina demonstraram que essas frações leves migram prontamente através do solo podendo atingir as águas subterrâneas (ATSDR, 1999). A gasolina pode estar presente na sub-superfície

em cinco fases: livre, residual, vapor, adsorvida e dissolvida (OLIVEIRA, BARKER & BANKS, 1998; PENNER, 2000). A fase livre é formada pela migração da gasolina em sentido vertical até encontrar a franja capilar de um aquífero, alojando-se sobre esta. A fase residual diferencia-se da anterior por não possuir mobilidade e representar uma pequena parte da massa líquida retida ou sorvida em partículas de sedimento através de forças geradas por tensões interfaciais. A fase residual pode tornar-se fase livre e vice-versa, sua difícil localização e remoção constitui uma fonte de contaminação duradoura (ASTDR, 1999). A fase vapor é caracterizada pela volatilização dos compostos orgânicos na zona não-saturada do aquífero. Estes vapores são oriundos, principalmente, da fase residual do aquífero. A parte do contaminante que se adere à matéria orgânica presente no solo compõe a fase adsorvida. Dentre as cinco fases supracitadas, a mais importante é a fase dissolvida, que corresponde ao produto dissolvido na água do aquífero, responsável pela dispersão do contaminante (PENNER, 2000).

De acordo com a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR, 1999) a volatilidade, a solubilidade e o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) dos hidrocarbonetos de petróleo são as principais propriedades capazes de prever a migração destes compostos no ambiente. Como os compostos químicos orgânicos se acumulam nos lipídios dos organismos, o valor do coeficiente de partição octanol/água gera uma estimativa do seu potencial de bioacumulação e bioconcentração (NEFF, 2002). Além disso, a maior hidrofobicidade do composto também facilita o seu transporte através de membranas biológicas, pelo fato de estas terem constituição lipoprotéica (BURATTINI & BRANDELLI, 2008).

A Tabela 2 apresenta as algumas das principais propriedades físicas e químicas de BTEX, assim como a via metabólica de biodegradação desses compostos.

Tabela 2: Propriedades físicas e químicas e biodegradabilidade de BTEX.

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno
Fórmula química	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Massa molar (g mol ⁻¹)	78	92	106	106	106	106
Sol. em água (mg L ⁻¹)	1700	515	152	180	160	198

Densidade específica (20° C) (g mL ⁻¹)	0,08787	0,8669	0,867	0,8802	0,8642	0,861
Ponto de ebulição (°C)	80,1	109,6-111,6	136	142-145	139	138
Coefficiente partição octanol água (logKow)	2,13	2,69	3,15	2,77	3,2	3,15
Constante da Lei de Henry (kPa m ³ mol)	0,55	0,67	0,8	0,5	0,7	0,71
Polaridade	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar
Biodegradabilidade	Aeróbia	A(na)eróbia	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia	Aeróbia

Fonte: Christensen & Elton (1996).

O benzeno possui alta volatilidade (80,1 °C), é moderadamente solúvel em água (1700 mg L⁻¹ a 25 °C) e sua constante da lei de Henry (0,55 kPa m³ mol a 25°C) indica perdas desse composto da água superficial, prontamente para a atmosfera (MACKAY & LEINONEN, 1975). Por ser moderadamente hidrossolúvel pode ser removido da atmosfera através de processos de deposição úmida. Uma porção substancial do benzeno presente na água da chuva depositada no solo ou em águas superficiais será devolvida para a atmosfera por volatilização. O coeficiente de partição de carbono orgânico (Koc) também conhecido como coeficiente de partição solo/água para o benzeno indica alta mobilidade deste composto no solo, o qual é facilmente lixiviado para águas subterrâneas. O tipo de solo (ex: arenoso, siltoso, argiloso, etc.), o regime hídrico, a profundidade das águas subterrâneas, e a extensão da contaminação são parâmetros que influenciam igualmente o potencial de lixiviação deste composto (ATSDR, 2007).

Apesar de líquido à temperatura ambiente, o tolueno é suficientemente volátil (109-111 °C) para que este composto particione para o ar atmosférico. A taxa de volatilização em águas superficiais depende do caráter lântico (meia-vida de 1-16 dias) ou lótico (meia-vida de 5-6 h) do corpo hídrico receptor (MACKAY & LEINONEN, 1975). No solo, parâmetros como temperatura, humidade, e tipo de solo irão influenciar a taxa de volatilização de tolueno, no entanto, de modo geral, mais de 90% do tolueno na camada superficial do solo volatiliza ao ar dentro de 24 h (BALFOUR et al., 1984; THIBODAUX & HWANG, 1982). Assim como benzeno, devido à sua moderada solubilidade (515 mg L⁻¹), este pode ser removido da atmosfera por meio da ação de chuvas,

depositando-se sobre solo e águas, volatilizando-se novamente. Em contrapartida, é menos provável o tolueno volatilizar em depósitos profundos no solo, estimando-se que para depósitos a 1-1,3 m abaixo da superfície do solo apenas 0,1-2,6% irá volatilizar ao longo de um período de um ano (JURI et al., 1990). A taxa de transporte dessa substância na água subterrânea depende de seu grau de adsorção no solo, e o K_{oc} de tolueno (2,69) indica que em solos ricos em matéria orgânica, este será moderadamente adsorvido e em solos com baixo teor de matéria orgânica, ele será facilmente lixiviado (WILSON et al., 1981). O processo de dessorção de tolueno no solo pode ser lento (ATDRS, 2007). Embora o teor de carbono orgânico em aquíferos seja determinante no transporte de tolueno em águas subterrâneas, a presença de outros hidrocarbonetos da gasolina (benzeno, xileno) pode ter impacto na migração deste composto, uma vez que a competição entre essas substâncias pela sorção diminui a interação entre o tolueno e o solo, permitindo assim, que este se mova mais rapidamente através do aquífero (STUART et al., 1991).

Em relação ao etilbenzeno, a elevada constante da lei de Henry (0,8) indica que uma proporção significativa desta substância vai particionar da água para o ar (MASTEN et al., 1994). Por possuir uma pressão de vapor relativamente elevada, etilbenzeno irá evaporar de modo rápido a partir do solo seco. Uma vez na atmosfera, esse composto será transportado até que seja removido por processos físico-químicos. Os processos físicos envolvem o particionamento da substância em nuvens e na água da chuva, a qual retorna à atmosfera por meio da volatilização. Com base em valores de $\log K_{oc}$ (3,15) o etilbenzeno é classificado como de mobilidade moderada em solos. Quando este faz parte de uma mistura complexa de hidrocarbonetos associados a um derramamento ou vazamento de petróleo, a proporção de etilbenzeno que irá se ligar ao solo *versus* a quantidade que irá migrar para a águas subterrânea dependerá do tipo de solo, do componente biológico do solo, do produto específico de petróleo no qual o etilbenzeno está dissolvido, do tamanho do vazamento e da precipitação no local (ATDRS, 2007). A solubilidade do etilbenzeno varia de acordo com a presença de outros produtos de petróleo (PTACEK et al., 1984) e, embora a solubilidade do composto puro em água seja de 152 mg L^{-1} , sua solubilidade em água equilibrada com combustível JP - jacto é de $10,6 \text{ mg L}^{-1}$ (BURRIS & MACINTYRE, 1984).

No que diz respeito ao xileno, espera-se que o destino desse composto no ambiente (transporte, partição, transformação e degradação) seja semelhante para cada um dos isômeros (m, p, o), com base nas semelhanças entre as suas propriedades físico-químicas. A constante de Henry do xileno (0,5-0,71 kPa m³ mol a 25°C) demonstra que a volatilização é o mecanismo de transporte dominante para esse composto em águas superficiais. A meia-vida associada à volatilização de xilenos irá variar de acordo com a turbulência e a profundidade da água. Uma vez que os isômeros de xilenos atingem a atmosfera, estes sofrem rápida oxidação fotoquímica, de maneira que a deposição úmida dessa substância, bem como o transporte atmosférico de longa distância não são considerados processos relevantes (ATSDR,2007) O log K_{oc} de xileno varia de 2,77 a 3,15, indicando a mobilidade desse composto no solo, o qual não é fortemente adsorvido à matéria orgânica, embora a adsorção aumente com o incremento desta última. Com base nas constantes de Henry e nas pressões de vapor, xilenos lançados no solo são esperados volatilizar-se próximo à superfície (LEWIS, 2000). No entanto, a mobilidade de isômeros de xileno no solo sugere que estes podem contaminar a água subterrânea, especialmente quando volatilização é prejudicada, como casos de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina.

2.5.2. HPAs

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por sua vez, são um grupo de compostos químicos formados durante a queima incompleta do carvão, óleo, gás, madeira, lixo, ou outras substâncias orgânicas, tais como tabaco e carne grelhada. Existem mais de 100 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos diferentes, os quais geralmente ocorrem como misturas complexas não como único composto. Estes são formados naturalmente através de processos de diagênese, biosíntese, pela atividade vulcânica e queimadas em florestas. Os HPAs puros são geralmente incolores, brancos ou sólidos verde-amarelo pálidos. Podem ter um leve e agradável odor e alguns HPAs são usados em medicamentos e em tinturas, plásticos, pesticidas e cosméticos. Outros são empregados no asfalto usado na construção de estradas (MUMTAZ

& GEORGE, 1996). Tais compostos podem apresentar dois ou mais anéis aromáticos fundidos com caráter hidrofóbico de baixa degradabilidade e com potencial acumulativo (MAGALHÃES, BRUNS & VASCONCELLOS, 2007). Atualmente, 16 HPAs, dentre os quais o naftaleno, encontram-se listados como poluentes prioritários pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e por diversas agências ambientais por serem os mais comumente encontrados no ambiente e pelos efeitos tóxicos conhecidos (USEPA, 2015).

Os HPAs são encontrados em todos os compartimentos ambientais, incluindo água, solo e ar (WIRGIN & WALDMAN, 2004). Acredita-se que a deposição atmosférica seja a principal rota de entrada de HPAs no meio aquático, no entanto, tais substâncias podem ser diretamente liberadas na água através de vazamentos de derivados de petróleo. Nesse ambiente, geralmente, as concentrações mais elevadas de HPAs são encontradas no sedimento, em menor proporção na biota aquática e as menores concentrações as encontram-se na coluna d'água. Estudos em campo demonstraram que processos de sorção em partículas suspensas e em sedimentos são os principais mecanismos responsáveis pela remoção de HPAs de alto peso molecular (fluoranteno, pireno, criseno) enquanto processo de volatilização favorece a remoção de HPAs de baixo peso molecular, como naftaleno (CCME, 1999). Dentre os HPAs, naftaleno e metilnaftaleno, são os compostos mais simples ($C_{10}H_8$) que apresentam maior solubilidade em água e correspondem aos principais HPAs encontrados no óleo cru (ATDRS, 2005). A Tabela 3 exhibe os parâmetros físico-químicos desses compostos.

Tabela 3: Dados físico-químicos do naftaleno e 1,2-metil naftaleno.

Propriedades	Naftaleno	1-metil naftaleno	2- metil naftaleno
Fórmula química	$C_{10}H_8$	$C_{10}H_8$	$C_{10}H_8$
Massa molar (g mol ⁻¹)	128,19	142,2	142,2
Sol. em água (mg L ⁻¹)	31,7	25,8	24,6
Densidade específica (20° C) (g mL ⁻¹)	1,145	1,02	1,005
Ponto de ebulição (° C)	218	244,6	241
Coeficiente partição octanol água (log Kow)	3,29	3,87	3,86
Constante da Lei de Henry (kPa m ³ mol)	0,046	0,036	0,049
Polaridade	Apolar	Apolar	Apolar

Fonte: Adaptado de ASTDR, 2005.

Naftaleno e metil naftaleno caracterizam-se pela alta toxicidade, baixa sensibilidade à foto-oxidação, elevada persistência em água e baixo peso molecular (VIJAYAVEL, 2004). Estudos experimentais indicam que a adsorção do naftaleno aos sedimentos e à matéria orgânica suspensa é relativamente pequena. A volatilização desses compostos da água para a atmosfera, provavelmente, não é uma rota de perda importante. Na atmosfera, o naftaleno está sujeito a vários processos de degradação, como reação com os radicais hidroxila. Devido à sua meia-vida curta na água e no solo, este apresenta a tendência e3 sofrer volatilização e biodegradação (CETESB, 2012).

2.6. Efeitos da exposição a BTEX e do HPA Naftaleno

2.6.1. Efeitos à biota aquática

Além dos potenciais efeitos adversos à saúde humana, testes de toxicidade para os compostos BTEX e HPAs têm sido amplamente realizados em organismos aquáticos e terrestres. De acordo com o *European Union Risk Assessment Report* (ECHA,2008) geralmente são necessárias concentrações superiores a 1 mg L⁻¹ de BTEX para induzir efeitos agudos tóxicos na biota aquática. Devido às baixas concentrações naturais destes compostos no meio aquático e aos processos de volatilização e rápida degradação, associados à uma toxicidade considerada baixa a moderada, o risco global para o ambiente aquático também é considerado baixo. Contudo, concentrações elevadas destes compostos podem ocorrer em locais contaminados, afetando os recursos hídricos e a biota aquática (USEPA, 2010).

Conforme mencionado, poucos estudos tinham por objetivo avaliar a ação de misturas complexas, tais como BTEX e HPAs, sobre organismos aquáticos e terrestres. Recentemente, no entanto, alguns estudos vêm investigando a resposta de uma gama de organismos expostos a combinações desses compostos, o que se assemelha ao que ocorre no caso de derramamentos e acidentes ambientais. A avaliação da ação conjunta e individual dos compostos do grupo BTEX sobre a inibição de crescimento de *Euglena gracilis* após 24 h de exposição demonstrou a seguinte ordem

decrecente de inibição: p - xileno > o-xileno > etilbenzeno > m - xileno > tolueno > benzeno. Em relação à mistura de BTEX e aos compostos individuais, mesmo as menores concentrações foram capazes de induzir alterações morfológicas, formação de grânulos intracelulares e redução do teor de clorofila (PENG et al., 2015). A mistura binária de xileno e tolueno produziu efeitos mais tóxicos em larvas aquáticas do mosquito *Chironomus plumosus*, quando comparado ao efeito produzido apenas por etilbenzeno (LI et al., 2013).

Um estudo abordando os efeitos dos HPAs sobre a truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) demonstrou o caráter letal desses compostos após uma hora de exposição, resultando em 100% de mortalidade, causando danos no fígado e efeitos adversos sobre as enzimas de coagulação sanguínea, assim como a depleção de hemácias no sangue (ZBANYSZEK & SMITH, 1984). Outro estudo relatou que os peixes são severamente estressados após a exposição a HPAs, sendo o tolueno o principal componente responsável por este efeito (CASILLAS & SMITH, 1977).

A análise da toxicidade de 14 formulações de gasolina sobre embriões da ostra *Crassostrea rhizophorae* e a microalga *Tetraselmis chuii*, demonstrou que as formulações que continham elevada concentração de BTEX, apresentaram baixo nível de toxicidade se comparadas às formulações contendo mais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, de maior peso molecular (PAIXÃO et al., 2007). Segundo os autores, tal resultado pode estar relacionando à elevada volatilidade de tais compostos, se comparados aos policíclicos aromáticos que permanecem no meio. No entanto, apesar de seu caráter volátil, Rodrigues *et al.* (2010) ao comparar a toxicidade aguda do petróleo brasileiro (óleo cru), do diesel e da gasolina em larvas de peixes *Odontheistes argentinensis* expostos por um período de 96 h, revelou uma toxicidade cinco vezes superior do diesel (CL₅₀ 13,46%) e da gasolina (CL₅₀ 5,48%) em relação ao petróleo (CL₅₀ 70,68%), a qual estaria relacionada à maior concentração de BTEX nessas misturas. A avaliação histológica das larvas de peixes expostas aos três compostos revelou lesões nas brânquias, pseudobrânquias, esôfago e fígado dos indivíduos. Uma hipótese para explicar pelo menos parcialmente os resultados contraditórios em amostras de água contaminada (toxicidade superior, ora dos compostos monoaromáticos, ora dos compostos policíclicos) pode estar associada à manipulação e

armazenagem prévia da amostra e às condições do ensaio, assim como os teores de sólidos dissolvidos.

De forma análoga, o estudo sobre a exposição do peixe *Mugilliza* a diferentes concentrações de fração de petróleo solúvel em água demonstrou lesões nas brânquias e no fígado dos indivíduos testados, além da indução de micronúcleos em 96 h de exposição (MOREIRA et al., 2014). A concentração letal da mistura foi estimada em $CL_{50} = 37,5\%$. Outro estudo com peixes expostos à BTEX demonstrou a ocorrência de necrose celular, supostamente devido à indução da modificação de ácidos graxos da bicamada lipídica da membrana plasmática (DI MARZIO et al., 2001).

Em relação à avaliação da toxicidade de HPAs, Gray et al. (1982) em estudo conduzido com HPAs de baixo peso molecular como o naftaleno, comprovou os efeitos algistáticos produzidos na microalga dulcícola *Selenastrum capricornutum* (atual *Pseudokirchinirielasubcaptata*) exposta a diferentes concentrações do composto. Em sedimentos, a exposição do anfípoda bentônico ao naftaleno exibiu $CL_{50} = 5,35 \text{ mg L}^{-1}$ em 96 h de experimento (LEE et al., 2005).

Além dos efeitos imunotóxicos provocados por derivados de petróleo, estes compostos também podem apresentar efeitos de desregulação endócrina (DE), ou seja, são capazes de interferir no desenvolvimento de gônadas, afetando a reprodução de espécies. A exposição de peixes fêmea a uma mistura de óleo dispersa e uma mistura de HPAs, alquilfenóis e óleo disperso, revelaram a desregulação na capacidade de ligação esteroide-receptor sexual no plasma, indicando a interferência com o transporte normal de esteroides sangue (TOLLEFSEN et al., 2011). Em um estudo para examinar os efeitos estrogênicos de xileno em células de peixe, a expressão do gene CYP1A e atividade EROD foram reduzidas após a exposição aguda (TORRE et al., 2014). O estudo conduzido por Vinggaard (2000) sobre o potencial androgênico de nove HPAs em receptores humanos (Har) *in vitro*, indicou um efeito antiandrogênico reversível produzido por benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, fluoranteno, criseno e dimetilbenzo[a]antraceno. Apenas em altas concentrações ($10\mu\text{M}$) foi verificado um leve efeito inibitório por pireno,

fenantreno e antraceno. Em contrapartida, dimetilbenzo[a] antraceno revelou efeito agonista nessa mesma concentração testada.

2.6.2. Efeitos à biota terrestre

Em relação ao ambiente terrestre, os compostos orgânicos voláteis são rapidamente dispersos no ar devido à volatilização desses compostos quando presentes no solo ou na água superficial. Esta dispersão, provocada pelo vento e pelo movimento advecção, resulta em uma concentração muito baixa de COV no ar acima do solo (USEPA, 1998). Embora a rota de exposição a receptores ecológicos por via aérea seja potencialmente completa, ou seja, atinja um receptor, para os organismos que vivem enterrados no substrato (solo ou sedimento) a exposição por inalação de COVs é considerada insignificante. Quanto à exposição dérmica, acredita-se que as penas nas aves, a pele em mamíferos, e as escamas em répteis possam reduzi-la, agindo como barreira e limitando o contato da superfície corporal com o meio externo contaminado. Por conseguinte, em meio terrestre, a exposição por contato dérmico é considerada insignificante para a vida selvagem (USEPA, 2005).

O estudo conduzido para avaliar o crescimento de raízes e brotos das espécies de plantas terrestres *Sorgum bicolor* e *Cucumis sativos*, expostas a diferentes concentrações BTEX em solo seco (mg Kg^{-1}), estimou a menor concentração de efeito observado (CENO) em 90 mg Kg^{-1} para *S. bicolor*. *Cucumis sativos* expostas a baixas de concentrações de BTEX, apresentaram efeito estimulatório ao desenvolvimento de raízes e brotos, se comparados ao controle, e a CEO foi estimada em 90 a 180 mg Kg^{-1} . Segundo o estudo, esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de as plantas utilizarem os compostos BTEX como fonte de carbono (AN, 2004). Efeito similar foi observado em estudo sobre a fitorremediação de áreas contaminadas por óleo diesel, no qual baixas concentrações de HCs estimularam o crescimento da maioria das espécies analisadas (MARQUES et al., 2010).

A avaliação da genotoxicidade e mutagenicidade de BTEX em células meristemáticas de *Allium cepa* indicou a presença de aberrações cromossômicas e nucleares nestas células, além de induzir ao aumento da

frequência de micronúcleos. O estudo sugere que o potencial tóxico observado está relacionado ao efeito sinérgico da mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (MAZZEO, FERNANDES & MARIN-MORALES, 2011).

A exposição de *Drosophila melanogaster* em misturas de benzeno, tolueno e xileno demonstrou ser menos tóxica do que a exposição apenas a benzeno, tal como indicado pela expressão de genes que codificam proteínas relacionadas com o stress, bem como a geração de espécies reativas de oxigênio (SINGH et al., 2010). Isso sugere um possível efeito antagonista de xileno e tolueno em relação a benzeno. No entanto, foi observado o aumento da toxicidade quando foram testadas misturas de xileno e tolueno que não continham benzeno, sugerindo um efeito aditivo / sinérgico deste composto sobre a toxicidade de xileno e tolueno (SINGH et al. *op.cit.*).

2.7. Dispositivos legais reguladores de BTEX e HPAs (naftaleno) no ambiente

No Brasil, a concentração de BTEX e HPAs permitida no ambiente é regulamentada por instrumentos legais específicos a cada matriz visando à proteção à saúde humana e ambiental. Em relação à água superficial, a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 (alterada pelas Resoluções nº 410 de 2009 e nº 430 de 2011) dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (BRASIL, 2005).

De acordo com a referida resolução, as águas de Classe I podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho, vide Resolução CONAMA nº 274, de 2000); à irrigação de hortaliças consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e ingeridas cruas, sem remoção de película; à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

A Tabela 9 apresenta as concentrações máximas permitidas para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em águas doces de Classe I. Quanto

aos HPAs, a referida resolução prevê valores máximos de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ apenas para benzo[a] antraceno, benzo[a]pireno, benzo, [b, k] fluoranteno, criseno, dibenzo [a, h] antraceno e indeno [1,2,3 cd] pireno. Não há, até o presente momento, valores orientadores para naftaleno e outros HPAs em ambiente aquático.

Tabela 9: Valores máximos permissíveis de BTEX em águas doces de Classe I.

SQI	CONAMA 357/05
Benzeno	$5 \mu\text{g L}^{-1}$
Tolueno	$2 \mu\text{g L}^{-1}$
Etilbenzeno	$90 \mu\text{g L}^{-1}$
Xilenos (m, p, o)	$300 \mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: BRASIL, 2005.

De acordo com o Art. 14 da Resolução CONAMA Nº 357/05, águas superficiais de Classe I não devem apresentar efeitos tóxicos crônicos a organismos aquáticos. Tais efeitos podem ser comprovados pela realização de bioensaios padronizados ou por outros métodos reconhecidos cientificamente. Com base nos resultados de bioensaios com organismos aquáticos, o Conselho Canadense de Ministérios do Ambiente (CCME) derivou valores de proteção à biota aquática para BTEX e HPAs em águas superficiais. Dessa forma, a concentração máxima permitida de naftaleno em águas doces foi estimada em $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em relação ao sedimento, a legislação nacional não prevê valores orientadores para compostos BTEX nesse compartimento. A Resolução CONAMA nº 454 de 1º de novembro de 2012, que dispõe sobre o gerenciamento de material a ser dragado em águas nacionais e estabelece valores orientadores para sedimentos, aborda concentrações de metais e semi-metais, pesticidas organoclorados e alguns HPAs, com base nos valores estabelecidos para proteção aquática pelo Conselho Canadense de Ministérios do Ambiente (CCME, 2002), entre outros documentos internacionais. De acordo com a referida resolução, as concentrações de naftaleno em sedimentos de água doce níveis 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) e 2 (limiar acima do qual há maior

probabilidade de efeitos adversos à biota) são 34,6 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ e 391 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente.

Essas referências, no entanto, não dispõem de valores orientadores para BTEX com vistas à proteção à vida aquática. Sendo assim, serão apresentados Valores de Prevenção (VP) e Valores de Investigação (VI) para solos de uso agrícola, categoria com valor mais restritivo, estabelecidos, em nível nacional, pela Resolução CONAMA nº420 de 2009 (Tabela 10) e, para solos do estado de São Paulo, pela Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014 da CETESB (Tabela 11). De acordo com a resolução, VP é a concentração limite de determinada substância no solo, tal que este seja capaz de sustentar as suas principais funções. VI, por sua vez, é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando-se um cenário de exposição padronizado. Cabe ressaltar que os dispositivos legais supracitados apresentam nomenclaturas diferentes para VI: a RC420/2009 refere-se à valor de investigação, enquanto a DD045/2014 da CETESB, refere-se à valor de intervenção.

Tabela 10: Valores de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) nacionais estabelecidos pela Resolução CONAMA nº420/2009.

SQI	VP	VI
Benzeno	0,03 mg Kg^{-1}	0,06 mg Kg^{-1}
Tolueno	0,14 mg Kg^{-1}	35 mg Kg^{-1}
Etilbenzeno	6,2 mg Kg^{-1}	30 mg Kg^{-1}
Xileno (m, p, o)	0,13 mg Kg^{-1}	25 mg Kg^{-1}

Fonte:BRASIL,2009.

Tabela 11: Valores de Prevenção (VP) e de Intervenção (VI) estabelecidos pela CETESB Decisão de Diretoria nº045 /14 para o estado de São Paulo.

SQI	VP	VI
Benzeno	0,002 mg Kg^{-1}	0,02 mg Kg^{-1}
Tolueno	0,9 mg Kg^{-1}	5,6 mg Kg^{-1}
Etilbenzeno	0,03 mg Kg^{-1}	0,2 mg Kg^{-1}
Xileno (m, p, o)	0,03 mg Kg^{-1}	12 mg Kg^{-1}

Fonte: CETESB,2014.

Com base nos valores apresentados, benzeno é a substância que apresenta o menor limite permissível, com VPs e VIs, em ambas as legislações nacional e paulista, abaixo de 1mg Kg^{-1} de solo seco. No entanto, a legislação estadual de São Paulo apresenta caráter mais restritivo se comparada à legislação nacional, uma vez que os VI estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/09 para BTEX, encontram-se até quinze vezes acima dos níveis estabelecidos pela CETESB.

Quanto à água subterrânea, as referidas Resolução CONAMA 420/09 e a Decisão de Diretoria CETESB 045/14, estabelecem os mesmos VIs, os quais, à exceção de benzeno, são baseados em riscos à saúde humana (Tabela 12). O VI para benzeno é baseado no padrão de potabilidade para essa substância química, estabelecido pela antiga Portaria nº 518 de 2004, revogada pela atual Portaria nº 2.914, de 2011.

Tabela 12: Valores de Investigação/Intervenção (VI) para água subterrânea estabelecidos pela Resolução CONAMA nº420 de 2009 e pela Decisão e Diretoria CETESB 045/2014.

SQI	VI
Benzeno	$5\ \mu\text{g L}^{-1}$
Tolueno	$700\ \mu\text{g L}^{-1}$
Etilbenzeno	$300\ \mu\text{g L}^{-1}$
Xilenos (m, p, o)	$500\ \mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: BRASIL,2009 e CETESB,2014.

Em relação ao consumo humano, a Resolução CONAMA nº 396 de 2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas, estabelece valores máximos permissíveis (VMP) com base no uso preponderante da água. A Tabela 13 apresenta os VMP de BTEX em águas subterrâneas com vistas ao consumo humano. A resolução não apresenta VMP para o naftaleno.

Tabela 13: Valores Máximos Permitidos (VMP) para água subterrânea com vistas ao consumo humano estabelecidos pela Resolução CONAMA 396/2008.

SQI	VMP
Benzeno	5 µg L ⁻¹
Tolueno	170 µg L ⁻¹
Etilbenzeno	200 µg L ⁻¹
Xilenos (m, p, o)	300 µg L ⁻¹

Fonte: Brasil, 2008.

No que diz respeito à qualidade das águas subterrâneas, o Art.13 § 4º da Resolução CONAMA nº 396/2008, ressalta que estas devem ser avaliadas, quando tecnicamente justificado, por meio de ensaios de toxicidade com organismos apropriados para cada um dos usos preponderantes da água (consumo humano, irrigação, dessedentação de animais e recreação) ou por análises toxicológicas adequadas.

3. METODOLOGIA

3.1. Área de estudo e Modelo Conceitual da Área (MCA)

Em setembro de 2010, o vazamento acidental de um oleoduto que transportava gasolina pura (sem etanol) derramou cerca de 180 mil litros de gasolina na região A, localizada a 600 metros da margem de um rio de Classe 2, de relevância para abastecimento humano. A contenção da contaminação iniciou-se logo após o acidente, com a suspensão da operação do duto.

A área afetada pelo derramamento acidental de gasolina possui 5 mil m² de extensão e localiza-se em uma Área de Preservação Ambiental de várzea de rio. Segundo dados disponíveis do IBGE, o clima da área é subtropical úmido com invernos secos e temperatura média anual em torno dos 20 °C, sendo o mês mais frio julho (média de 13 °C) e o mais quente fevereiro (média de 27 °C). O índice pluviométrico anual varia em torno de 1.300 mm. O local de estudo encontra-se inserido nos sistemas aquíferos de uma bacia entre as mais populosas unidades hidrológicas do país.

No aquífero em questão, a recarga do sistema é dada pela água pluvial em toda sua extensão e flui com direções de fluxo que acompanham a topografia do terreno, da parte mais alta para a parte mais baixa, acumulando-se e aflorando, o que caracteriza a área de descarga. No local do referido estudo, o rio e a área alagada de mata brejosa são considerados como áreas de descarga.

No local encontra-se vegetação remanescente de Mata Atlântica, vegetação de várzea (mata ciliar), assim como pastos. Estudos florísticos realizados na região após o acidente, determinaram a predominância de gramíneas e ciperáceas formando um estrato herbáceo em transição abrupta para a vegetação lenhosa da floresta em solo muitas vezes saturado em água. O componente lenhoso é caracterizado por troncos finos raramente superiores a 10 cm de diâmetro à altura do peito, e a copa de formação irregular atinge até 6 metros de altura. As raízes estão dispostas predominantemente na superfície orgânica do solo, completamente imersas em água. Apesar da baixa diversidade do componente lenhoso, foi observada uma alta diversidade do estrato herbáceo, incluindo espécies epífitas de samambaias, bromélias,

orquídeas e lianas. O levantamento da fauna local revelou a ocorrência de 138 espécies de aves (sendo 4 ameaçadas de extinção), 70 espécies de mamíferos (5 das quais ameaçadas de extinção), entretanto, pouca informação sobre répteis e anfíbios nessa área foi registrada.

O Modelo Conceitual da Área (MCA) foi definido a partir das propriedades físico-químicas dos contaminantes, das possíveis rotas e mecanismos de exposição, e dos receptores biológicos potencialmente afetados na área. O MCA foi norteado pelo levantamento preliminar de dados bióticos através da amostragem de flora e fauna (captura-soltura, imagens fotográficas) e dados abióticos como hidrogeologia, relevo, clima, obtidos junto à empresa contrata para remediação da área. O modelo conceitual foi adaptado de Niemeyer *et al.*, (2010) e foi aprimorado durante as incursões em campo.

3.2. Amostragem

As campanhas para coleta de água superficial e sedimentos na área contaminada ocorreram em dezembro de 2012, julho e outubro de 2014 e fevereiro de 2015. Em 2012 foi realizado um projeto piloto que visava o monitoramento da qualidade físico-química dos compartimentos sob risco de contaminação acompanhado de ensaios ecotoxicológicos com amostras obtidas da área alagada. Nesse período não houve coleta de água subterrânea, apenas de água superficial e sedimentos na área alagada, potencialmente afetada pelo acidente. Posteriormente, em 2014, foi dada continuidade ao monitoramento da remediação e a matriz ambiental água subterrânea foi incorporada ao escopo do projeto, através da amostragem em poços de monitoramento.

No entanto, devido ao caráter intermitente da zona úmida estudada, e em razão do longo período de estiagem registrado na região ao longo de 2014 resultando em ausência de água superficial na área alagada, a dinâmica de coletas foi adaptada de forma a maximizar o número de amostragens por compartimento. Sendo assim, durante o período de estiagem, na ausência de água superficial para coleta, optou-se por coletar amostras de água subterrânea nos poços de monitoramento, a fim de se avaliar uma possível

contaminação do lençol freático, e de se utilizar esse compartimento como substituto para avaliação da exposição a BTEX e naftaleno em organismos aquáticos.

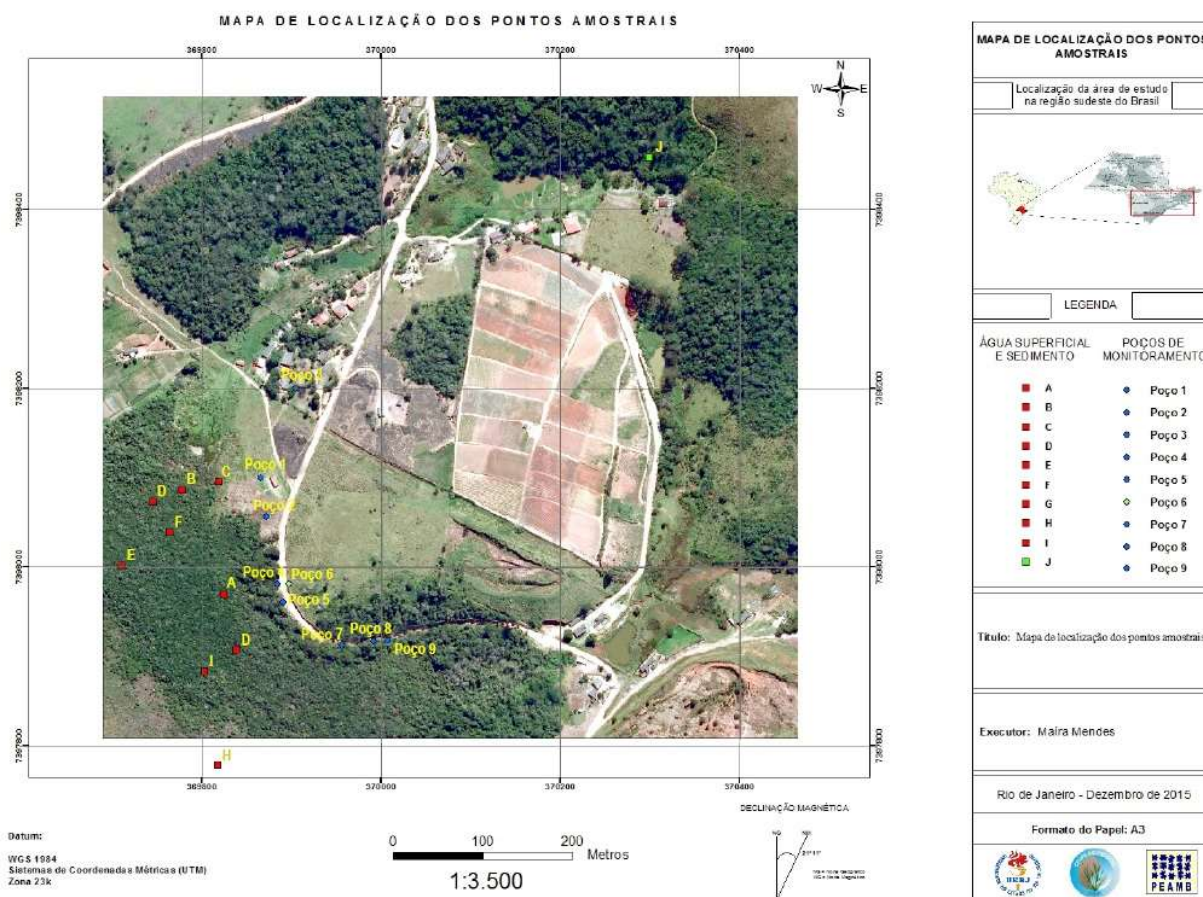
3.2.1. Água superficial e Sedimentos

Com base na área de influência do acidente, nove pontos de água superficial e sedimentos: A, B, C, D, E, F, G, H e I foram selecionados dentro de uma malha amostral de 30 pontos, previamente estabelecidos pelo responsável legal sobre o acidente. A seleção inicial dos 30 pontos foi norteada pelo Guia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001). A escolha dos 9 pontos para a avaliação de risco na área alagada baseou-se na disponibilidade de dados físico-químicos e ecotoxicológicos em série histórica. Nos arredores da área contaminada, um décimo ponto (J) não afetado pelo o acidente, e com características ambientais semelhantes foi selecionado como referência para posterior comparação na análise de cada linha de evidência (LoE). Os 9 pontos amostrais, assim como o ponto referência são apresentados na Figura 3.

A amostragem de água superficial na área alagada ocorreu no mês de dezembro de 2012 e posteriormente, em fevereiro de 2015. Em cada ponto, amostras compostas de água superficial foram coletadas em frascos de material inerte (PEAD) e divididas em subamostras necessárias para conservação apropriada, dependendo do parâmetro a ser analisado. Uma das subamostras coletadas foi utilizada para a realização de ensaios ecotoxicológicos, e as demais para as análises físico-químicas. A preservação e preparo das amostras foi feita de acordo com a ABNT NBR 15469:2007, que estabelece os procedimentos para preservação e preparo de amostras a serem utilizadas em ensaios ecotoxicológicos.

Em relação aos sedimentos, estes foram coletados com auxílio de uma draga Ekman–Birge conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB/ANA 2011). Os sedimentos foram coletados nas mesmas datas mencionadas para a matriz água superficial (dezembro 2012 e fevereiro 2015) e também nos meses de julho e outubro de 2014, quando não havia água para coleta.

Figura 3: Mapa da área de estudo com os 10 pontos de coleta de água e sedimentos e os 9 poços de monitoramento.



3.2.2. Água subterrânea

As campanhas para a coleta de água subterrânea nos poços de monitoramento ocorreram em julho e outubro de 2014 e em fevereiro de 2015. Ao todo, 9 poços de monitoramento dentro da área de influência do acidente foram selecionados para coleta de água, conforme mostra a Figura 3. Dentre esses, um poço–controle, considerado não afetado pela contaminação, foi igualmente selecionado a fim de se conhecer as características físico-químicas da água.

Com o objetivo de assegurar a qualidade das medições e a ausência de contaminação cruzada, procedeu-se a limpeza dos equipamentos de coleta e

medição (medidor de nível d'água, medidor de interface água/óleo, bomba peristáltica submersível e célula de fluxo) por meio de lavagem com detergente neutro não fosfatado, água comum e enxágue final com água deionizada em abundância. Além disso, os equipamentos utilizados foram submetidos à calibração externa, anterior ao processo de amostragem. Para a coleta de água subterrânea em poços de monitoramento foi utilizado o método de purga de volume determinado, descrito na norma ABNT NBR 15847/2010.

3.3. Análises referentes à Linha de Evidência (LoE) Química

Parte das análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias (LABIFI) da UERJ e parte, por laboratório comercial acreditado para a Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

3.3.1. Água superficial e água subterrânea

Em campo, foram determinados os seguintes parâmetros da água superficial: pH, ORP, condutividade, TDS, oxigênio dissolvido (OD) e temperatura, utilizando-se uma sonda 5-Star.

Para a água subterrânea, a sonda multiparâmetro QED modelo MP 20 foi utilizada para medição de parâmetros: pH, oxigênio dissolvido (OD), potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica e temperatura, durante a purga e antes do início da amostragem, conforme a norma ABNT NBR 15847:2010.

O nível d'água e a fase livre da gasolina (*light non-aqueous-phase liquids* LNAPLs) foi determinado em todos os poços de monitoramento instalados na área de estudo com auxílio do medidor de interface óleo/água da Heron modelo Sm.OIL.

Em laboratório foram realizadas, para todos os compartimentos estudados, as seguintes análises: DQO (5220 D), fósforo (4500-P B e E), sulfato (Standard Methods 4500-SO4-2 – E), nitrito (MA-017-L2), nitrito GRASSHOF et al., 1983), nitrogênio amoniacal (MA-032-L2) e nitrogênio Kjeldahl (MA-022-L2).

Metais possivelmente biodisponíveis como chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel, zinco e magnésio foram identificados e quantificados por análises cromatográficas usando-se o método MA-071-L2. Os derivados de petróleo benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros (m, p, o) de xileno foram igualmente identificados e quantificados por meio de análises cromatográficas, através do método US EPA 8260 C:2006; US EPA 5021 A:2003.

Os hidrocarbonetos de petróleo relacionados à gasolina, *Total Petroleum Hydrocarbons-Gasoline Related*, conhecidos pela sigla TPH-GRO foram quantificados através do método cromatográfico US EPA 8260 C: 2006; US EPA 8015 D: 2003; US EPA 5021 A:2003.

As concentrações das substâncias químicas de interesse, detectadas em amostras de água superficial, foram comparadas aos valores de referência para águas doces de Classe I, previstos pela resolução CONAMA 357/2005 e apresentados no item 3.6 deste trabalho. Em seguida, esses valores foram comparados aos obtidos na área de referência (J) a fim de calcular o risco químico. Cabe ressaltar que não existe na legislação valores orientadores para TPH-GRO em nenhum dos compartimentos ambientais analisados.

Quanto à água subterrânea, os valores das SQIs obtidos em análises físico-químicas foram comparados aos valores de investigação/intervenção previstos pela Decisão de Diretoria CETESB 045/2014, os quais são os mesmos que os valores estabelecidos pela RC420/09 (vide item 2.7.). Posteriormente, os valores obtidos foram comparados aos valores do poço controle para a derivação do risco químico.

3.3.2. Sedimentos

As análises descritas para os compartimentos água superficial e água subterrânea foram igualmente realizadas nas amostras de sedimentos coletadas. Além destas, foram executadas análises granulométricas através do método proposto pela Resolução CONAMA nº454 de 2012. O teor de matéria orgânica em cada ponto amostral foi obtido através do método de oxidação por combustão catalítica.

As concentrações de metais e de naftaleno foram comparadas aos valores orientadores previstos na Resolução CONAMA nº 454 de 2012 para sedimentos de nível 1, uma vez que este representa o limite abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (BRASIL, 2012). Devido ao caráter de alagação intermitente da área estudada e à ausência de valores orientadores nacionais e internacionais para BTEX em sedimentos, optou-se por utilizar os valores de prevenção (VP) para solos estabelecidos pela Decisão de Diretoria nº 045 de 2014 da CETESB. Este documento é o mais restritivo em relação às concentrações ambientais de BTEX em solos. O resultado das análises realizadas em sedimentos foi comparado ao resultado obtido no ponto referência (J) para derivação do risco químico nesse compartimento.

3.3.3. Cálculo do Risco Químico

O risco químico foi calculado em todos os compartimentos ambientais através das etapas propostas por Jensen & Mesman (2006):

- Cálculo da Pressão Tóxica (R3) de cada substância

$$R3 = 1 / (1 + \exp^{((\log R2 - \log R1) / \beta)} \quad (1)$$

Onde:

R3 = pressão tóxica de cada substância

R2 = valores de referência para os contaminantes

R1 = concentração de cada substância nos pontos de coleta

β = valor padrão estabelecido por meio de ensaios ecotoxicológicos ($\beta=0,4$)

- Correção dos valores obtidos em relação à área referência

$$R4 = (R3 - R3_{ref}) / (1 - R3_{ref}) \quad (2)$$

- Cálculo do risco integrado para n substâncias químicas

$$R5 = 1 - ((1 - R4)_1 \cdot (1 - R4)_2 \cdot (1 - R4)_3 \dots \dots \dots (1 - R4)_n) \quad (3)$$

3.4. Análises referentes à Linha de Evidência (LoE) Ecotoxicológica

Para avaliação da toxicidade em amostras de água superficial e subterrânea foram realizados ensaios ecotoxicológicos agudos e crônicos utilizando-se espécies representantes dos diferentes níveis tróficos como organismos-teste. Em sedimentos avaliou-se apenas a toxicidade aguda de amostras. Todos os ensaios ecotoxicológicos foram conduzidos no Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias (LABIFI) da UERJ pela equipe de Ecotoxicologia do LABIFI, incluindo a autora do presente trabalho. A Tabela 14 apresenta os bioensaios agudos e crônicos realizados com amostras de água superficial e subterrânea.

3.4.1. Ensaio em amostras de água superficial e subterrânea

Tabela 14: Bioensaios para avaliação da toxicidade aguda e crônica em amostras de água.

Organismo	Método/ Norma	Referência	Endpoint
<i>Aliivibrio fischeri</i> (Microtox®)	NBR 15411-3:2012	ABNT (2012)	Inibição bioluminescência em 30'
<i>Daphnia similis</i>	NBR12713: 2009	ABNT (2009)	Imobilidade em 48h
<i>Desmodesmus subspicatus</i>	NBR 12648:2011	ABNT (2011)	Inibição de crescimento em 72h
<i>Daphnia similis</i>	OECD 211	OECD (2012)	Inibição da reprodução em 21d
<i>Artemia salina</i>	Respirometria óptica	Zitova et al. (2009)	Redução da taxa de respiração em 24h

Fonte: Autoria própria.

O sistema Microtox® é um bioanalisador que utiliza a bactéria marinha luminescente *A. fischeri*, como organismo-teste para ensaios de toxicidade. Este método consistiu na exposição em cubetas da bactéria *A. fischeri*, por 30 minutos à uma série de quatro diluições (90%, 45%, 22,5%, 11,25%) das amostras de água superficial e subterrânea em duplicata (n=2) para verificação da inibição de emissão de luminescência. Paralelamente aos ensaios foram realizadas amostras controle negativo (somente NaCl, 2%, n=2), e positivo

(ZnSO₄ 3,42 mg L⁻¹, n=2). Os resultados foram avaliados pelo programa estatístico próprio da Microtox®, MicrotoxOmni, e por regressão linear e expressos na forma por CE50% (concentração que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição utilizado e nas condições do ensaio).

O ensaio agudo de *D. similis* seguiu a metodologia descrita na NBR 12713 (ABNT, 2009). As amostras foram analisadas em 5 concentrações para as amostras de água e sedimento (elutriato) (100%; 50%; 25%; 12,5%; 6,25%). Quatro repetições (n=4) foram realizadas por diluição com 5 organismos por Becker de 20 mL por 48h, nas mesmas condições de cultivo. Paralelamente as amostras foram realizadas amostras controle negativo (branco, n=4) contendo somente água mole de cultivo.

O ensaio com a microalga *D. subspicatus* foi realizado em tubos de 6 mL contendo 2 mL da suspensão de algas de densidade conhecida (densidade final de 10⁴ células mL⁻¹), e 2 mL de amostra, por um período de 72 horas em luz contínua e nas mesmas condições de temperatura do cultivo. As amostras foram analisadas em 4 réplicas (n = 4) na concentração de 100%, juntamente com o controle negativo (branco, n = 15) e o controle positivo (K₂Cr₂O₇, 2 mg L⁻¹, n=3, em 6 concentrações 100, 50, 25, 12,5, 6,25, e 3,12%). As amostras que apresentaram diferença significativa (p<0,05) para o controle negativo, foram novamente analisadas em mais 6 diluições em série de fator 2 (50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,12% e 1,56 %) e em triplicata (n = 3), juntamente com os controles negativo (n = 15) e positivo (5 concentrações, n = 3). Após 72 h, foram realizadas contagens dos indivíduos em microscópio óptico (400 x) em câmara de Neubauer. Os resultados de taxa de crescimento e inibição de crescimento foram calculados segundo NBR 12648 (ABNT, 2011). O efeito tóxico foi determinado pela comparação dos resultados de inibição de crescimento e taxa de crescimento das algas expostas às amostras de água superficial (área referência e córrego) assim como as de água subterrânea, em relação ao controle negativo (branco).

Os ensaios crônicos com *D. similis* foram realizados com amostras de água superficial e subterrânea que não apresentaram toxicidade aguda, a fim de se verificar um possível efeito crônico. Os ensaios crônicos com *D. similis* seguiram metodologia descrita na OECD: 211. As amostras foram analisadas em 5 concentrações para as amostras de água e sedimento (100%; 50%; 25%;

12,5%; 6,25%). Dez repetições (n=10) foram realizadas por diluição com 1 organismo por Becker de 20 mL por um período de 21 dias, nas mesmas condições de cultivo. Paralelamente as amostras foram realizadas amostras controle negativo (branco, n=4) contendo somente água mole de cultivo e controle positivo com NaCl (500, 1000, 2000, 3000, e 4000 mg L⁻¹ n=4). Ao final do período de 21 dias foram observados a taxa de sobrevivência, o número total de eventos reprodutivos e o número de filhotes por fêmea.

Os ensaios crônicos com *A. salina* foram realizados com amostras de água superficial e subterrânea (Poços de Monitoramento) com suspeita de contaminação por HCs, através da análise de respirometria ótica. Os ovos de *A. salina* foram cultivados em água marinha artificial (preparada a partir de sais marinhos, 35 g L⁻¹), em condição contínua de iluminação e temperatura de 25°C (sem a necessidade de alimentação) dentro de placas de Petri. Os organismos utilizados nos ensaios atingiram o estágio de desenvolvimento instar II em 48 h. O sensor de oxigênio, MitoXpress®-Xtra foi fornecido como reagente seco em vials plásticos. Em cada vial foi preparada a solução estoque do sensor, adicionando 1 mL de água de diluição (água marinha artificial). A diluição de trabalho utilizada para o probe foi de 1:15 (10 µL de solução estoque para 150 µL de amostra). Este teste foi realizado em placa de 96 poços, conforme protocolo estabelecido por *MitoXpress® Product Specifications* (Luxcel BioSciences®, 2012).

Após o cultivo (de 48 h), os microcrustáceos *A. salina* foram expostos às amostras com suspeita de contaminação por 24 horas. Tal exposição foi efetuada com a inserção de 1 mL das amostras com suspeita de contaminação em tubos Eppendorfs®. Para controle osmótico, posteriormente, foram adicionados aos tubos Eppendorfs® alíquotas de 1mL de água de diluição contendo os microcrustáceos *A. salina*. Depois da exposição ao contaminante, os organismos vivos foram transferidos para placas de cultura de 96 poços, respeitando-se: a quantidade de 5 *Artemias* por poço; o volume amostral de 150 µL; e a alíquota do sensor específico na proporção de 1:15. Em seguida as amostras foram seladas para evitar a troca de oxigênio com ambiente externo (interferências). Para cada ponto amostral, a análise foi realizada em 8 réplicas (n = 8). A medição de fluorescência (em placa de 96 poços) para cada amostra foi usada para determinar as taxas de consumo de oxigênio. As leituras foram

realizadas no SpectraMax M3 (molecular Devices), por 2 horas a 30°C; com comprimentos de onda de 380 nm (excitação) e 650 nm (emissão). As respostas de fluorescência obtidas para cada ponto foram normalizadas usando a intensidade inicial de cada poço no tempo inicial. A partir das respostas obtidas e em função das amostras controles, foram construídos gráficos em coluna com as taxas de respiração (%) dos bioindicadores, para comparação da respiração nos pontos amostrais com as amostras controles.

3.4.2. Ensaio em amostras de sedimentos

A Tabela 15 apresenta os ensaios agudos e os parâmetros avaliados em amostras de sedimentos.

Tabela 15: Bioensaios para avaliação da toxicidade aguda em amostras de sedimento.

Organismo	Método/ Norma	Referência	Endpoint
<i>Hyallolela azteca</i>	NBR 15470:2007	ABNT (2007)	Mortalidade em 10d
<i>Daphnia similis</i> (elutriato)	NBR12713: 2009	ABNT (2009)	Imobilidade em 48h

Fonte: Autoria própria.

Em relação às amostras de sedimento, a metodologia utilizada para determinação da toxicidade aguda para *H. azteca*, seguiu protocolo descrito na NBR 15470 (ABNT, 2007). Os níveis de toxicidade aguda foram determinados pela exposição de 10 organismos jovens (7 a 14 dias), em um recipiente com 100 mL de sedimento e 200 mL de água mole restituída, por um período de 10 dias. Os ensaios foram mantidos nas mesmas condições de aeração, temperatura, fotoperíodo e iluminação do cultivo. Os ensaios foram realizados com 3 réplicas (n = 3). A renovação de 2/3 da água foi efetuada três vezes durante o ensaio (a cada 3 dias). A alimentação com ração foi fornecida diariamente. Os parâmetros físico-químicos foram monitorados durante o período de monitoramento (a cada troca de água) e ao final do ensaio. Paralelamente ao ensaio, o controle negativo (n = 4) foi realizado utilizando

substrato artificial (tela de nylon) e 200 mL de água mole reconstituída, mantendo as mesmas condições do ensaio com as amostras de sedimento.

Os ensaios realizados com elutriato foram preparados com amostras homogeneizadas do material coletado. Utilizou-se uma proporção 1:4 de sedimento e água de diluição, sendo esta proporção misturada vigorosamente por 30 min em um agitador mecânico. Após agitação, o material foi deixado para decantar por 1 h. Para os ensaios ecotoxicológicos com *D. similis* foram utilizados o sobrenadante resultante da decantação do sedimento. Os testes agudos e crônicos com esse organismo foram conduzidos conforme descrito no item anterior deste trabalho.

3.4.3. Cálculo do risco ecotoxicológico

O risco ecotoxicológico foi calculado com base nos resultados de ensaios com a bactéria *A. fischeri*, a microalga *D. subspicatus*, e os microcurstáceos *D. similis* (agudo e crônico) e *A. salina* em amostras de água superficial e subterrânea. O risco ecotoxicológico em sedimentos foi avaliado com base nos bioensaios agudos realizados com *H. azteca* e *D. similis*. Em cada compartimento ambiental, o risco ecotoxicológico foi calculado através de três passos:

- Divisão dos valores expressos em porcentagem por 100 (R1);
- Aplicação da fórmula Risco:

$$(R2) = (R1-Ref) / (1-Ref) \quad (2)$$

Onde:

R1 = valores obtidos na etapa 1;

Ref = valores de referência estabelecidos para cada compartimento ambiental.

- Em seguida, faz-se a integração dos compartimentos água superficial e sedimentos através do cálculo dos valores de:

$$R1 = \log (X-1) \quad (3)$$

Onde:

X= valor de risco associado à água e ao sedimento;

- Os valores obtidos na etapa 3 são transformados pela fórmula:

$$R3= R1 - (10^{R2}) \quad (4)$$

Onde:

R3 = risco integrado da linha ecotoxicológica.

3.5. Análises referentes à Linha de Evidência (LoE) Ecológica

3.5.1. Água superficial e água subterrânea

Em relação à análise ecológica das amostras de água, Chapman & Hollert (2006) propõe uma série de análises passíveis de substituir o estudo de comunidades como: (1) testes de histopatologia em peixes; (2) ensaios de toxicidade *in-situ*; (3) estudos de colonização de substratos contaminados artificialmente em laboratório; (4) bioensaios com biomarcadores para genotoxicidade e desregulação endócrina, entre outros.

Dessa forma, foram selecionados biomarcadores de genotoxicidade (frequência de micronúcleos em células sanguíneas) e de desregulação endócrina (dosagem indireta da vitelogenina) no plasma de peixes machos, com *O. niloticus* (Tilápia –do- Nilo) para compor a LoE ecológica em água superficial e subterrânea.

A determinação da genotoxicidade em relação ao organismo *O. niloticus* seguiu as metodologias descritas em de Sá Salomão & Marques (2014), Al-Sabti & Metcalfe (1995) e Çavas & Ergene-Gözükara (2005). As amostras de sangue de cada peixe foram coletadas a partir da veia caudal com seringas de 0,5 mL heparinizadas. Uma gota de sangue (aprox. 10 µL) foi colocada em uma das extremidades de uma lâmina para ser feito o esfregaço. Após a completa secagem do material, as lâminas foram submetidas a um banho de 15 min em metanol PA (100%) para a fixação, e lavada em água corrente. Após a secagem a lâmina foi corada por 10 min em Giemsa 5%, e novamente lavada em água corrente (de Sá SALOMÃO & MARQUES, 2014). Ao final do processo as lâminas foram colocadas na no suporte e para secagem. As lâminas coradas foram observadas em microscópio óptico em resolução de 1000x para contagem dos micronúcleos (MN) presentes. Foram contadas 1000 células por lâmina por peixe (GRISOLIA, 2002; de Sá SALOMÃO & MARQUES, 2014), totalizando 5000 células por ponto amostral (5 réplicas). Os MN foram identificados seguindo o critério proposto por Fenech *et al.* (2003) a saber: (i) o

micronúcleo deve ser um terço menor que o núcleo principal; (ii) o micronúcleo não deve tocar no núcleo principal; (iii) o micronúcleo deve ter a mesma coloração e mesma intensidade do núcleo principal. As frequências de MN foram expressas por 1000 células (‰).

A determinação da desregulação endócrina foi realizada a partir da quantificação do *alkali-labile phosphate* (ALP) ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) por leitura espectrofotométrica ($\lambda = 630 \text{ nm}$) (SpectraMax M3, Molecular Devices), em placa de 96 poços, conforme Salomão & Marques (2014). A quantificação do ALP foi realizada com plasma sanguíneo de peixes machos (*O. niloticus*) expostos diretamente às amostras coletadas, sem diluição (100%).

3.5.2. Sedimentos

Durante a campanha realizada em dezembro 2012 não houve avaliação de aspectos ecológicos nesse compartimento (ex. comunidade bentônica). Não há, portanto, dados pretéritos para uma possível comparação em série histórica, o que corresponde a uma incerteza associada à essa linha de evidência. No entanto, o presente estudo considerou o potencial de biodegradação da microbiota autóctone do sedimento como um dos principais parâmetros para a manutenção das funções ecossistêmicas nessa matriz ambiental.

Com o objetivo de avaliar o potencial de biodegradação da microbiota do sedimento da área alagada, foi realizado o teste de microbiota degradadora de petróleo (MDP). Este ensaio baseou-se na metodologia descrita por Hernandez et al. (2008) e utilizou o indicador redox 2,3,5 cloreto de trifeniltetrazólio (TTC), que funciona como um acceptor artificial de elétrons provenientes da oxidação microbiana dos hidrocarbonetos. Ao ser incorporado ao meio de cultura, esse indicador é reduzido, sendo possível verificar, através da mudança de coloração do meio, o potencial de degradação dos microrganismos em utilizar os hidrocarbonetos como substratos. O TTC é incolor em seu estado oxidado e, quando reduzido, resulta na formação de uma substância de cor avermelhada, insolúvel e estável, denominada formazan, que é mantida dentro das células microbianas, tornando-as pigmentadas (avermelhadas) (HERNANDEZ et al., 2008).

O método de preparo dos inóculos para os testes de biodegradabilidade foi adaptado de Mariano (2006). Os inóculos foram preparados em frascos Erlenmeyers de 100 mL a partir da população nativa (originária) presente em 20 g de sedimento. Foram adicionados aos frascos 40 mL de meio mineral Bushnell-Hass (BH) previamente esterilizado em autoclave e acrescido de 2 g de melaço como fonte de carbono (bioestimulação). Após o preparo, os frascos Erlenmeyers foram mantidos em agitação constante em shaker (Q 816M20 - 150 rpm/min à 30 °C ± 1) por 96 h. Após este período, a agitação foi interrompida e esperou-se pela decantação dos sólidos em suspensão. Após a decantação, o crescimento microbiano foi observado pela turvação do meio de cultivo quando comparados ao frasco controle (contendo o meio, porém sem amostra de sedimento). A capacidade biodegradadora de hidrocarbonetos de petróleo pelos microrganismos presentes nas amostras de sedimento foi avaliada em placas Elisa para cultura de células de 24 poços (3mL).

O inóculo foi adicionado às placas de 24 poços, já contendo o meio mineral BH acrescido do indicador TTC e da fonte de carbono proveniente do derramamento (0,1 mL da fase livre coletada em um dos poços amostrados) nas proporções exibidas na Tabela 16. Os testes em placas foram conduzidos em três réplicas (n=3). Paralelamente, foram conduzidos os seguintes controles em triplicata (n=3):

- Controle positivo = meio mineral contendo 0,1% (m/v) de glicose + inóculo-teste + indicador TTC;
- Controle negativo = meio mineral + inóculo-teste + indicador;
- Controle branco = meio mineral + indicador + contaminante sem o inóculo;

O potencial degradador foi analisado de forma visual. As primeiras leituras foram realizadas após 24h (1 dia) e 48 h (2 dias) de incubação. As leituras subsequentes foram feitas após 4, 7, 10, 13, 15 e 17 dias de incubação (VAZ & VIEIRA, 2009). O resultado positivo quanto ao potencial degradador foi dado após os intervalos de incubação, pela coloração do meio com TTC.

Tabela 16. Condição experimental dos testes de biodegradabilidade com amostra de hidrocarboneto proveniente do derrame acidental de gasolina.

Condições experimentais	Por poço da placa Elisa
Meio mineral BH	1,8 mL
Fonte de C – amostra de gasolina da área cont.	0,1 mL
Inóculo-teste	0,1 mL
Temperatura de incubação	30± 2 °C

Fonte:Autoria própria.

3.5.3. Calculo do Risco Ecológico

Em virtude da forte seca registrada na região do presente estudo durante o ano de 2014 e do tipo de contaminante analisado (BTEX), optou-se por amostrar a água subterrânea e utilizá-la como matriz substituta da água superficial, conforme justificativa apresentada no item 2 Metodologia. Nos compartimentos água superficial e água subterrânea, o risco ecológico foi calculado a partir da *Resposta Relativa ao Estresse* (RRE) obtida através da *Resposta em Biomarcadores* (RB) de genotoxicidade e desregulação endócrina. Com base na metodologia proposta por Dagnino *et al.* (2008) a RB obtida em cada amostra foi comparada as RB da área referência (J) e as do poço referência (6) gerando uma RRE em cada ponto (Equação 3). Em seguida, essa RRE foi comparada aos dois limites Th' e Th'' (Tabela 18) gerando um *Índice de Estresse* (IE) para cada ensaio. A partir do IE estimado em cada ensaio é calculado o *Índice do Estresse em Biomarcadores* (IEB) conforme a Equação 4. No presente estudo, o referido índice (IEB) foi utilizado como parâmetro capaz de prever o risco ecológico nas águas analisadas (CHAPMAN & HOLLERT, *op.cit*). Cabe ressaltar que nenhuma integração será realizada para água subterrânea. Os dados de LoE ecológica para esse compartimento apresentam caráter exploratório, uma vez que os receptores biológicos utilizados não são característicos dessa matriz ambiental.

$$RRE = (RB_i^{Ref} - RB_i^J) / RB_i^{Ref} \quad (1)$$

$$IEB = \sum^n IE_i / n \quad (2)$$

Tabela 17:Regras aplicadas para se estimar o Índice de Estresse (IE) em cada biomarcador baseado na sua Resposta Relativa ao Estresse (RRE).

Valor de RRE	Valor de IE	Varição de IE
$RRE \leq 1$	IE = 0	IE = 0
$1 < RRE \leq 1$	IE = (RRE-1) / 100-1	$0 < IE \leq 1$
$RRE > 1$	IE = 1	IE = 1

Fonte: Traduzido de Dagnino et al.,2008.

O resultado das análises de microbiota degradadora de petróleo foi ordenado com base na fórmula de escalonamento de parâmetros ecológicos, agregados em um único valor (JENSEN& MESMAN, 2006).

3.6. Análises estatísticas e classificação do nível de toxicidade

Com o objetivo de avaliar padrões de contaminação e de toxicidade durante as campanhas de amostragem de água superficial, sedimentos e água subterrânea, realizou-se a análise de componente principal ou *principal component analysis* (PCA) de acordo com Legendre e Legendre (1998) através do software STATISTICA 13.0. A PCA baseou-se nas concentrações de compostos BTEX e do metal Pb; nos resultados da LoE ecotoxicológica e nos parâmetros abióticos analisados.

Os resultados do ensaio agudo com *A. fischeri* foram avaliados por regressão linear e expressos na forma por CE₅₀ (concentração nominal que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição utilizado e nas condições do ensaio) pelo próprio software do equipamento Microtox ®.

O ensaio agudo de *D. similis* foi analisado através do programa estatístico CL₅₀ (versão 1.5), com o teste Trimmed Spearman-Kärber. Os resultados foram expressos em CE₅₀ (concentração nominal inicial que causa efeito agudo a 50% dos organismos durante o período de ensaio).O padrão de classificação para ambos os ensaios agudos baseou-se nos valores de CE₅₀: Toxicidade Extrema (CE₅₀<25); Toxicidade Alta (25<CE₅₀<50); Toxicidade Moderada (50<CE₅₀<75); Toxicidade Baixa (75<CE₅₀<90); Toxicidade Muito Baixa (90<CE₅₀<100); Toxicidade Ausente (CE₅₀>100%). Os pontos que apresentaram o CE₅₀ como NC foram classificados como Toxicidade Ausente, pois mesmo em 100% não causaram efeito tóxico (CENO=100%).

O ensaio crônico com *Daphnia* foi avaliado pelo programa estatístico Toxstat (versão 3.3), com o teste Wilcoxon's Rank Sum. A partir das diluições em série das amostras que não apresentaram toxicidade aguda, apresentou-se os resultados em CEO (menor concentração da amostra que causa efeito deletério estatisticamente significativo na reprodução dos organismos, nas condições de ensaio) e CENO (maior concentração da amostra que não causa efeito deletério estatisticamente significativo ($p < 0,05$) na reprodução dos organismos, nas condições de ensaio). Para o ensaio crônico o padrão de classificação adotado foi baseado no valor do CEO: Toxicidade Extrema (CEO $\leq 6,25\%$); Toxicidade Alta (CEO = $12,5\%$); Toxicidade Moderada (CEO = 25%); Toxicidade Baixa (CEO = 50%); Toxicidade Muito Baixa (CEO = 100%); Toxicidade Ausente (CENO = 100%).

A análise da toxicidade de amostras ambientais em *D. subspicatus* e *H. azteca*, em relação ao controle, foi feita a partir do Test *t* de Student ($p < 0.05$) utilizando-se o programa GraphPad Prism 6. Para *D. subspicatus*, as amostras ambientais que apresentaram toxicidade foram diluídas a fim de se obter a menor concentração de efeito observado (CEO) e a concentração de efeito não observado (CENO) através do teste ANOVA one-way seguido pelo teste *posteriori* Dunnet no programa GraphPad Prism 6 ($p < 0.05$). Para o ensaio crônico com a microalga o padrão de classificação adotado foi norteado pelos mesmos valores de CEO utilizados no ensaio crônico de *D. similis*.

Os resultados do ensaio agudo em sedimentos com *H. azteca* foram expressos em taxa de mortalidade (%) e classificados como "tóxico", quando a porcentagem de letalidade na amostra foi significativamente maior ($p < 0,05$) do que a observada no controle negativo; e "não tóxico" quando a porcentagem de letalidade na amostra não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) para observada no controle negativo.

Em relação à *A. salina*, as mudanças significativas no consumo de oxigênio foram identificadas pelo teste T não-pareado para a média de populações distintas com limite de confiança de 95%, através do programa GraphPad Prisma 6.0 (GraphPad Software Inc., 2014). Os resultados foram expressos em taxas de respiração média (%). O padrão de classificação da toxicidade em cada amostra baseou-se nas taxas de respiração (TR) observadas nos controles positivo e negativo: Toxicidade ausente

(100%>TR>90%), Toxicidade muito baixa (90%>TR>80%), Toxicidade baixa (80%>TR>70%), Toxicidade moderada (70%>TR>60%), Toxicidade alta (60%>TR>20%), Toxicidade extrema (TR<20%).

A análise dos ensaios com biomarcadores de genotoxicidade e desregulação endócrina foi feita através da comparação estatística entre o grupo controle e as amostras coletadas, utilizando-se o teste não-paramétrico Mann-Whitney ($p < 0.05$) no programa GraphPad Prism 6. Os resultados foram expressos em termos de frequência de MN (%) e por concentração de ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{m L}^{-1}$), respectivamente. A partir da alteração dos níveis de ALP no plasma sanguíneo de *O. niloticus*, adotou-se o padrão de classificação para os resultados dos ensaios baseado no valor de ALP (alkali-labile phosphate): Toxicidade Extrema ($\text{ALP} > 15 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{m L}^{-1}$); Toxicidade Alta ($\text{ALP} < 15 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{m L}^{-1}$); Toxicidade Moderada ($\text{ALP} < 10 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{m L}^{-1}$); Toxicidade Baixa ($\text{ALP} < 7,5 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{m L}^{-1}$); Toxicidade Muito Baixa ($\text{ALP} < 7,25 \mu\text{g PO}_4^{3-} \cdot \text{m L}^{-1}$); Toxicidade Ausente ($\text{ALP} < 7 \mu\text{g PO}_4^{3-} / \text{mL}$).

Para o ensaio com biomarcador de genotoxicidade adotou-se o seguinte padrão de classificação, baseado no valor de contagem de MN em eritrócitos de *O. niloticus*: Toxicidade Extrema (MN>1,0‰); Toxicidade Alta (MN<1,0‰); Toxicidade Moderada (MN<0,8‰); Toxicidade Baixa (MN<0,6‰); Toxicidade Muito Baixa (MN<0,4‰); Toxicidade Ausente (MN<0,2‰).

3.7. Cálculo do risco integrado e peso das evidências (WoE)

A partir da integração dos níveis de risco encontrados em cada linha de evidência-LoE (química, ecotoxicológica e ecológica) foi calculado o risco integrado para cada ponto amostral da área alagada do presente estudo. Para tal, foram seguidos os seguintes passos:

1. Cálculo dos valores de $R1 = (1 - \log X)$, no qual X representa o valor de risco associado à cada LoE;
2. Cálculo das médias aritméticas ponderadas R2, dos valores obtidos em 2.

4. RESULTADOS

4.1. Modelo Conceitual da Área (MCA)

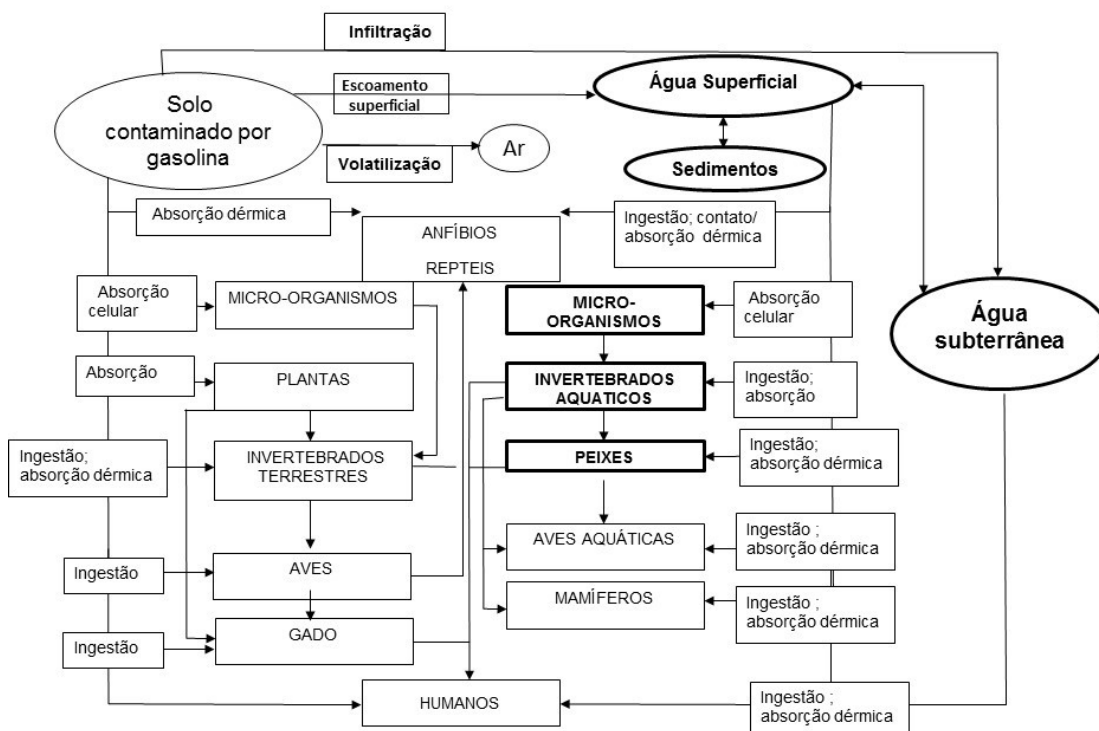
O rompimento do duto que transportava gasolina afetou inicialmente o solo da região. Devido às altas concentrações de gasolina no local do acidente e ao caráter volátil dos contaminantes, o particionamento de BTEX do solo para o ar pode ter afetado diretamente a biota terrestre que vive na interface desses compartimentos através da (i) absorção de contaminantes, (ii) inalação de voláteis, (iii) ingestão de partículas do solo contaminadas e (iv) contato dérmico com contaminantes (ex. plantas, comunidade de invertebrados solo, anfíbios e répteis, pequenos mamíferos, aves que ciscam e espécies pastadoras). Em função das características dos contaminantes, eles representam igualmente, risco à saúde humana, em especial à população que vive próxima à área contaminada, devido à exposição por inalação de compostos voláteis tóxicos. Processos de infiltração, aliados à tendência de compostos BTEX aderirem-se fracamente às partículas do solo, foram responsáveis pela contaminação da água subterrânea, gerando outrorisco potencial à saúde humana (em caso de uso para abastecimento público) e à biota terrestre e aquática, através de afloramentos da água contaminada.

O escoamento superficial da gasolina (*runoff*) e a possível deposição úmida dos contaminantes volatilizados no ar podem ter afetado os corpos hídricos próximos ao local do acidente. No presente estudo, através da avaliação do ambiente aquático identificou-se os receptores potencialmente expostos à contaminação por gasolina através de mecanismos de: (i) absorção direta dos contaminantes presentes na água (em nível celular ou dérmico, dependendo do organismo); (ii) ingestão de água contaminada (ex. microrganismos, como bactérias e algas unicelulares, invertebrados aquáticos, peixes, aves e mamíferos aquáticos, além das espécies terrestres que consomem a água).

Para a ARE em ambiente aquático, foco do presente estudo, foram selecionados representantes de níveis tróficos distintos, através do potencial de exposição aos contaminantes (vide item 3.4.). A Figura 4 apresenta o Modelo Conceitual da Área incluindo: os compartimentos analisados; os mecanismos de

transporte de contaminantes; as vias de exposição e os receptores ecológicos (microorganismos, microcrustáceos e peixes) potencialmente afetados pelos contaminantes de interesse (BTEX e naftaleno).

Figura 4: Modelo Conceitual da área contaminada.



Legenda: Em **negrito** as matrizes ambientais e os receptores ecológicos analisados.

Fonte: Adaptado de Niemeyer *et al* (2010).

4.2. Análises da LoE química

4.2.1. Água superficial

A partir das análises cromatográficas foi possível identificar e quantificar os contaminantes de interesse nas amostras de água superficial nos dois períodos analisados (dez/2012 e fev/2015). As Tabelas 19 e 20 compilam os resultados das análises de metais, BTEX, naftaleno e TPH-GRO nas amostras obtidas em 2012 e em 2015, respectivamente. Em vermelho encontram-se os

parâmetros que excederam os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 2005 (BRASIL,2005).

4.2.1.1. *Campanha realizada em dezembro de 2012*

De acordo com a Tabela 19, dentre os metais encontrados em concentrações acima dos valores orientadores da RC357/05 para águas de Classe II destacam-se ferro e manganês, os quais mantiveram concentrações elevadas em todos os pontos amostrais. Cobre apresentou altas concentrações excedendo o valor orientador nos pontos A, B, C, D, E, F e G, enquanto o zinco manteve-se em concentrações acima do valor orientador nos pontos A, B e I.

Em relação às substâncias químicas de interesse, estas foram detectadas em concentrações acima dos valores orientadores da RC 357/05 em 8 dos 10 pontos amostrais. Os únicos pontos isentos de contaminação por gasolina foram E e J (referência). Os compostos BTEX detectados acima dos valores orientadores da referida resolução foram benzeno (A, B, C, D, F e G) e tolueno (C, D, F, G e H). Quanto aos HPAs, apenas o ponto B ($3,11 \mu\text{g L}^{-1}$) exibiu concentração de naftaleno superior ao valor orientador canadense ($1,8 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecido com vistas à proteção da biota aquática (CCME,2001).

Os resultados obtidos nas análises dos demais parâmetros físico-químicos (fósforo, nitrito, sulfato, OD, pH, temperatura, matéria orgânica) encontram-se no APÊNDICE A. Quantificou-se a presença de fósforo em concentrações acima do limite estabelecido pela RC 357/05 ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$) em todos os pontos amostrais analisados, com pico de concentração no ponto A ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$). O teor de oxigênio dissolvido (OD) foi outro parâmetro analisado em desconformidade à referida resolução, uma vez que em dezembro de 2012 apenas o ponto F apresentou nível de OD acima de 6 mg L^{-1} .

Tabela 19: Análises de metais, BTEX, naftaleno e TPH-GRO nos 10 pontos de água superficial coletados em dezembro de 2012.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	RC357/05	
Metais (mg L ⁻¹)												
Cádmio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	
Chumbo	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	nd	0,01
Cobre	0,179	0,034	0,045	0,025	0,013	0,015	0,046	0,012	0,067	nd	0,009	
Cromo	0,041	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	nd	0,05
Ferro	192,9	287	22,3	61,5	13,2	15,8	86,5	15,0	15,3	1,28	0,3	
Magnésio	3,37	1,39	1,16	1,54	1,39	0,97	1,5	1,26	1,54	0,2	-	
Manganês	0,562	0,639	0,31	0,413	0,341	0,217	0,531	0,217	0,201	0,4	0,1	
Níquel	0,021	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	nd	0,025
Zinco	0,633	0,284	0,0035	0,155	0,079	0,084	0,189	0,099	0,192	nd	0,18	
BTEX (µg L ⁻¹)												
Benzeno	7,804	197,6	47,03	15,34	0,45	27,67	10,63	0,45	0,45	nd	5	
Tolueno	0,450	0,45	7,354	5,178	0,45	5,926	0,45	17,79	13,240	0,45	2	
Etilbenzeno	0,450	0,45	2,400	0,45	0,45	3,618	0,45	0,45	0,45	0,45	90	
m,p - Xileno	3,850	13,79	1,256	7,423	0,45	8,41	0,45	0,45	0,45	2,90	300	
o - Xileno	2,919	11,78	0,723	4,122	0,45	nd	0,45	0,45	0,45	1,80		
HPA (µg L ⁻¹)												
Naftaleno	1,72	3,11	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	nd	1,8 *
TPH GRO (µg L ⁻¹)												
TPH GRO	1833	1854,3	392,6	359,4	150	463,2	150	150	150	53	-	

Legenda: nd= não detectado; **em negrito**, substâncias acima dos valores orientadores da RC357/05 para águas doces de Classe I (BRASIL,2005).

4.2.1.2. Campanha realizada em fevereiro de 2015

Durante a campanha realizada neste período os pontos de água superficial A e C não apresentaram água para coleta e posterior análises. Cabe ressaltar também que não houve análise do HPA naftaleno em nenhuma das amostras. Ambos os fatores contribuíram para as incertezas que foram integradas à avaliação de risco nesta matriz.

Em fevereiro de 2015, além dos metais (Fe, Cu, Mg e Zn) detectados previamente na campanha realizada em dezembro 2012, o ponto D apresentou concentração de Pb ($0,11\text{mg L}^{-1}$) dez vezes acima do estabelecido pela RC 357/05 ($0,01\text{ mg L}^{-1}$), conforme indica a Tabela 20.

Em relação aos compostos de interesse, não foi detectada a presença de BTEX em concentração acima dos valores orientadores da RC 357/05. Além disso, somente o ponto D, dentre os 8 pontos amostrais selecionados apresentou isômeros de xileno acima do limite de quantificação (LQ) pelo método analítico empregado. Os demais compostos do grupo BTEX não foram detectados (nd) ou encontravam-se abaixo do limite de quantificação (<LQ) e muito abaixo dos limites previstos pela RC 357/05.

Tabela 20: Análises de metais, BTEX e TPH-GRO nos pontos de água superficial coletados em fevereiro de 2015.

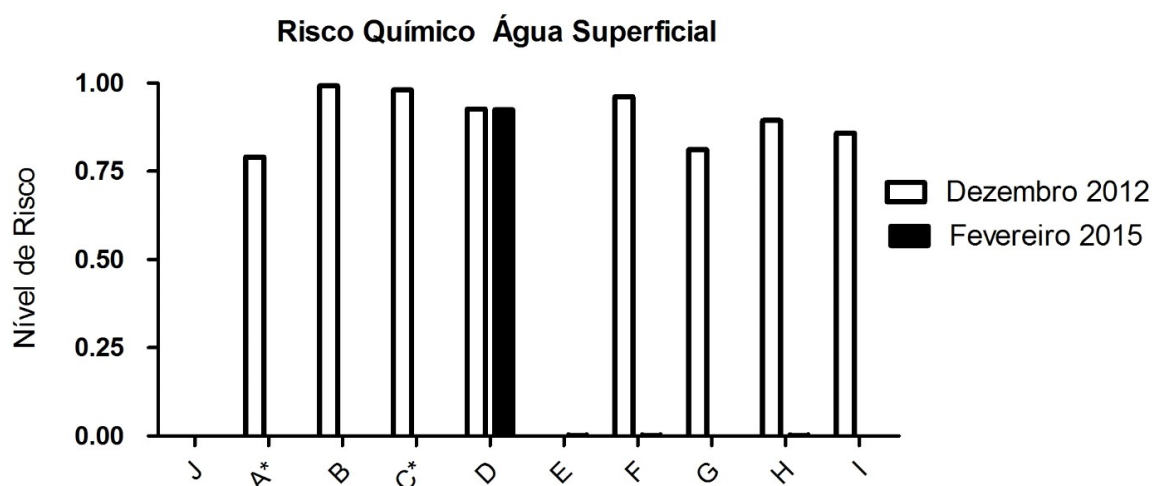
Pontos amostrais	B	D	E	F	G	H	I	J	RC 357/05
Metais (mg L^{-1})									
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,001
Chumbo	nd	0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,01
Cobre	0,01	0,06	0,01	nd	0,01	0,03	nd	0,01	0,009
Cromo	nd	0,024	nd	nd	nd	0,0045	0,0045	nd	0,05
Ferro	104,86	76,09	16,55	17,65	12,95	20,25	18,23	29,81	0,3
Magnésio	1,05	2,48	1,31	0,93	0,95	1,27	2,94	1,34	-
Manganês	0,32	0,37	0,36	0,24	0,32	0,27	0,576	0,26	0,1
Níquel	nd	0,016	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,025
Zinco	0,11	0,26	0,05	0,12	0,04	0,08	0,045	0,1	0,18
BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
Benzeno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5
Tolueno	nd	0,0045	0,0045	0,0045	nd	0,0045	1,404	nd	2
Etilbenzeno	nd	0,0045	nd	nd	nd	nd	nd	nd	90
m,p - Xileno	nd	0,0045	0,0045	0,0045	nd	0,0045	0,0045	nd	-
o - Xileno	nd	1,45	nd	nd	nd	nd	0,0045	nd	-
TPH GRO ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
TPH GRO	nd	42,66	48,98	63	nd	45,37	nd	nd	-

Legenda: nd= não detectado, em **negrito** concentrações acima dos valores orientadores da RC357/05 para águas doces de Classe I (BRASIL,2005).

Os demais parâmetros físico-químicos analisados estão apresentados no APÊNDICE B. Durante essa campanha, apenas a área de referência (J) apresentou concentração de fósforo dentro do valor orientador estabelecido pela RC 357/05. Em relação ao teor de oxigênio dissolvido, todos os pontos analisados, inclusive o ponto considerado referência (J) mantiveram concentrações abaixo do valor orientador estabelecido (6 mg L^{-1}) pela referida resolução. Cabe lembrar que é uma área alagada com água parada.

O risco químico, calculado a partir das concentrações de contaminantes de interesse em cada ponto amostral de água superficial, é exibido na Figura 5. O nível médio de risco químico calculado em 2012 foi de 0,72 (alto) e de 0,11 (inexistente) em 2015. Pode-se perceber uma queda acentuada nos níveis de risco para este compartimento ambiental entre ambos os períodos, associada à redução da contaminação por gasolina. O nível de risco considerado extremo no ponto D, em fevereiro de 2015, está relacionado à presença de Pb em concentração dez vezes acima do valor orientador para águas superficiais, segundo a RC 357/05.

Figura 5: Risco químico dos 10 pontos amostrais de água superficial durante as campanhas de dez/2012 e fev/2015.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado;0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.2.2. Água subterrânea

Conforme justificativa apresentada no item 3.2. do presente estudo, devido à forte seca na região e à falta de água superficial para a coleta em 2014, optou-se por avaliar a matriz ambiental “água subterrânea” para compor o escopo da ARE em ambiente aquático, tendo em vista os possíveis afloramentos do lençol freático e suas consequências, ainda que haja alguma

atenuação da contaminação durante este processo. O resultado das análises físico-químicas realizadas nas três campanhas de água subterrânea (julho e outubro de 2014 e fevereiro de 2015) foram comparados aos valores de intervenção da Decisão de Diretoria nº 045 de 2014 da CETESB (DD045/14) e encontram-se a seguir.

4.2.2.1. Campanha realizada em julho de 2014

De acordo com a Tabela 21, as análises de metais na água subterrânea revelaram a presença de Pb no poço 9 (0,11 mg L⁻¹) em concentração dez vezes superior ao valor de investigação estabelecido pela DD 045/2014 (CETESB, 2014).

Em relação aos compostos químicos de interesse, os poços 2, 3, 6 (referência) e 9 apresentaram concentração de BTEX detectáveis e quantificáveis pelo método analítico empregado, no entanto, estas estavam muito abaixo dos valores de intervenção estabelecido pela DD045/14 para esta matriz. Em contrapartida, foram detectadas altas concentrações de benzeno nos poços 1, 4,7 e 8, excedendo o valor de intervenção (VI) de 5 µg L⁻¹. Os poços 4,7 e 8 apresentaram concentrações de tolueno e etilbenzeno acima dos VIs fixados em 700 µg L⁻¹ e 300 µg L⁻¹, respectivamente. Xileno esteve presente nos poços 4,5, 7 e 8 igualmente em desconformidade à referida DD 045/2014. Quanto aos HPAs, os poços 4 (142,12 µg L⁻¹) e 8 (39627 µg L⁻¹) apresentaram, respectivamente, concentrações de naftaleno 2,5 vezes e 660 vezes superior ao valor de intervenção da DD 045/14 e da RC 420/09, calculado com base no risco à saúde humana.

Tabela 21: Análises de metais, BTEX, naftaleno e TPH-GRO em 9 poços de monitoramento de água subterrânea, coletados em julho de 2014.

Poços	1	2	3	4	5	6	7	8	9	DD045/14
Metais (mg L ⁻¹)										
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,005
Chumbo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,11	0,01
Cobre	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2
Cromo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,011	0,043	0,05
Ferro	2,307	0,089	7,571	4,714	0,102	3,315	1,584	16,805	76,97	-

Magnésio	0,296	0,205	1,3	1,876	0,538	1,461	0,328	1,579	3,848	-
Manganês	0,009	nd	0,076	0,982	nd	0,071	0,066	0,136	0,335	-
Níquel	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,07
Zinco	0,021	0,015	0,026	0,055	0,021	0,023	0,028	0,062	0,185	1,8
BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
Benzeno	11,96	0,05	0,05	74,39	3,17	nd	36,79	474,67	0,55	5
Tolueno	0,55	1,64	0,55	686,01	75,27	0,55	386,39	2466,14	30,27	700
Etilbenzeno	0,55	5,11	0,55	420,14	58,31	nd	298,84	511,22	26,04	300
m,p Xileno	1,10	1,10	1,10	3566,98	635,53	1,10	1635,8	2505,09	163,6	500
o Xileno	0,55	3,51	0,55	1394,68	732,42	0,55	652,70	1262,63	81,69	
HPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
Naftaleno	0,001	0,162	0,08	142,12	5,75	0,07	16,521	39627	25,36	60
TPH GRO ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
TPH GRO	115,4	491,2	nd	25734	3162,2	nd	9482,1	14839	686,2	-

Legenda: nd= não detectado, em **negrito** substâncias acima dos valores de intervenção (VI) para água subterrânea da DD 045/14 (CETESB,2014).

Os demais parâmetros físico-químicos analisados foram sólidos fixos, matéria orgânica, COT, nitrogênio Kjeldhal, fósforo, DQO, sulfato, nível d'água, fase livre, volume amostrado, temperatura, pH, OD, ORP e CE. Os resultados são exibidos no APÊNDICE C.

4.2.2.2. Campanha realizada em outubro de 2014

Conforme dados apresentados na Tabela22, observou-se, novamente, a presença de Pb em concentrações acima do valor de intervenção da DD045/14 ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$) nos poços 1, 3, 7 e 9.

Quanto aos compostos BTEX, 4 poços de monitoramento (2,3 6 e 9) dentre os 9 analisados estavam isentos de contaminação, conforme ocorreu na campanha anterior. Nos poços 1, 4, 7 e 8 detectou-se benzeno em concentração acima do valor de intervenção (VI); tolueno e etilbenzeno também exibiram concentrações acima dos VIs nos poços 4, 7 e 8. Os isômeros (m, p, o) de xileno ultrapassaram o VI nos poços 4, 5, 7 e 8.

Tabela22: Análises de metais, BTEX e TPH-GRO em 09 poços de monitoramento de água subterrânea, coletados em outubro de 2014.

Poços	DD 045/14									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Análise de Metais (mg L^{-1})										
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,005
Chumbo	0,027	0,023	nd	nd	nd	nd	0,029	nd	0,039	0,01

Cobre	nd	nd	nd	0,148	nd	nd	nd	nd	0,042	2
Cromo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,011	0,027	0,05
Ferro	11,808	2,5	0,86	2,222	1,071	2,453	2,109	16,805	21,957	-
Magnésio	0,673	0,477	0,472	1,384	0,708	1,138	0,383	1,579	1,216	-
Manganês	56,09	0,026	13,17	0,66	nd	0,06	0,049	0,136	0,099	-
Níquel	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,07
Zinco	nd	nd	nd	0,077	nd	nd	nd	0,062	0,048	1,8
Análise de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
Benzeno	23,67	nd	Nd	45,90	2,04	nd	82,39	1787,4	nd	5
Tolueno	58,87	2,22	0,55	592,05	41,52	nd	886,04	5367,2	nd	700
Etilbenzeno	31,40	13,65	0,55	299,68	27,02	nd	454,61	1653,0	0,55	300
m,p Xileno	161,5	1,10	2,57	3100	401,97	nd	2043,53	7997,4	nd	500
o Xileno	94,81	6,18	0,55	1097,3	331,77	nd	885,36	3771,2	0,55	500
Análise de TPH GRO ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
TPH GRO	745	852,15	Nd	23015	2368,91	nd	12328,25	41324,3	nd	-

Legenda: nd= não detectado, em **negrito** substâncias acima dos valores de intervenção (VI) para água subterrânea da DD 045/14 (CETESB,2014).

O resultado das demais análises físico-químicas realizadas na água subterrânea em outubro de 2014 encontra-se no APÊNDICE D.

4.2.2.3. Campanha realizada em fevereiro de 2015

Cabe ressaltar que durante esta campanha o poço de monitoramento (6), considerado como poço referência para as análises de água subterrânea, não apresentou água suficiente para amostragem. Este poço, durante as duas primeiras campanhas, esteve isento de contaminação por gasolina e por metais.

De modo semelhante às campanhas anteriores, o Pb esteve presente em concentrações acima do VI, no poço 1 e 3, o qual apresentou também concentração de Cr ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$) pouco acima do VI para esse compartimento ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) (Tabela 23). As análises realizadas no poço 3 até essa campanha não indicavam contaminação por metais ou pelos contaminantes de interesse do presente estudo.

A análise dos compostos químicos de interesse indicou altas concentrações de BTEX nos poços 4, 7 e 8, sistematicamente acima dos VIs estabelecidos pela referida DD 045/14. Dentre esses poços as mais altas concentrações BTEX foram registradas no poço 4, o qual exibiu concentração de benzeno quase 23 vezes acima de VI ($5 \mu\text{g L}^{-1}$). Diferentemente das campanhas anteriores, o poço 5 não apresentou somatório de isômeros de xileno em concentração acima do VI ($500 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 23: Resultado das análises de metais, BTEX e TPH-GRO em 8 poços de monitoramento de água subterrânea, coletados em fevereiro de 2015.

Poços	1	2	3	4	5	7	8	9	DD 045/14
Metais (mg L ⁻¹)									
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,005
Chumbo	0,013	nd	0,058	nd	nd	nd	nd	nd	0,01
Cobre	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,005	0,007	2
Cromo	0,005	0,002	0,06	nd	nd	nd	nd	0,002	0,05
Ferro	9,511	2,793	32,813	1,297	0,388	0,423	2,463	2,061	-
Magnésio	0,801	0,694	6,28	1,358	0,425	0,319	3,191	0,304	-
Manganês	0,103	0,03	0,251	0,856	0,024	0,046	0,205	0,027	-
Níquel	nd	nd	0,027	nd	nd	nd	nd	nd	0,07
Zinco	0,036	0,017	0,105	0,013	0,006	nd	0,038	0,036	1,8
BTEX (µg L ⁻¹)									
Benzeno	nd	nd	nd	112,64	0,55	84,54	49,412	1,4751	5
Tolueno	0,55	1,02	0,55	2121,43	4,29	912,28	325,75	0,55	700
Etilbenzeno	0,55	0,55	nd	985,31	2,14	305,58	0,55	0,55	300
m,p Xileno	2,81	0,55	0,55	6081,54	123,21	1892,1	555,91	0,55	500
o Xileno	3,26	2,134	0,55	3158,15	224,65	1025,4	384,04	1,043	500
TPH GRO (µg L ⁻¹)									
TPH GRO	190,35	311	20	37833,89	49663,9	11143	63464	35,34	-

Legenda: nd= não detectado, em **negrito** substâncias acima dos valores de intervenção (VI) para água subterrânea da DD 045/14 (CETESB,2014).

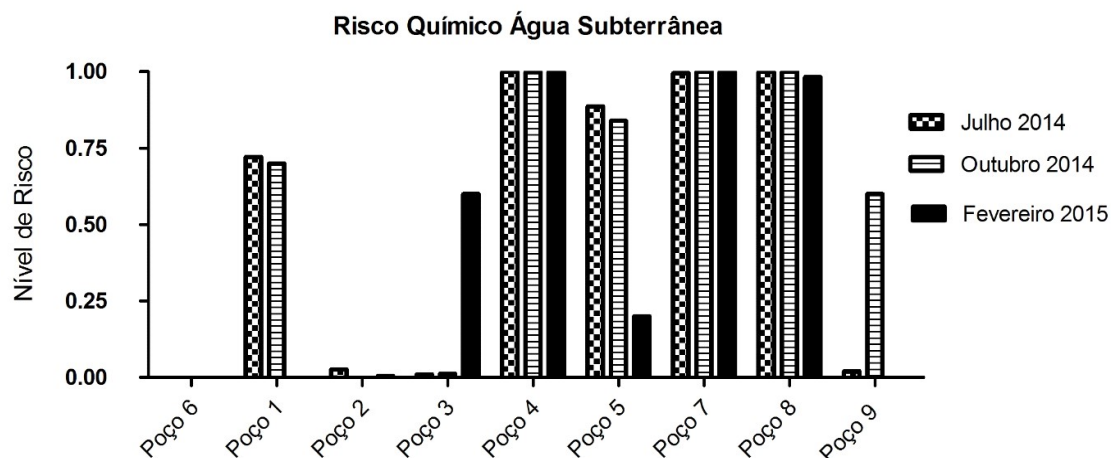
O resultado parâmetros físico-químicos analisados em fevereiro de 2015 é apresentado no APÊNDICE E.

4.5.1.2. Água subterrânea

O nível de risco químico para a água subterrânea ao longo das três campanhas (Figura 6) manteve-se extremo nos poços de monitoramento 4, 7 e 8, os quais apresentaram concentrações de BTEX e naftaleno muito superiores aos valores de intervenção da DD045/14. Os poços 1 e 5, que apresentavam risco alto até outubro de 2014, em fevereiro de 2015, apresentaram risco inexistente e moderado, respectivamente. Os poços 2 e 6 (considerado referência) foram os únicos a exibir risco inexistente durante todo o período do estudo, ainda que o poço referência não tenha apresentado volume de água suficiente para coleta na campanha de 2015, gerando incertezas quanto a qualidade ambiental da água nessa campanha. Nesse mesmo ano, observou-se aumento do nível de risco químico no poço 3 (considerado moderado) que

havia demonstrado risco inexistente nas campanhas de julho e outubro de 2014. Esse resultado foi atribuído exclusivamente à presença de Pb e Cr acima dos valores de intervenção nesse compartimento, uma vez que não houve compostos BTEX em concentração quantificável. Os níveis médios de risco químico calculados para as três campanhas variaram entre 0,62 (alto) em julho de 2014, 0,71 (alto) em outubro de 2014 e 0,56 (alto) em fevereiro de 2015.

Figura 6: Risco químico com base nos dados dos 09 poços de água subterrânea durante três campanhas.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado; 0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.2.3. Sedimentos

No presente estudo, quatro campanhas de sedimentos foram realizadas no interior da área de alagamento intermitente: (1) em dezembro de 2012; (2) em julho de 2014; (3) em outubro de 2014 e; (4) em fevereiro de 2015.

Dados sobre a concentração do HPA naftaleno foram obtidos apenas nas duas primeiras campanhas, e a ausência desse dado nas campanhas posteriores corresponderam à uma fonte de incerteza para a construção de LoE química. Outro fator de incerteza é a ausência de valores orientadores para as substâncias químicas de interesse (BTEX) na matriz sedimentos.

Sendo assim, conforme justificativa apresentada no Capítulo 3, item 3.3.2, optou-se por utilizar os valores de prevenção (VP) para solos estabelecidos pela DD 045/14.

4.2.3.1. *Campanha realizada em dezembro de 2012*

O APÊNDICE F apresenta o resultado das análises de metais, BTEX e HPAs registradas no sedimento da área de estudo.

De acordo com a análise de metais em sedimentos, o ponto A foi o único a apresentar concentração de Pb superior aos limites de nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) e de nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota) estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/2012.

Dentre os compostos de interesse, benzeno (A, B, C e F) e etilbenzeno (A) foram detectados em concentrações acima dos VPs estabelecidos pela DD 045/2014. O ponto A foi o único a apresentar concentração de naftaleno superior ao limite de nível 1 estabelecido pela RC 454/12, a qual refere-se a sedimentos.

Os resultados das análises de granulometria, teor de matéria orgânica, carbono orgânico total, nitrogênio amoniacal e Kjeldahl, nitrito, DQO, fósforo e sulfato, em amostras de sedimento encontram-se no APÊNDICE G.

De modo geral, houve predominância de granulometria silto-argilosa, à exceção do ponto J (referência), o qual exibiu granulometria predominantemente arenosa. Observou-se igualmente alto teor de matéria orgânica em todos os pontos amostrados, muitas vezes atingindo mais de 50% do peso seco da amostra de sedimentos.

4.2.3.2. *Campanha realizada em julho de 2014*

Conforme exibido no APÊNDICE H, a análise de metais no sedimento revelou novamente concentrações de Pb acima do limite de nível 1 nos pontos A, D e I. Os metais Cu (B e G) e Zn (E, G e J) também apresentaram concentrações superiores ao limite de nível 1 da RC 454/12.

Com relação aos compostos químicos de interesse, nenhum dos compostos BTEX excedeu o valor de prevenção da DD 045/14 estabelecido para solos. Em contrapartida, foram registradas concentrações de naftaleno nos pontos B e D acima dos valores de nível 1 da RC 454/2012. Os demais parâmetros analisados nessa matriz ambiental encontram-se no APÊNDICE I.

4.2.3.3. *Campanha realizada em outubro de 2014*

A terceira campanha (APÊNDICE J) revelou altas concentrações de Pb excedendo o limite de nível 1 da RC 454/2012 nos pontos A, B, D, E, F, G e H. Novamente, os metais Cu (A) e Zn (A, G e H) foram detectados em concentrações acima do limite de nível 1 da referida resolução CONAMA.

Em relação aos compostos BTEX, constatou-se a presença de benzeno (B e C), tolueno (C), etilbenzeno (B e C) e de m, p, o xileno (B, C e F) em concentrações superiores aos valores de prevenção para solos estabelecidos pela DD 045/14. Os demais parâmetros físico-químicos analisados são apresentados no APÊNDICE K.

4.2.3.4. *Campanha realizada em fevereiro de 2015*

Finalmente, a quarta e última campanha (APÊNDICE L) revelou concentrações de Pb (A e H) novamente acima do limite de nível 1 da RC 454/2012. O ponto H apresentou igualmente concentração de Cd e Zn superior ao limite de nível 1 da referida resolução.

Em relação as substâncias químicas de interesse, verificou-se novamente o reaparecimento de benzeno (B e C), tolueno (C), etilbenzeno (B e C) e m, p, o xileno (B, C e F) acima dos valores de prevenção da DD 045/14. O resultado das análises granulométricas, colorimétricas e demais parâmetros físico-químicos encontram-se no APÊNDICE M.

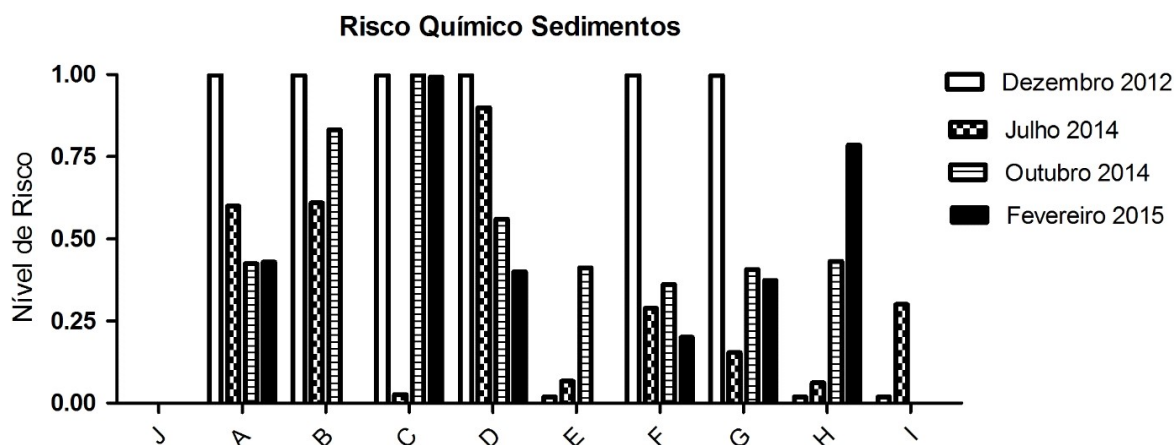
4.5.2. *Sedimentos*

Observou-se uma redução global no nível de risco químico dos sedimentos associada à redução da contaminação por gasolina (Figura 7). Os

níveis médios de risco químico calculados em cada campanha foram de 0,6 (alto) em dezembro de 2012; 0,3 em julho de 2014; 0,44 em outubro de 2014 e 0,31 em fevereiro de 2015 (todos considerados moderados).

Em 2012, o nível de risco foi considerado extremo na maioria dos pontos analisados. Em julho de 2014, no entanto, houve uma queda no nível de risco, associada à redução de BTEX. Nesse período, porém, os pontos B e D exibiram naftaleno em concentrações acima do limite de nível 1 da RC454/12. O aumento do nível de risco observado nos pontos B e C, em outubro de 2014, corresponde ao reaparecimento de BTEX em concentrações quantificáveis nessa matriz. Em fevereiro de 2015, o ponto C foi o único a exibir concentrações de BTEX acima dos VPs utilizados no presente estudo; a maioria dos pontos apresentou risco moderado, o qual foi atribuído principalmente à presença de metais como Pb e Cd (ponto H) acima dos valores orientadores para essa matriz.

Figura 7: Risco químico com base nos 10 pontos amostrais de sedimentos durante as quatro campanhas de 2012 a 2015.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado; 0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.3. Análises da LoE ecotoxicológica

4.3.1. Água superficial

4.3.1.1. *Campanha realizada em dezembro de 2012*

Durante a campanha realizada em dezembro de 2012, os ensaios ecotoxicológicos agudos com a bactéria *A. fischeri* e o microcrustáceo *D. similis* revelaram toxicidade baixa e moderada, respectivamente, apenas para a amostra A conforme exibe a Tabela 24. Em relação à ecotoxicidade crônica, o ensaio de respirometria com *A. salina* indicou que 8 das 10 amostras (A, C, D, E, F, G, H e I) afetaram a taxa de respiração dos organismos de maneira significativa ($p < 0,05$). As amostras A, C e F exibiram toxicidade alta; a amostra D apresentou toxicidade extrema e as demais, toxicidade moderada.

A microalga *D. subspicatus*, sofreu inibição de crescimento significativa em 4 das 10 amostras analisadas (A, C, D e F). A diluição das amostras consideradas tóxicas, indicou as concentrações de efeito observado (CEO) e as concentrações de efeito não observados (CENO). As amostras A, C e F indicaram toxicidade muito baixa (CENO=50; CEO=100%), enquanto a amostra D exibiu toxicidade baixa (CENO =25%, CEO=50%).

A reprodução do microcrustáceo *D. similis* foi significativamente afetada em 8 dos 10 pontos analisados (A, B, C, D, E, F, G e J), revelando toxicidade crônica baixa no ponto selecionado como referência (J). As amostras B e C indicaram toxicidade extrema para o organismo, enquanto as demais oscilaram entre toxicidade crônica alta e moderada. Apenas as amostras H e I não exibiram toxicidade crônica ao microcrustáceo. As amostras A, C, D e F demonstraram, simultaneamente, toxicidade crônica para os três bioensaios realizados.

Tabela 24: Resultados dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos com *Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em

taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) juntamente com a concentração de efeito observado (CEO).

Ensaio	Agudos		Crônicos		
	<i>A. fischeri</i>	<i>D. similis</i>	<i>A. salina</i>	<i>D. subspicatus</i>	<i>D. similis</i>
Controle	NC	NC	99 ± 1,2	0	NC
A	75,51*	70,71*	41,04 ± 2,4*	16,73 ± 3,4*	CENO 6,25 CEO 12,5*
B	797,1	NC	126,78 ± 4,5	1,65 ± 0,9	CENO 3,12 CEO 6,25*
C	178,17	NC	26,29 ± 1,9*	31,53 ± 5,6*	CENO 3,12 CEO 6,25*
D	168,6	NC	0,31 ± 0,2*	16,16 ± 4,5*	CENO 6,25 CEO 12,5*
E	94,84	NC	69,18 ± 2,3*	-0,2 ± 0,2	CENO 12,5 CEO 25*
F	149,2	NC	21,89 ± 2,9*	16,16 ± 5,1*	CENO 12,5 CEO 25*
G	608,6	NC	72,16 ± 1,2*	4,3 ± 3,6	CENO 6,25 CEO 12,5*
H	111,2	NC	76,75 ± 2,7	6,9 ± 1,7	CENO 100 CEO NC
I	138,9	NC	62,75 ± 2,45	-1,9 ± 1,4	CENO100 CEO NC
J	181,7	NC	98,34 ± 1,87	-17,5 ± 2,8	CENO 25 CEO 50*

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%; (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

4.3.1.2. Campanha realizada em fevereiro de 2015

De acordo com a Tabela 25, em fevereiro de 2015, a amostra D indicou toxicidade aguda baixa e moderada para *A. fischeri* e *D. similis*, respectivamente. A amostra F apresentou toxicidade extrema para a bactéria, porém moderada para o microcrustáceo. A amostra H apresentou toxicidade aguda alta apenas para *A. fischeri*. As amostras A e C (*), devido à forte seca na região, não apresentaram água para coleta.

O ensaio de respirometria óptica indicou toxicidade crônica alta para a amostra B. A amostra D apresentou resultados inconclusivos, inviabilizando assim, o cálculo da taxa de respiração dos organismos. A microalga *D. subspicatus* não apresentou inibição de crescimento em relação ao controle, contrariamente, observou-se um estímulo do crescimento algal em relação às algas expostas ao controle. O ensaio crônico com *D. similis* não pode ser realizado devido à alta turbidez das amostras, o que inviabiliza a visualização e contagem de organismos durante o ensaio.

Tabela 25: Resultados dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri* (Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos com *Artemia salina* e

Desmodesmus subspicatus expressos em de taxa de respiração (%) e inibição de crescimento (%) respectivamente.

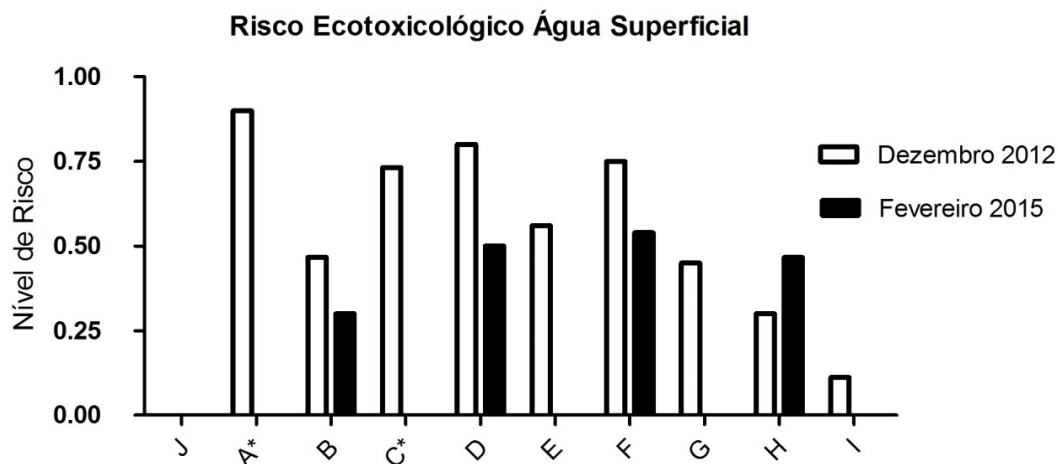
Ensaio	Agudos		Crônicos	
	<i>A. fischeri</i>	<i>D. similis</i>	<i>A. salina</i>	<i>D. subspicatus</i>
Controle	NC	NC	100 ± 1,7	0
B	95,3	NC	58,47 ± 2,99*	-35 ± 2,5
D	78,8*	70,71*	NC	-30,3 ± 4,8
E	NC	NC	97,8 ± 1,56	-46,5 ± 3,7
F	23,9*	70,71*	99,14 ± 2,21	-77 ± 3,3
G	NC	NC	98,96 ± 2,12	-40 ± 4,2
H	48,3*	NC	99,12 ± 2,65	-12 ± 1,9
I	NC	NC	99,5 ± 4,52	-63 ± 2,4
J	400,8	NC	96,35 ± 1,79	-70,6 ± 1,8

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%; (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

De modo geral, à exceção do ponto H (risco moderado), foi observada redução nos níveis de risco ecotoxicológico para água superficial (Figura 7). Os níveis médios de risco ecotoxicológico variaram de 0,5 (moderado/alto) em 2012 para 0,22 (inexistente) em 2015.

Em 2012, havia um maior número de amostras que apresentaram toxicidade crônica, enquanto em 2015, houve aumento no número de amostras que exibiram toxicidade aguda, principalmente para a bactéria *A. fischeri*. Em 2012, os pontos A e D exibiram toxicidade extrema, a qual não foi observada nas amostras avaliadas em fevereiro de 2015. Nesse período, o nível de risco variou entre inexistente (J, E, G e I) e moderado (B, D, F e H). Cabe ressaltar que os pontos A e C não foram coletados devido à seca registrada na região, contribuindo para o aumento das incertezas quanto à toxicidade de contaminantes nessa matriz.

Figura 8: Nível de risco ecotoxicológico em 10 pontos amostrais de água superficial em 2012 e 2015.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado; 0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.3.2. Água subterrânea

4.3.2.1. *Campanha realizada em julho de 2014*

Conforme a 26, durante a 1ª campanha de água subterrânea, os ensaios com *A. fischeri* indicaram toxicidade aguda alta apenas para o poço 8, enquanto o ensaio com *D. similis* revelou toxicidade em 8 dos 9 poços analisados, apenas o poço considerado referência (J) foi considerado não tóxico. A toxicidade para *D. similis* foi considerada moderada nos poços 1,2,4,5, 8 e 9; alta no poço 7 e extrema no poço 3. Em relação à toxicidade crônica, 4 das 9 amostras (Poços 1,3,7 e 8) afetaram de maneira significativa a taxa de respiração de *A. salina*. Os poços 1 e 8 apresentaram toxicidade extrema, enquanto os poços 3 e 7 indicaram toxicidade moderada-alta. O crescimento da microalga *D. subspicatus* foi afetado apenas nos poços 2 e 9, que apresentaram valores de CENO = 12,5% e CEO = 25%, indicando alta toxicidade. As demais amostras exibiram efeito estimulatório ao crescimento da microalga. O ensaio crônico com *D. similis* revelou alta toxicidade para o poço 6 (referência) considerado não contaminado pelo acidente.

Tabela26: Resultados da 1ª campanha de água subterrânea dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri*(Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos com *A. salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO).

Ensaio	Agudos		Crônicos		
	<i>A. fischeri</i>	<i>D. similis</i>	<i>A. salina</i>	<i>D. subspicatus</i>	<i>D. similis</i>
Controle	NC	NC	100 ± 0,61	0	NC
Poço 1	116,9	70,7*	14,58 ± 4,28*	-59,01 ± 3,8	Toxicidade aguda
Poço 2	630,5	58,6*	NC	38,38 ± 5,2*	Toxicidade aguda
Poço 3	272	25*	43,25 ± 1,27*	-22,25 ± 2,8	Toxicidade aguda
Poço 4	111	70,7*	98,39 ± 1,34	-30,04 ± 1,9	Toxicidade aguda
Poço 5	118	70,7*	98,39 ± 2,1	-27,53 ± 3,2	Toxicidade aguda
Poço 6	167	NC	97,66 ± 1,79	-19,58 ± 2	CENO = 6,25%, CEO=12,5%*
Poço 7	105	36,6*	47,56 ± 6,51*	-47,45 ± 3,4	Toxicidade aguda
Poço 8	46,7*	63,7*	8,55 ± 5,42*	-16,48 ± 2,1	Toxicidade aguda
Poço 9	118	70,7*	97,66 ± 1,99	49,21 ± 1,3*	Toxicidade aguda

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%; (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle (p<0,05).

4.3.2.2. Campanha realizada em outubro de 2014

Os ensaios de toxicidade aguda com a bactéria *A. fischeri* indicaram alta toxicidade em amostras do poço 4 e baixa nos poços 7 e 8 para (Tabela27). *D. similis* revelou toxicidade aguda alta nos poços 1,5,7,8 e 9; extrema no poço 4 e baixa no poço 2. Quanto à toxicidade crônica, o microcrustáceo *A. salina* exibiu inibição significativa da taxa de respiração nas amostras dos poços 1,4,8 e 9, as quais exibiram toxicidade extrema. A taxa de crescimento de *D.subspicatus* não foi afetada em nenhuma das amostras testadas; contrariamente, estas apresentaram efeito estimulatório ao crescimento da microalga. A amostra do Poço 3 foi a única a não causar efeito agudo em *D. similis* e o ensaio de toxicidade (CENO=100%) crônica indicou que não houve efeito significativo à reprodução destes organismos em relação ao controle.

Tabela 27: Resultados da 2ª campanha de água subterrânea dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri*(Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos da 2ª campanha de água subterrânea com *Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* e *Daphnia similis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO).

Ensaio	Agudos		Crônicos		
	<i>A. fischeri</i>	<i>D. similis</i>	<i>A. salina</i>	<i>D. subspicatus</i>	<i>D. similis</i>
Controle	NC	NC	100 ± 0,73	0	CENO 100%
Poço 1	198	26,8*	13,66 ± 2,15*	-5,6	Toxicidade aguda
Poço 2	117,8	88,2*	94,32 ± 4,14	-12	Toxicidade aguda
Poço 3	111,7	NC	94,66 ± 2,91	-15,8	CENO 100%
Poço 4	40,7	4,4*	12,14 ± 5,92*	-22	Toxicidade aguda
Poço 5	117,6	50*	NR	-5,9	Toxicidade aguda
Poço 6	311,7	100	98 ± 1,9	-7,5	CENO NC CEO 6,25%*
Poço 7	89,3	29,7*	NR	-94	Toxicidade aguda
Poço 8	76,3*	48,1*	14,52 ± 2,46*	-65	Toxicidade aguda
Poço 9	NC	26,8*	10,25 ± 2,46*	-3,3	Toxicidade aguda

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC=nãocalculado, ou seja, CENO=100%, NR=não realizado, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle (p<0,05).

4.3.2.3. Campanha realizada em fevereiro de 2015

Finalmente, a última campanha de água subterrânea (Tabela28) exibiu toxicidade aguda para ambos os organismos-teste em 5 dos 8 poços analisados. Para *A. fischeri* apenas o poço 8 foi isento de toxicidade, os poços 1, 2, 4, e 5 apresentaram alta toxicidade, o poço 3 apresentou toxicidade moderada e os poços 7 e 9, toxicidade extrema. Para *D. similis*, os poços 1,2,3 e 9 apresentaram toxicidade aguda moderada, enquanto o poço 4, toxicidade extrema. O poço 6, considerado referência, não pode ser coletado devido à falta de água no momento da coleta. Em relação à análise de toxicidade crônica *A. salina* apresentou redução significativa (p<0,05) na taxa de respiração nos poços 3 e 4, exibindo alta toxicidade. A microalga demonstrou elevada taxa de inibição de crescimento na amostra 4, indicando toxicidade extrema (CENO=1,56% CEO=3,12%). Para *D. similis*, as amostras dos poços 5 e 8 não apresentaram efeito adverso significativo à reprodução de organismos testados, as demais amostras apresentaram alta turbidez (Poços 3 e 7) ou

toxicidade aguda (Poços 1,2 e 4), e não foram avaliadas quanto à toxicidade crônica.

Tabela28: Resultados de água subterrânea dos ensaios agudos com *Aliivibrio fischeri*(Microtox®) e *Daphnia similis*, expressos em CE₅₀ (%); e crônicos da 3ª campanha de água subterrânea com *Artemia salina*, *Desmodesmus subspicatus* *Daphniasimilis*, expressos respectivamente em taxa de respiração (%), inibição de crescimento (%) e concentração de efeito não observado (CENO) e de efeito observado (CEO).

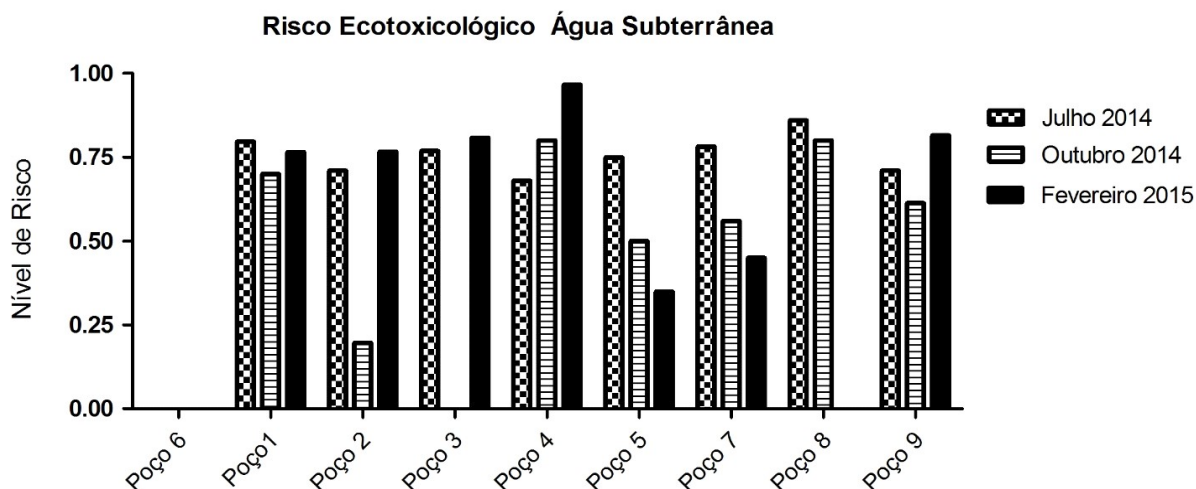
Ensaio	Agudos		Crônicos		
	<i>A. fischeri</i>	<i>D. similis</i>	<i>A. salina</i>	<i>D. subspicatus</i>	<i>D. similis</i>
Controle	NC	NC	100 ± 1,6	0	NC
Poço 1	47,6*	70,71*	98,65 ± 1,99	-19 ± 4	Toxicidade aguda
Poço 2	44,2*	70,71*	98,33 ± 3,65	-23 ± 3,1	Toxicidade aguda
Poço 3	66,1*	70,71*	26,87 ± 4,22*	-14,7 ± 2,2	Alta turbidez
Poço 4	33,2*	10,15*	39,65 ± 2,98*	271,8 ± 7,9*	Toxicidade aguda
Poço 5	37,1*	NC	98,98 ± 1,47	-44,5 ± 3,4	CENO 100% CEO NC
Poço 7	12,6*	NC	99,01 ± 2,66	-22,7 ± 2,3	Alta turbidez
Poço 8	106,7	NC	99,66 ± 3,34	-50,2 ± 1,9	CENO 100% CEO NC
Poço 9	14,5*	70,71*	98,59 ± 1,62	-18,4 ± 1,2	Toxicidade aguda

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle (p<0,05).

4.5.3.2. Água subterrânea

Conforme exibe a Figura 8, observou-se um aumento do nível de risco ecotoxicológico na última campanha (fevereiro de 2015) em 4 dos 9 poços de monitoramento analisados (2, 3, 4 e 9). Nesses poços a toxicidade foi considerada extrema. A toxicidade do poço 1 manteve-se alta e pouco variou ao longo das três campanhas. Os poços 5,7 e 8 apresentaram redução nos níveis de risco ecotoxicológicos: 5 e 7 passaram de risco alto à moderado, enquanto o poço 8 apresentou a maior redução de risco, passando do nível extremo (0,8) para inexistente (0,0). Cabe ressaltar que o poço considerado referência (6) não exibiu volume de água necessário para a coleta, representando incertezas quanto a toxicidade associada à presença de contaminantes nessa matriz. De modo geral, os níveis médios de risco ecotoxicológico para as três campanhas variaram entre 0,63 (alto) em julho de 2014, 0,37 (moderado) em outubro de 2014 e 0,54 (alto) em fevereiro de 2015.

Figura 9: Nível de risco ecotoxicológico durante as três campanhas de água subterrânea.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado; 0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.3.3. Sedimentos

4.3.3.1. *Campanha realizada em dezembro de 2012*

Conforme a Tabela29, em dezembro de 2012, as amostras de sedimento A, C, D, F, G, H e I apresentaram toxicidade aguda para ambos os organismos-teste. Em relação ao ensaio com elutriato, *D. similis* indicou alta toxicidade para as amostras A, D, H e I; toxicidade moderada em D, F, G e H e toxicidade extrema para a amostra C.

Tabela29: Resultados da campanha de 2012 dos ensaios agudos com *Hyalella azteca* e *Daphnia similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀ (%), respectivamente.

Ensaio	<i>H. azteca</i>	<i>D. similis</i>
Controle	20	NC
A	100*	36,09*
B	30	NC
C	100*	10,98*

D	100*	28,26*
E	30	NC
F	80*	55,84*
G	85*	55,72*
H	90*	48,79*
I	90*	40,2*
J	15	NC

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

4.3.3.2. Campanha realizada em julho de 2014

Em relação à campanha seguinte, realizada em julho de 2014, observou-se uma diminuição no número de amostras consideradas tóxicas (Tabela 30). Apenas dois pontos amostrais (C e F) apresentaram toxicidade alta para o ensaio de elutriato com *D. similis*.

Tabela 30: Resultados da 2ª campanha de sedimentos dos ensaios agudos com *Hyaella azteca* e *Daphnia similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀(%), respectivamente.

Ensaio	<i>H. azteca</i>	<i>D. similis</i>
Controle	13	NC
A	13	NC
B	10	NC
C	20	35,4*
D	10	NC
E	10	NC
F	13	36*
G	13	NC
H	10	NC
I	13	NC
J	10	NC

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

4.3.3.3. Campanha realizada em outubro de 2014

Em outubro de 2014, durante a 3ª campanha de amostragem de sedimentos (Tabela31) 6 entre 10 amostras (A, C, D, F, H e I) apresentaram

toxicidade aguda para *Hyalella azteca*. Para *Daphnia similis*, as amostras A, C, D, E apresentaram toxicidade moderada e a amostra I baixa toxicidade.

Tabela 31: Resultados da 3ª campanha de sedimentos dos ensaios agudos com *Hyalella azteca* e *Daphnia similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀(%), respectivamente.

Ensaio	<i>H. azteca</i>	<i>D. similis</i>
Controle	15	NC
A	87*	70,71*
B	17	NC
C	33*	70,71*
D	33*	70,71*
E	17	NC
F	40*	NC
G	17	NC
H	73,3*	70,71*
I	33*	89,9*
J	7	NC

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle (p<0,05).

4.3.3.4. Campanha realizada em fevereiro de 2015

Durante a 4ª campanha (Tabela32), o anfípoda *H. azteca* apresentou toxicidade aguda nas amostras D, F e H. Essas mesmas amostras revelaram toxicidade aguda moderada para *D. similis* no ensaio com elutriato.

Tabela 32: Resultados da 4ª campanha de sedimentos dos ensaios agudos com *Hyalella azteca* e *Daphnia similis* (elutriato) expressos em mortalidade (%) e em CE₅₀(%), respectivamente.

Ensaio	<i>H. azteca</i>	<i>D. similis</i>
Controle	10	NC
A	10	NC
B	17	NC
C	17	NC
D	43,3*	70,71*
E	17	NC
F	40*	70,71*
G	20	NC

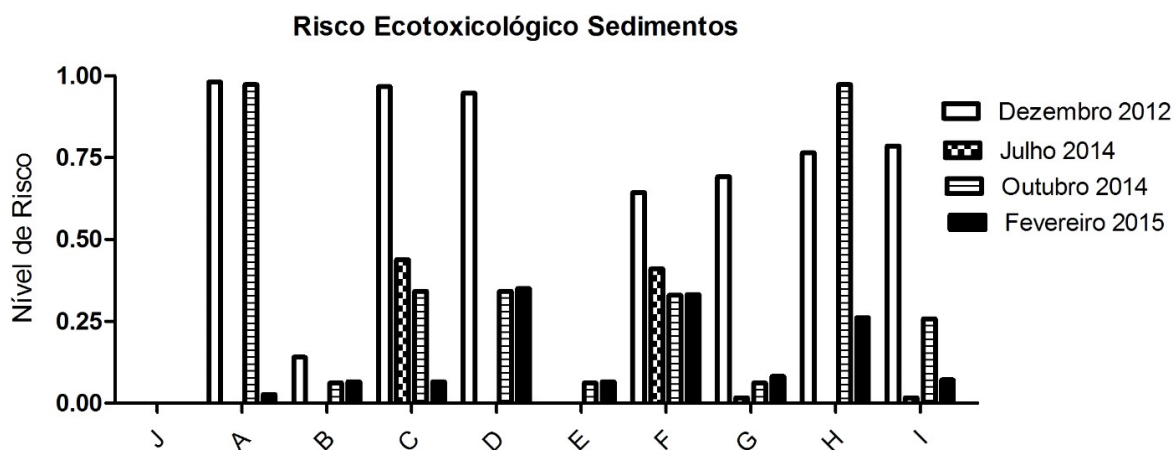
H	26,6*	70,71*
I	18	NC
J	5	NC

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, NC= não calculado, ou seja, CENO=100%, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

4.5.3.3. Sedimentos

A partir dos ensaios ecotoxicológicos agudos obteve-se a estimativa do nível de risco ecotoxicológico em sedimentos nos períodos de dezembro 2012, julho 2014, outubro 2014 e fevereiro 2015, conforme a Figura 9. É possível observar uma redução acentuada no nível de risco em todos os pontos amostrais, se compararmos as 1ª e 4ª campanhas. Em outubro de 2014, no entanto, os pontos A e H apresentaram risco extremo (1.0). Os níveis médios de risco ecotoxicológico nessa matriz variaram entre 0,59 (alto) em dezembro de 2012; 0,09 (inexistente) em julho de 2014; 0,34 (moderado) em outubro de 2014 e 0,13 (inexistente) em fevereiro de 2015.

Figura 10: Nível de risco ecotoxicológico em amostras de sedimentos em 2012, 2014 e 2015.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado;0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.4. Análises da LoE ecológica

Conforme mencionado na Metodologia item 2.5, para construção da LoE Ecológica foram utilizados os ensaios com biomarcadores de desregulação endócrina e genotoxicidade nas matrizes água superficial e subterrânea.

4.4.1. Água superficial

4.4.1.1. *Campanha realizada em dezembro de 2012*

A Tabela 33 sintetiza os resultados da 1ª campanha de água superficial sobre as análises de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e a contagem de MN em *O. niloticus*.

Metade das amostras analisadas (A, C, F, H e J) revelou efeitos de desregulação endócrina: A, G, H e J exibiram efeito moderado, enquanto C e F indicaram aumento significativo nos teores de ALP. Os efeitos genotóxicos, constatados através da contagem de micronúcleos, foram considerados extremos em todas as amostras à exceção do ponto referência (J), que exibiu baixo efeito genotóxico.

Tabela 33: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e da frequência de micronúcleos (‰) e respectivos desvios-padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água superficial da 1ª campanha.

Amostra	Média ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma)	Média MN (‰)
Controle	4,62 ± 1,39	0,00
A	9,43 ± 3,41*	8,3 ± 1,5*
B	6,97 ± 0,22	3,0 ± 1,0*
C	13,68 ± 5,13*	3,5 ± 0,6*
D	6,06 ± 0,48	3,5 ± 0,7*
E	3,89 ± 1,02	3,5 ± 0,6*
F	11,64 ± 4,30*	4,5 ± 0,6*
G	7,64 ± 1,28*	5,8 ± 1,3*
H	8,82 ± 2,85*	6,2 ± 1,4*
I	6,37 ± 0,86	1,3 ± 0,6*
J	8,41 ± 4,1*	0,5 ± 0,5*

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

4.4.1.2. Campanha realizada em fevereiro de 2015

A segunda campanha de água superficial (Tabela 34) indicou um aumento no número de amostras com efeito de desregulação endócrina: 07 das 08 amostras (B, D, E, F, G, H e J; este último foi selecionado como referência de área não impactada pelo acidente) apresentaram efeitos adversos significativos, em relação ao controle. Os pontos B, E, G e J exibiram efeito moderado de DE e um alto efeito foi constatado nos pontos D, F e H.

Assim como ocorreu em 2012, foi observado efeito genotóxico significativo ($p < 0.05$) em todos os pontos amostrais em relação ao controle. No entanto, de modo geral, o potencial genotóxico da maioria das amostras diminuiu em relação à campanha anterior (dezembro 2012).

Tabela 34: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios- padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água superficial da 2ª campanha.

Amostra	ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma)	MN (‰)
Controle	4,62 ± 1,39	0,00
B	9,09 ± 1,7*	1,4 ± 0,8*
D	11,75 ± 2,68*	1,6 ± 1,0*
E	9,83 ± 0,78*	1,53 ± 0,61*
F	13,47 ± 2,6*	1,8 ± 0,73*
G	7,9 ± 2,1*	4,1 ± 1,1*
H	10,56 ± 2,29*	5,3 ± 1,2*
I	5,53 ± 1,3	1,7 ± 0,9*
J	9,7 ± 6,3*	0,5 ± 0,5*

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

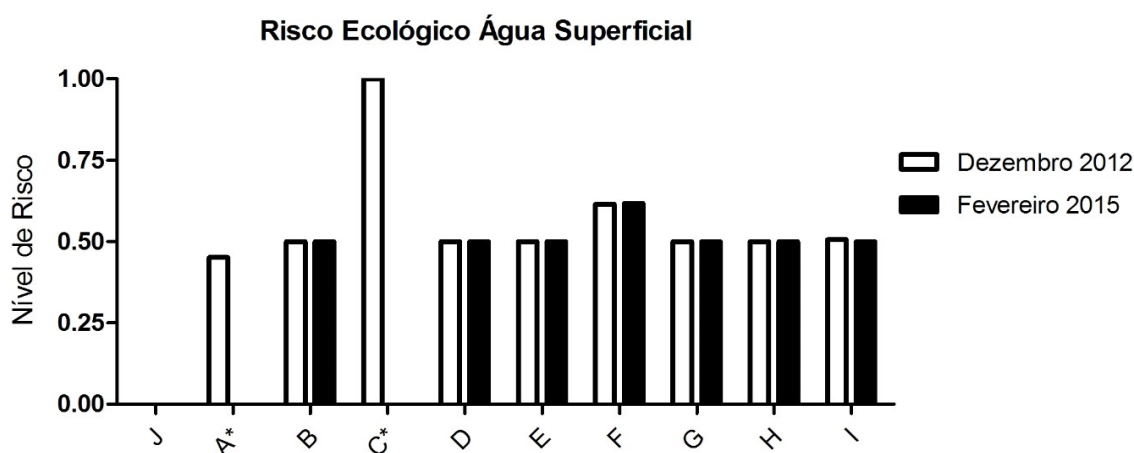
4.5.4. Risco Ecológico

4.5.4.1. *Água superficial*

O aumento do número de amostras que apresentaram efeito de desregulação endócrina, associado à queda do efeito genotóxico, ainda que presente, fez o nível de risco ecológico manter-se invariável (Figura 10) entre as campanhas realizadas em 2012 e em 2015. Os níveis médios de risco ecológico variaram de 0,49 em 2012 e 0,45 em 2015, ambos considerados

moderados. De maneira geral, a Resposta Relativa ao Estresse (RRE) em biomarcadores foi considerada moderada (0.5) à exceção do ponto C (1.0) em dezembro de 2012, o qual apresentou altas frequências de MN e concentrações de ALP, indicando nível de risco ecológico extremo. Esse mesmo ponto, no entanto, juntamente ao ponto A, não exibiu água superficial para coleta, inviabilizando possíveis comparações entre campanhas.

Figura 11: Nível de risco ecológicobaseado nos biomarcadores Vtg e MNem *Oreochromis niloticus* nas duas campanhas de água superficial.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado;0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006).

4.4.2. Água subterrânea

4.4.2.1. *Campanha realizada em julho de 2014*

A 1ª campanha de água subterrânea indicou efeitos significativos de desregulação endócrina e de genotoxicidade em todos os poços analisados, se comparados ao controle (Tabela 35). Os poços 1, 2, 6 e 9 exibiram efeitos extremos de DE, enquanto o poço 3 mostrou baixo efeito.

A frequência de MN (%) em eritrócitos da Tilápia- do- Nilo foi considerada extrema nos poços 1 e 6 (referência) e moderada nos poços 2 e 3. Os poços de monitoramento 4,5,7 e 8 não foram analisados.

Tabela 35: Resultados da concentração de ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios-padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água subterrânea da 1ª campanha.

Amostra	ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma)	MN (‰)
Controle	4,80 \pm 1,2	0,16 \pm 0,3
Poço 1	15,02 \pm 2,7*	1,1 \pm 1*
Poço 2	24,5 \pm 1,8*	0,71 \pm 0,5*
Poço 3	7,58 \pm 2*	0,8 \pm 0,4*
Poço 6	15,85 \pm 1,4*	1,5 \pm 1*
Poço 9	17,84 \pm 2,1*	1 \pm 0,9*

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$).

4.4.2.2. Campanha realizada em outubro de 2014

Durante a campanha realizada em outubro de 2014 (Tabela 36) as amostras dos poços 3, 7, 8 e 9 indicaram efeito de extremo de DE em *O. niloticus*; as amostras dos poços 2 e 6 indicaram efeito alto. A amostra do poço 4 indicou toxicidade aguda, causando mortalidade em todos os indivíduos testados ($n=5$) em 24h de experimento. Novamente, as amostras dos poços 1 e 5 não foram analisadas, contribuindo para as incertezas da LoE ecológica. O efeito genotóxico foi considerado muito baixo nos poços 2 e 6 e baixo nos poços 3, 7 e 9.

Tabela 36: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil-ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios-padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água subterrânea da 2ª campanha.

Amostra	ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-} \text{ mL}^{-1}$ plasma)	MN (‰)
Controle	4,8 \pm 1,3	0,10 \pm 0,3
Poço 2	14,8 \pm 2*	0,4 \pm 0,5*
Poço 3	20,4 \pm 3,8*	0,6 \pm 0,8*
Poço 4	#	#
Poço 6	13,45 \pm 4,2*	0,4 \pm 0,4*
Poço 7	18,5 \pm 3*	0,5 \pm 0,5*
Poço 8	27,3 \pm 1,1*	0,4 \pm 0,5*
Poço 9	27,4 \pm 7,5*	0,6 \pm 0,5*

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$), (#) amostras que apresentaram toxicidade aguda = morte dos indivíduos testados.

4.4.2.3. Campanha realizada em fevereiro de 2015

A última campanha de água subterrânea provocou novamente a mortalidade de todos os indivíduos testados ($n=5$) na amostra do poço 4 (Tabela 37). O poço 6, por sua vez, considerado como poço referência no presente estudo não apresentou volume de água suficiente para coleta. Em relação ao ensaio com o biomarcador Vtg, observou-se efeito de desregulação endócrina alto nos poços 2 e 9 e extremo em 7 e 8. De maneira análoga, efeitos extremos de genotoxicidade foram observados nas amostras dos poços 2, 7, 8 e 9. As amostras dos poços 1, 3 e 5 não foram analisadas.

Tabela 37: Resultados da concentração de grupo fosfato álcali-lábil ($\mu\text{g PO}_4^{3-}$ mL⁻¹ plasma) e frequência de micronúcleos e respectivos desvios-padrão em *Oreochromis niloticus* expostos a amostras de água subterrânea da 3ª campanha.

Amostra	ALP ($\mu\text{g PO}_4^{3-}$ mL ⁻¹ plasma)	MN (%)
Controle	4,9 ± 1,3	0,5 ± 0,5
Poço 2	11,1 ± 2,9*	1,8 ± 1,3*
Poço 4	#	#
Poço 7	15,7 ± 3,5*	4,3 ± 1,0*
Poço 8	15,3 ± 1,9*	3,5 ± 0,6*
Poço 9	12 ± 0,9*	2,3 ± 1,3*

Legenda: Em **negrito** amostras consideradas tóxicas, (*) amostras que apresentaram diferença significativa em relação ao controle ($p < 0,05$), (#) amostras que apresentaram toxicidade aguda = morte dos indivíduos testados.

A análise dos biomarcadores de desregulação endócrina e genotoxicidade em amostras de água subterrânea apresentou algumas incertezas devido à falta de indivíduos para a análise de todos os poços de monitoramento durante as três campanhas amostrais. O poço 6, considerado referência, apresentou efeito de DE considerado extremo, bem como efeito genotóxico alto, reduzindo assim o nível de risco ecológico nos demais poços.

Em julho de 2014, o risco ecológico médio em biomarcadores foi de 0,05 (inexistente), em outubro aumentou para 0,24 (inexistente) para finalmente, em 2015, atingir o valor de 0,4 (moderado).

4.4.3. Sedimentos

A análise da microbiota degradadora de petróleo buscou avaliar a capacidade de biorremediação de hidrocarbonetos de gasolina remanescentes pela microbiota nativa (autóctone) presente nos sedimentos da área afetada. Os resultados obtidos após o 17º dia de ensaio nas quatro campanhas de amostragem de sedimentos (Tabela 38) revelam baixa e mesmo nenhuma capacidade de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo na área impactada pela microbiota autóctone.

Tabela 38: Análises de microbiota degradadora de petróleo nos dez pontos amostrais de sedimentos em relação controle positivo (+) e negativo (-) nas quatro campanhas.

Campanhas	Controle positivo	Controle negativo	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1. Dezembro 2012	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2. Julho 2014	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Outubro 2014	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4. Fevereiro 2015	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: Sinal (-) significa ausência de degradação detectável pelo método.

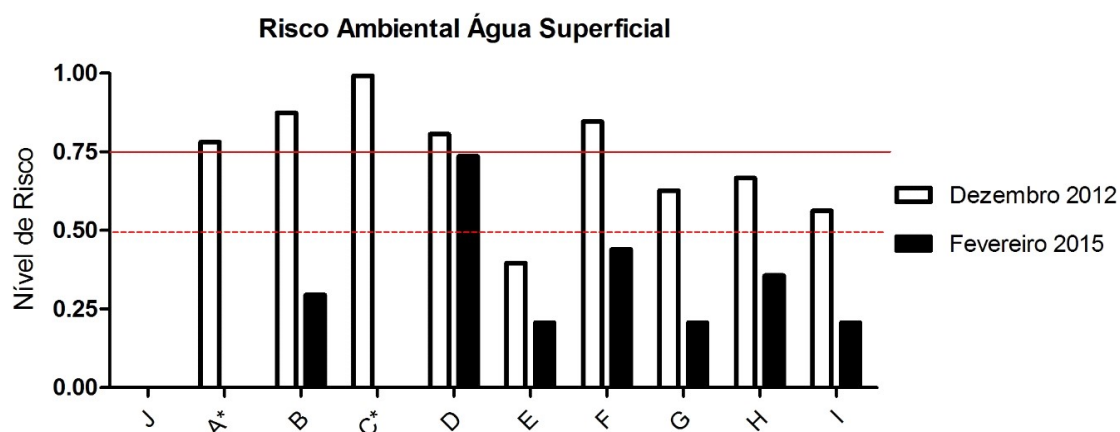
Tal resultado indica uma baixa probabilidade de que processos biológicos de atenuação natural reduzam a contaminação remanescente, porém não exclui a possibilidade de biorremediação da área através da microbiota local. Uma vez que todos os resultados foram negativos quanto à capacidade de degradação dos hidrocarbonetos da gasolina, inclusive os da amostra J (área de referência), o parâmetro biodegradação não pode ser utilizado para a estimativa do risco ecológico.

4.5. Risco Integrado (Risco Ambiental)

4.5.1. Água superficial

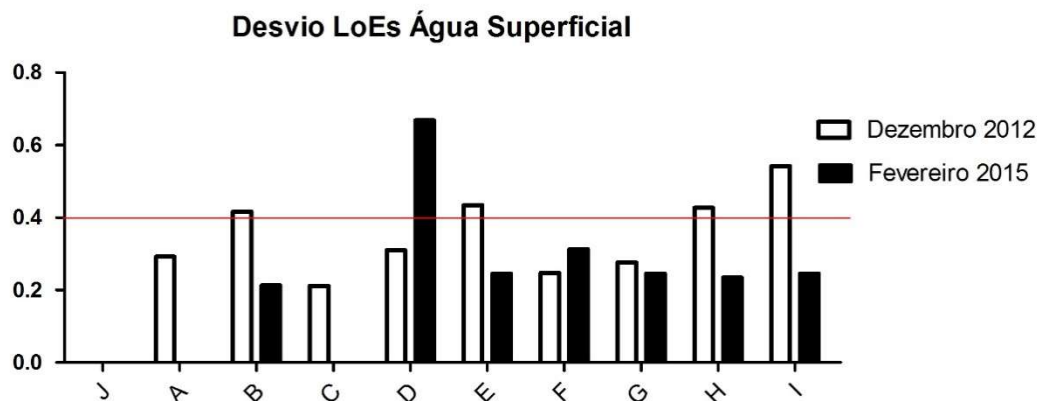
A integração das três LoEs deu origem ao risco ambiental da água superficial em dezembro de 2012 e em fevereiro de 2015 (Figura 11), respectivamente dois e cinco anos após o vazamento acidental de gasolina na área. O risco ambiental médio nessa matriz foi reduzido de 0,65 (alto) em 2012 para 0,3 (moderado) em 2015. De maneira geral, todos os pontos apresentaram redução de risco ambiental, uma vez que metade dos pontos (A, B, C, D e F) exibia alto risco em dezembro de 2012, e em fevereiro de 2015, apenas o ponto D manteve-se alto. Todos os demais pontos apresentaram baixo risco ambiental em fevereiro de 2015. O desvio entre as três LoEs corrigidos pelo fator de integração 1,73 (vide item 27), ultrapassou o valor-padrão de 0.4 apenas nos pontos D, H e I, conforme demonstra a Figura 12.

Figura 12: Nível de risco ambiental durante as duas campanhas de água superficial.



Legenda: 0.00-0.25= risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado; 0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006). A marcação pontilhada em vermelho indica os pontos com nível de risco alto e, em vermelho contínuo, pontos que exibiram nível de risco extremo.

Figura 13: Desvio entre as linhas de evidência química, ecotoxicológica ecológica para as duas campanhas de água superficial.

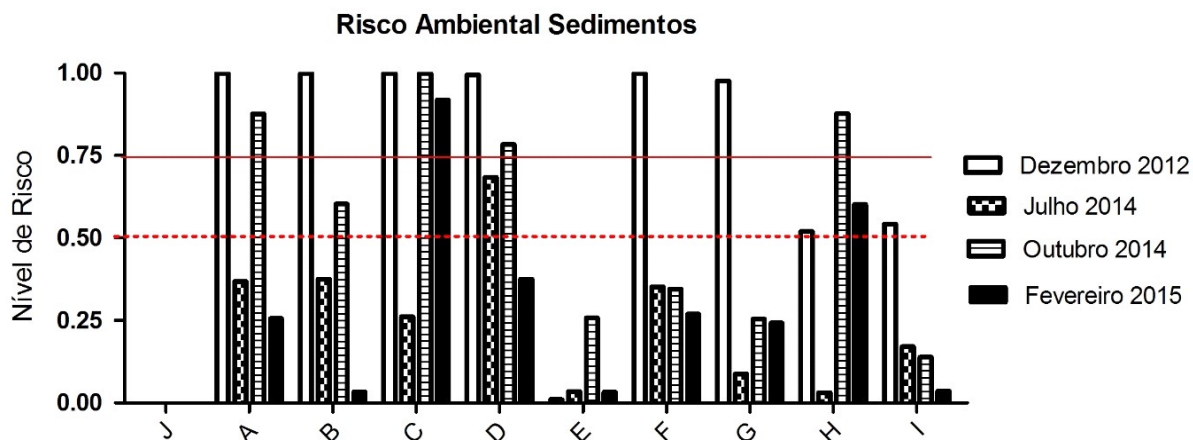


Legenda: a marcação em vermelho indica os pontos que exibiram desvios superiores a 0,4.

4.5.5.2. Sedimentos

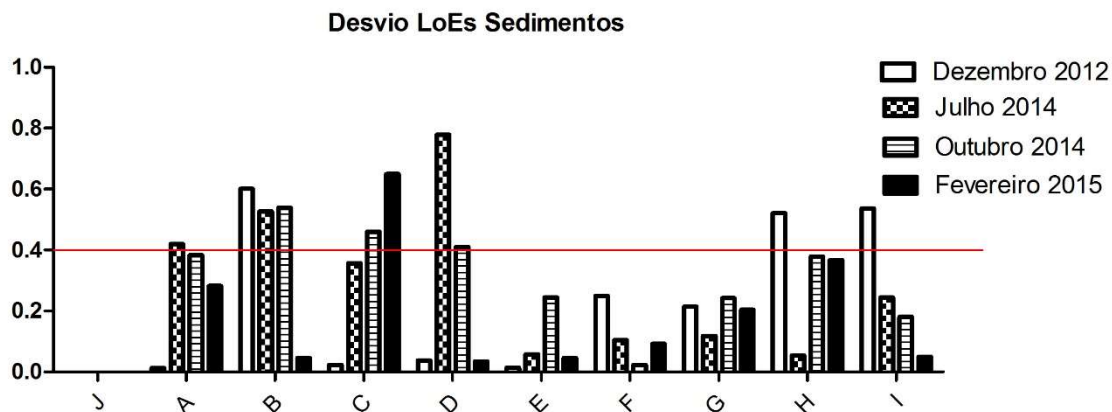
O risco ambiental dos sedimentos ao longo das quatro campanhas (dez/2012, jul/2014, out/2014 e fev/2015) é exibido na Figura 13. O risco ambiental na 2ª campanha (jul/2014) diminuiu em todos os pontos amostrais, em relação à 1ª campanha (dez/12), na qual 6 (A, B, C, D, F e G) dos 10 pontos exibiram alto nível de risco ambiental. Em outubro de 2014, no entanto, foi observado um aumento do nível de risco em 7 (A, B, C, D, E, G e H) dos 10 amostrais. Finalmente, na última campanha o nível de risco diminuiu e variou entre baixo e moderado, apenas o ponto D apresentou nível de risco alto. O nível médio de AmbRI para os quatro períodos analisados variou de 0,7 (alto) em dezembro de 2012, 0,23 (inexistente) em julho de 2014; 0,51 (alto) em outubro de 2014 e 0,27 (moderado) em fevereiro de 2015. A figura 14 indica o desvio entre as LoEs analisadas. Observou-se certa divergência de valores entre os resultados das LoEs químicas e ecotoxicológicas, ultrapassando 0.4 nos pontos B, C, D ao longo das quatro campanhas. Os pontos I e H apresentaram valores acima de 0.4 apenas na 1ª campanha (dez/2012).

Figura 14: Nível de risco ambiental em 10 pontos de sedimentos durante as quatro campanhas.



Legenda: 0.00-0.25=risco inexistente; 0.25-0.5=risco moderado;0.5-0.75=risco alto; 0.75-1.00=risco extremo (JENSEN & MESMAN,2006). A marcação pontilhada em vermelho indica os pontos com nível de risco alto e, em vermelho contínuo, pontos que exibiram nível de risco extremo.

Figura 15: Desvio entre as linhas de evidência química e ecotoxicológica nas quatro campanhas de sedimentos.



Legenda: a marcação em vermelho indica os pontos que exibiram desvios superiores a 0,4.

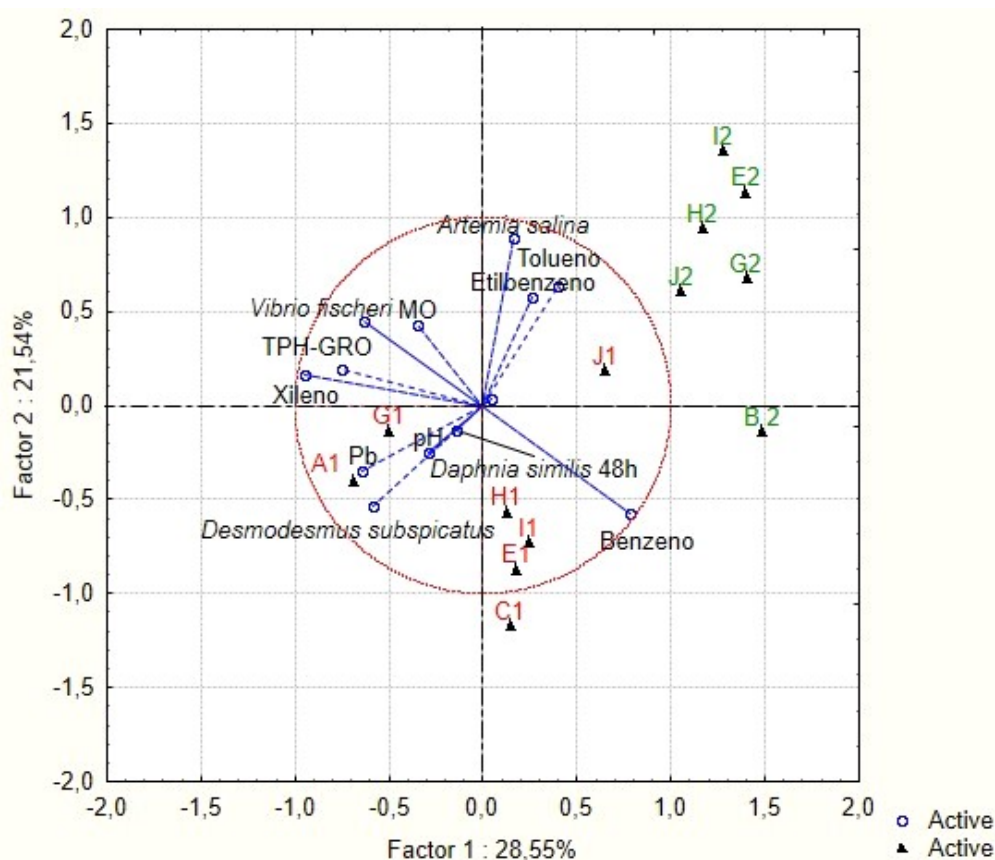
4.5.6. Análise de Componentes Principais (PCA)

4.5.6.1. Água superficial

De acordo com a análise de componentes principais, o fator 1 contribuiu com 28,55% e o fator 2 com 21,54% o que explica em 50,09% a variância dos

dados analisados (Figura 15). Verificou-se uma redução na contaminação por gasolina nos pontos amostrais por ocasião da 2ª campanha de água superficial, o que fica evidenciado pela segregação espacial destas amostras. Houve tendência a uma maior inibição de crescimento da microalga em amostras que apresentaram concentrações superiores de Pb. O microcrustáceo *A. salina* exibiu as mais altas taxas de respiração em amostras que continham etilbenzeno e tolueno. Contrariamente, *D. similis* apresentou maior mobilidade em amostras que continham menores concentrações de tais compostos e maior pH. A bactéria *A. fischeri* apresentou as maiores taxas de luminescência em amostras que apresentaram maior teor de matéria orgânica e as menores taxas foram relacionadas à presença de benzeno na água superficial.

Figura 16: PCA das amostras de água superficial distribuídas em função da concentração de SQIs, de resultados ecotoxicológicos e seus respectivos níveis de risco.

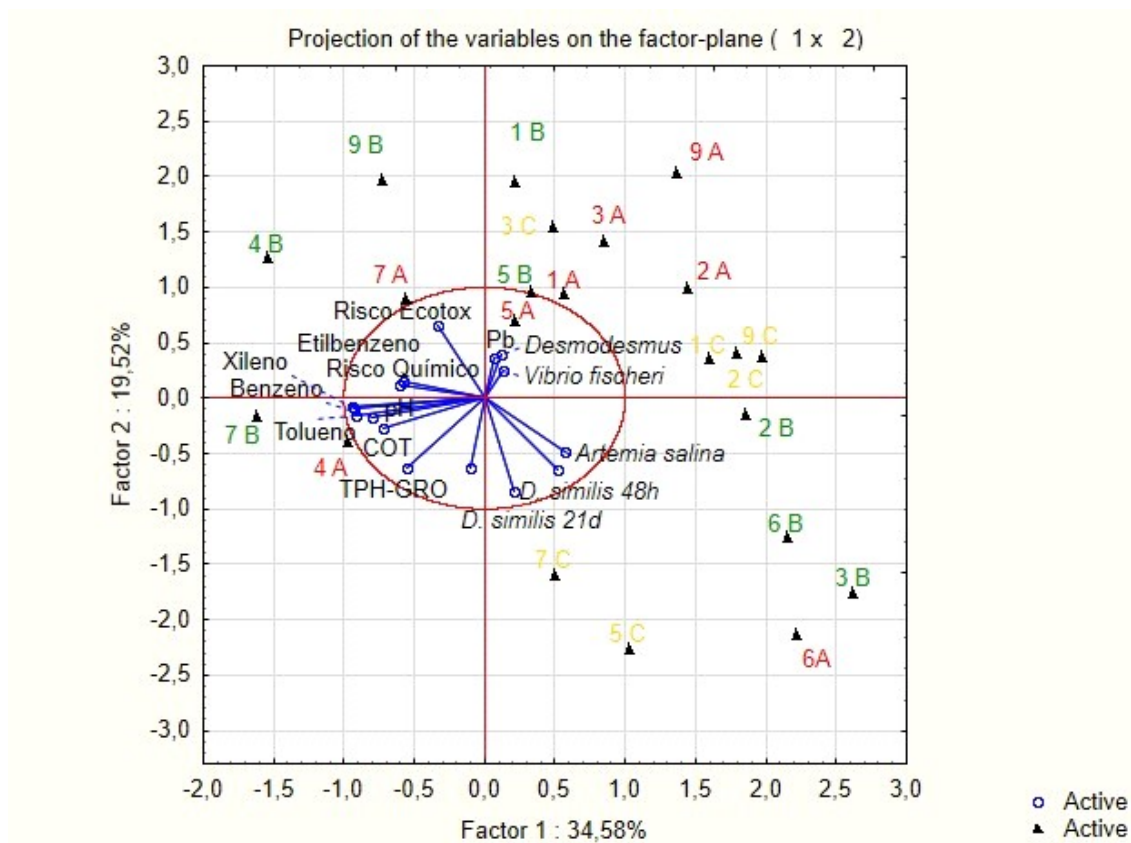


Legenda: em vermelho a 1ª campanha (dezembro 2012) e em verde a 2ª (fevereiro 2015).

4.5.6.2. Água subterrânea

De acordo com PCA, o fator 1 contribuiu com 34,58% e o fator 2 com 19,52 % o que explica 54,1% da variância dos dados analisados (Figura 16). Observou-se um padrão entre os mais altos níveis de risco químico e os mais altos valores de pH para a água subterrânea. Houve uma tendência dos contaminantes de interesse (BTEX) estarem associados às maiores frações de carbono orgânico total (COT). O padrão de inibição do crescimento alga em amostras com maiores concentrações de Pb foi novamente observado. O parâmetro condutividade elétrica não contribuiu para explicar a distribuição dos dados e não foi apresentado na Figura 13.

Figura 17: PCA das amostras de água subterrânea distribuídas em função da concentração de SQIs, de resultados de análises ecotoxicológicas e seus respectivos níveis de risco.



Legenda: Em vermelho a 1ª campanha (julho 2014) e em verde a 2ª (outubro 2014) e em amarelo a 3ª campanha (fevereiro 2015).

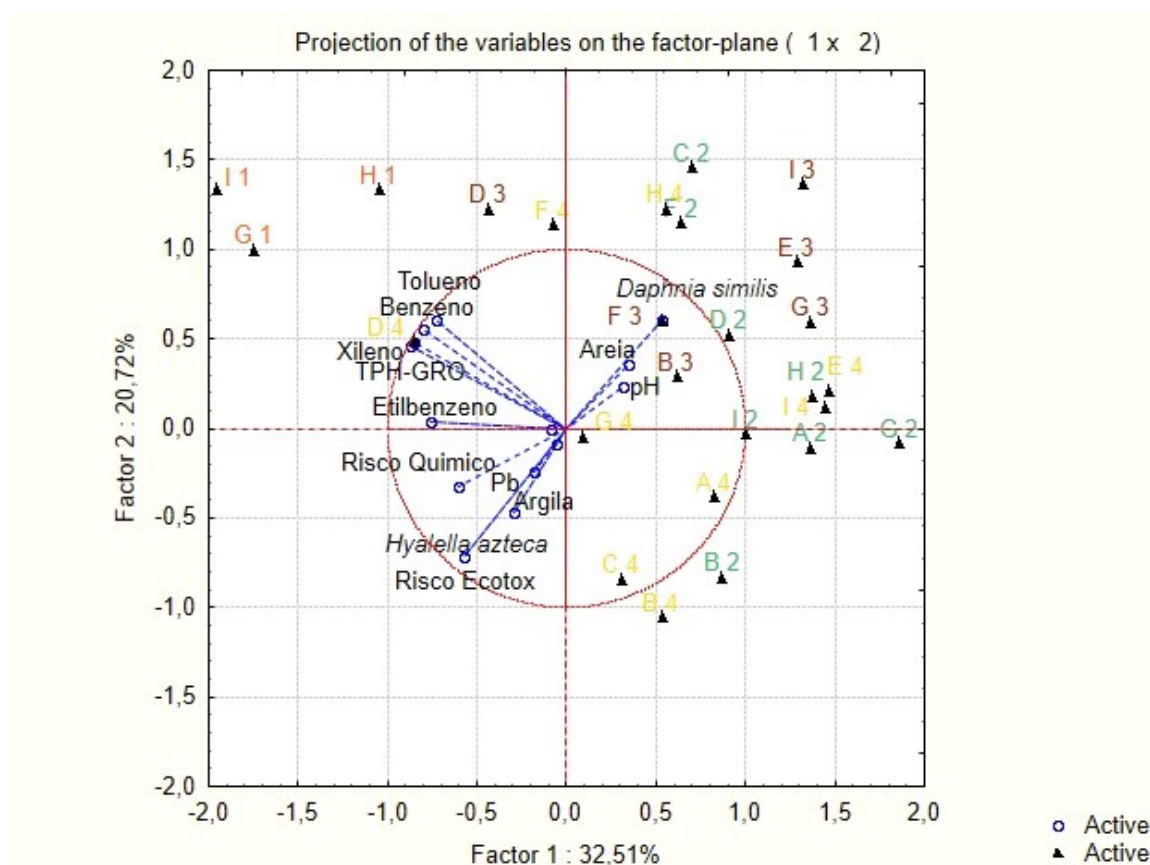
4.5.6.3. Sedimentos

De acordo com PCA, o fator 1 contribuiu com 32,51% e o fator 2 com 20,72 % o que explica 53,23% da variância dos dados analisados (Figura 17).

Os pontos amostrais que apresentaram as maiores concentrações de BTEX estão representados próximos ao eixo destes compostos na PCA. Pode-se perceber que a maioria destes pontos representam a 1ª campanha de sedimentos (em vermelho). A presença de alguns pontos amostrais da 3ª e 4ª campanha, representados na PCA em vinho e em amarelo, respectivamente, indicam o reaparecimento de BTEX no sedimento mesmo após o tempo decorrido e os esforços de remediação na área.

As maiores concentrações de Pb foram associadas aos mais altos teores de argila. O Pb contribuiu mais fortemente para o nível de risco químico associado às amostras, se comparado aos compostos BTEX. Observou-se uma tendência a maiores efeitos agudos adversos em *H. azteca* (maior taxa de mortalidade) e em *D. similis* (redução da mobilidade) em amostras que continham Pb. O ensaio agudo com elutriato provocou menor efeito adverso em amostras de sedimento que apresentaram maior fração de areia e maior pH. A fração de silte não apresentou um padrão que explicasse a distribuição dos pontos de sedimentos e não foi representada no gráfico da PCA.

Figura 18: PCA das amostras de sedimentos distribuídas em função da concentração de SQLs, de resultados de análises ecotoxicológicas e seus respectivos níveis de risco.



Legenda: Em vermelho a 1ª campanha (dezembro 2012), em verde a 2ª campanha (julho de 2014), em vinho a 3ª campanha (outubro 2014) e em amarelo a 4ª campanha (fevereiro 2015).

5. DISCUSSÃO

5.1. LoE química

5.1.1. Água superficial e sedimentos

Metais:

Os metais mais comumente encontrados em solos e sedimentos são: Fe, Pb, Hg, As, Cr, Cd, Zn, Ni e Cu. Dentre esses, **Zn** e **Cu** são micronutrientes essenciais aos vegetais utilizados em fertilizantes empregados em terras agrícolas (US EPA, 2009). A presença de **Zn** e **Cu** na água superficial e no sedimento, em concentrações acima dos valores de orientadores da RC 357/2005 e da RC 454/2012 pode estar associada à atividade agrícola e ao emprego de fertilizantes no entorno da área estudo. O **Zn** é altamente móvel, porém sedimentos contendo frações de argila e matéria orgânica em pH neutro ou alcalino, como é o caso da área de estudo, podem reter fortemente este metal à matriz (KABATA-PENDIAS, 2010). Tendo em vista que ambos os metais (**Zn** e **Cu**) foram igualmente detectados em concentrações acima dos valores orientadores também na área de referência (J) em amostras de água superficial e sedimentos em algumas campanhas, estes elementos foram considerados como constituintes naturais da região, não sendo incorporados ao cálculo do risco químico.

Nas amostras da última campanha realizada em fevereiro de 2015 de água superficial, constatou-se a presença de **Pb** no ponto D ($0,11 \text{ mg L}^{-1}$) em concentração dez vezes superior ao valor estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05. De maneira análoga, durante as quatro campanhas de amostragem de sedimentos da área alagada, o **Pb** foi encontrado em concentrações acima dos limites de nível 1 (35 mg Kg^{-1}) e nível 2 ($91,3 \text{ mg Kg}^{-1}$) da Resolução CONAMA 454/12, principalmente no ponto A, que registrou concentração máxima de $95,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ em 2012. Em outubro de 2014, 7 dos 9 pontos exibiram concentrações de **Pb** na faixa de 37 a 58 mg Kg^{-1} . Uma das hipóteses formuladas para explicar os altos teores de **Pb** na água e no sedimento da área alagada refere-se ao intenso tráfego aéreo na região metropolitana à qual a área pertence, e ao fato deste metal sofrer deposição

atmosférica, sendo esta sua principal rota de transporte. Em paralelo à essa possível fonte de **Pb**, a presença de argilominerais expansivos nos sedimentos da área de estudo pode exercer um importante papel na adsorção e no sequestro geoquímico desse cátion metálico (CESAR et al., 2013). No presente estudo, observou-se a tendência das maiores concentrações de **Pb** estarem associadas aos teores mais altos de argila nas amostras, em oposição às amostras de sedimento com mais alto teor de areia, as quais registraram as mais baixas concentrações deste elemento (vide PCA sedimentos, item 4.5.6.).

Embora tenha-se registrado altos teores de **Fe** total na água superficial e nos sedimentos (ainda que não existam valores orientadores para **Fe** nessa matriz, este apresentou as mais altas concentrações se comparados aos demais metais) de acordo com a Embrapa-Solos, o teor de **Fe** em amostras de sedimento equipara-se ao encontrado em solos hipoférricos (teores de Fe < 80g/Kg). A presença de óxidos de ferro em solos está relacionada à adsorção de poluentes (metais pesados como Pb) e à fixação do fósforo nessa matriz, tornando este nutriente indisponível às plantas (EMBRAPA, 2015).

Substâncias químicas de interesse:

Com relação às substâncias químicas de interesse, os pontos amostrais de água superficial indicaram uma atenuação acentuada da contaminação por gasolina ao longo do tempo, uma vez que, em 2012, 8 dos 10 pontos amostrais apresentaram compostos BTEX em concentrações acima do valor orientador da RC 357/05; e em 2015, nenhum dos pontos apresentou BTEX em desconformidade à referida resolução. No ponto de maior contaminação registrada em 2012 (B) o somatório de BTEX total, dois anos após o acidente, apresentava concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em fev/2015, o somatório registrado nesse mesmo ponto foi de 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Outro aspecto relevante entre as campanhas em 2012 e 2015 foi a diferença na composição de compostos BTEX presente na água superficial. Em 2012 observou-se uma predominância de benzeno (A, B, C, D, F e G) e tolueno (C, D, F, H e I) enquanto em 2015, os isômeros de xileno foram o grupo dominante em 4 dos 6 pontos analisados, ainda que abaixo dos valores orientadores da RC 357/05. Devido ao caráter volátil dos contaminantes e ao tempo decorrido do acidente (2010) era esperado que a maior parte de BTEX presente na água da área alagada tivesse volatilizado. A presença de isômeros de xileno em concentrações

quantificáveis pelos métodos analíticos empregados no presente estudo, após transcorridos cinco anos desde o acidente, pode ser explicada por seu maior coeficiente de partição octanol/água ($K_{oc} > 204 \text{ L Kg}^{-1}$) em comparação aos demais BTEX (ex: K_{oc} benzeno = 66 L Kg^{-1}) apresentando, assim, menor tendência a volatilizar-se.

Provavelmente, no momento do acidente em 2010, o nível do lençol freático encontrava-se acima do nível do solo e a mata encontrava-se alagada, o que pode explicar os altos teores de BTEX e TPH-GRO, assim como a iridescência observada na água superficial em 2012. Em julho e outubro de 2014, no entanto, um longo período de estiagem antecedeu a campanha de campo, havendo rebaixamento do nível do lençol e a contaminação manteve-se na água subterrânea. Nesse período observou-se o reaparecimento de BTEX em concentrações quantificáveis em alguns pontos de sedimento e não houve água superficial disponível para coleta.

Nos sedimentos da área alagada, a campanha realizada em dezembro de 2012 demonstrou que os teores de BTEX mantiveram-se baixos, apenas benzeno (pontos A, B, C e F) e etilbenzeno (ponto A) exibiram concentrações acima dos valores de prevenção estabelecidos pela DD 045/2014 (CETESB, 2014). Nesse período, a concentração máxima de BTEX foi registrada no ponto A ($7,74 \text{ mg Kg}^{-1}$). Em junho de 2014, nenhum desses compostos esteve acima dos VPs adotados, porém, durante a campanha realizada em outubro de 2014 observou-se o reaparecimento de BTEX acima dos VPs nos pontos B, C e F com concentração máxima no ponto B ($26,46 \text{ mg Kg}^{-1}$). Esse fenômeno foi evidenciado novamente nos mesmos pontos em fevereiro de 2015, porém a concentração máxima registrada foi reduzida a $0,309 \text{ mg Kg}^{-1}$ (ponto B). O reaparecimento de BTEX em tais pontos pode estar relacionada à presença de uma fase residual de gasolina nessa matriz.

Dados da literatura registram que a análise de solo contaminado por gasolina um ano após um vazamento acidental de um duto de transporte indicou concentrações de BTEX na faixa de $0,4$ a 1 mg Kg^{-1} (DOHERTY & OTITOLOJU, 2013). O alto teor de silte presentes nas amostras de sedimento pode, igualmente, contribuir para o aumento da fase residual e para uma menor biodegradabilidade dos contaminantes. Elevados teores de argila e silte, em

combinação à alta umidade, reduzem a permeabilidade de sedimentos, se constituindo em uma barreira física para a infiltração das águas pluviais e para a difusão de gases, dificultando o processo de biodegradação (ROBAINA et al., 2001; JACQUES et al., 2007). Esta fase residual de gasolina varia de acordo com a oscilação do nível d'água (NA) do lençol freático e, segundo Chatzis (1995), para sedimentos não consolidados, valores da ordem de 15% são característicos para saturação residual por LNAPLs.

O hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) naftaleno esteve igualmente presente na água superficial (ponto B) acima do valor orientador estabelecido pelo Ministério do Ambiente canadense ($1,8 \mu\text{g L}^{-1}$) com vistas à proteção da biota aquática (CCME, 2001) adotado no presente estudo, devido à carência de valor nacional. Este composto foi igualmente detectado acima do valor de nível 1 da RC 454/12 ($34 \mu\text{g Kg}^{-1}$) em sedimentos, nas campanhas realizadas em dez/2012 (A) e em jul/2014 (B e D). A análise de 11 HPAs em amostras de água e sedimentos em um estuário no México (JAWARD et al., 2012) indicou que naftaleno foi o terceiro maior composto em concentração percentual em ambos os compartimentos. Assim como observado no presente estudo, os sedimentos apresentaram as mais altas concentrações de naftaleno em relação à água superficial (JAWARD et al., 2012). O estudo demonstrou igualmente aumento nas concentrações de HPAs em períodos úmidos, o que foi atribuído ao efeito *runoff* de áreas adjacentes. A falta de dados a respeito da presença deste composto em campanhas posteriores no presente estudo (out/2014 e fev/2015) aumenta as incertezas associadas à linha de evidência química e mesmo às linhas ecotoxicológica e ecológica, uma vez que as possíveis alterações dos parâmetros analisados em organismos-teste (e *endpoints*) não podem ser atribuídas à presença/ausência de naftaleno, assim como seus potenciais efeitos aditivos, antagônicos e/ou sinérgicos.

Em relação ao risco químico, a queda acentuada dos compostos BTEX na água superficial foi responsável pela redução do nível de risco em 61%, que passou de 0,72 (alto) em 2012 para 0,11 (inexistente) em 2015, mantendo-se alto apenas no ponto D devido à presença de Pb em concentração 10 vezes acima da RC 357/05. Nos sedimentos, o nível de risco químico foi reduzido em 28,7% se compararmos a campanha realizada em 2012 com a realizada em fevereiro 2015. Durante a 2ª campanha (julho de 2014) não houve compostos

BTEX acima dos VPs da DD045/14. O reaparecimento de BTEX nessa matriz em outubro de 2014 e fevereiro de 2015 indica possível presença de fase residual de gasolina.

5.1.2. Água subterrânea

Metais:

Durante as três campanhas de amostragem de água subterrânea constatou-se a presença de **Pb** em alguns dos poços da área de estudo (1, 2, 3, 7 e 9) em concentração acima do valor de intervenção da DD045/14. Conforme mencionado, esse cátion bivalente também esteve presente em concentrações acima dos limites de nível 1 e 2 da RC 454/12, em amostras de sedimento e acima do valor orientador da RC 357/05 em um ponto de água superficial (D) em fev/2015. Tal resultado foi igualmente evidenciado em Relatórios de Qualidade de Águas Subterrâneas para poços de abastecimento público do aquífero Pré-Cambriano (ou aquífero Cristalino), que integra o estudo em questão. O relatório apontou concentrações de **Pb** sistematicamente acima do limite de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ estabelecido pela RC 396/08 para os 21 poços de abastecimento analisados. Uma das hipóteses mais prováveis para explicar os teores de **Pb** é a deposição atmosférica oriunda de combustíveis empregados na aviação (CETESB, 2009).

Segundo a Petrobrás Distribuidora, a gasolina utilizada em aviões de pequeno porte que possuem motores com ignição por centelha, conhecida como “avgas” (AVGAS-100LL) apresenta propriedades, requisitos de desempenho e cuidados diferenciados das demais gasolinas. Por conter **Pb** tetraetila em sua composição para aumentar a octanagem, o seu uso é proibido em veículos automotivos. Atualmente nos EUA, a maior fonte de emissão **Pb** encontrado na atmosfera provém de casas de fundição de **Pb** e dos aviões avgas, uma vez que o **Pb** tetraetila foi banido de combustíveis para automóveis na década de 70.

Em 2008, a agência ambiental americana (USEPA) estabeleceu o padrão de qualidade nacional do ar ambiental para **Pb** em $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e adotou um programa de monitoramento em áreas industriais e aeroportos. Entretanto,

a fim se comprovar a real origem do **Pb** encontrado nos sedimentos e na água subterrânea da área de estudo, recomenda-se que análises de ar atmosférico sejam conduzidas para verificar se, de fato, esta pode estar relacionada à deposição atmosférica proveniente do intenso tráfego aéreo da região metropolitana em questão.

Além de elevada concentração de Pb, em fevereiro de 2015, observou-se a presença de **Cr** no poço 3 em concentração acima dos Valores de Intervenção da DD045/14. O **Cr** ocorre naturalmente em rochas, animais, plantas e no solo, podendo se apresentar na forma de íons com valência +2, +3 e +6, sendo utilizado em diversos processos industriais. As principais formas para a saúde humana são o **Cr³⁺** (cromo trivalente), essencial para o metabolismo e o **Cr⁶⁺** (cromo hexavalente), potencialmente tóxico, pois é carcinogênico e mutagênico. As formas solúveis encontram-se como **Cr⁶⁺** e complexos de **Cr³⁺**. Em fase aquosa, o **Cr³⁺** ocorre como partícula sólida adsorvida a materiais argilosos, orgânicos ou óxido de ferro (ATSDR, 2009). Grandes quantidades de matéria orgânica presentes na água podem reduzir **Cr⁶⁺** a **Cr³⁺**, dependendo das condições de oxirredução e do pH da água (ASTDR, 2009). Seu uso na indústria está relacionado à resistência à corrosão, ao emprego em ligas metálicas ácido-resistentes, tintas anticorrosivas, às operações de cromagem (ácido crômico) e à impregnação de madeira (ATSDR, 2009). Devido à toxicidade conhecida de ambos os metais, o presente estudo sugere investigações mais detalhadas a respeito de presença e da biodisponibilidade de **Pb** e **Cr**.

Substâncias químicas de interesse:

Em relação às substâncias de interesse, o resultado das análises químicas permitiu a identificação de poços de monitoramento que mantiveram altas concentrações de BTEX durante as três campanhas de água subterrânea. Verificou-se a presença de BTEX sistematicamente acima dos VIs estabelecidos pela DD 045/2014, principalmente nos poços 4, 7 e 8; este último exibiu as maiores concentrações de contaminantes registradas nas campanhas de julho e outubro de 2014 (7219,75 µg L⁻¹ e 20576,44 µg L⁻¹, respectivamente). Cinco anos após o acidente, em fevereiro de 2015, observou-se a concentração máxima de BTEX no poço 4, na ordem de 12459,07µg L⁻¹. Esses poços foram considerados como o *hot spot* da

contaminação, indicando assim, atenção prioritária quanto às medidas de remediação necessárias na área. Em termos comparativos, cabe ressaltar que o monitoramento da água subterrânea contaminada após a explosão de um duto que transportava gasolina na Nigéria, dois anos após o acidente, registrou concentrações máximas de BTEX equivalentes a $4520,28 \mu\text{g L}^{-1}$ (um terço do registrado no presente estudo), sugerindo que processos de atenuação natural foram insuficientes para a redução da concentração dos hidrocarbonetos em questão (DOHERTY & OTITOLOJU, 2013).

Ao longo das três campanhas foi observada a variação da espessura e da distribuição espacial da fase livre de gasolina nos poços de monitoramento da área de estudo, a qual pode ser explicada por dois fatores: um natural e outro de origem antropogênica. A elevação do nível do freático ocorrida no período que antecedeu 3ª campanha (fev/2015) em comparação às campanhas anteriores (que foram precedidas de períodos de longa estiagem na região) pode ter criado condições para que boa parte da fase livre ficasse retida como fase residual no solo, abaixo do nível freático. Isso porque a fase livre de gasolina acompanha a subida e descida do nível freático e, devido à diferença de tensão superficial entre os fluidos presentes no solo, (gasolina, água e ar), há uma diferença na capacidade destes em aderir à fase sólida representada pelos grãos (molhabilidade). A água, por ser um fluido mais molhante em relação à gasolina, tende a ocupar todos os poros, e a gasolina, ao competir com a água por espaço na matriz do solo, à medida que o nível freático sobe em função da precipitação, consegue alojar-se apenas nos poros maiores, permanecendo como uma fase residual, abaixo do freático. Como consequência, ocorre uma diminuição da fase livre, quando o sistema freático recebe a infiltração da água pluviométrica (FETTER, 1993; OLIVEIRA, 1998). O segundo fator a ser considerado na diminuição da fase livre é o trabalho de remediação executado na área. A combinação de ambos os fatores (variação do nível do lençol freático e os eventuais efeitos da ação conduzida para remediação da área) podem explicar a redução da fase livre de gasolina. A presença desta fase livre representa um risco potencial de explosão e as intrusões de vapores de compostos voláteis do solo representam risco de inalação à saúde humana.

Em relação aos HPAs, dados da Agência Química Europeia (ECHA, 2008) apontam para concentrações de naftaleno na ordem de $15,3 \text{ mg L}^{-1}$ em águas subterrâneas próximas a áreas contaminadas, sendo que a maioria dessas áreas não está diretamente envolvida na produção ou no uso da substância. Níveis de naftaleno em águas não contaminadas são inferiores a $0,03 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O resultado das análises de naftaleno em amostras dos poços de monitoramento 4 ($142,12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e 8 ($39627 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em julho de 2014 (1ª campanha de água subterrânea) apontam para ações de remediação prioritárias nesses poços de monitoramento. Novamente, a falta de dados sobre a concentração de naftaleno nas campanhas posteriores elevou a incerteza associada, principalmente, à LoE química e pode ter contribuído para a subestimativa do risco químico nesse compartimento.

Em estudo sobre a degradação aeróbica de naftaleno em experimentos com microcosmos contendo águas subterrâneas, sedimentos e uma mistura de HCs, como naftaleno, incubados no escuro a 10°C durante 149 dias, demonstraram que naftaleno foi degradado em 99,9% em $15,2 \pm 8,4$ dias após um período de latência de $4,5 \pm 2,3$ dias. Em condições anaeróbicas, no entanto, a degradação de naftaleno em águas subterrâneas coletadas cerca de 150 m abaixo do nível do solo revelou que apenas uma quantidade mínima de degradação foi observada após 96 dias de experimento (DELFINO & MILES, 1985). Devido à conhecida persistência desse composto no ambiente e ao seu potencial efeito carcinogênico, o presente estudo recomenda o monitoramento dos níveis atuais de naftaleno na água subterrânea da área de estudo.

A água subterrânea demonstrou ser o compartimento ambiental mais afetado pelo derrame acidental de gasolina. Observou-se concentrações de BTEX e naftaleno muito acima dos VIs da DD045/14, durante as três campanhas, principalmente nos poços 4, 7 e 8 *hots spots* da contaminação).

Adicionalmente, presença de metais como Pb (em todas as campanhas) assim como Cr (apenas em fev/2015) contribuiu para o aumento da pressão tóxica dos contaminantes, ou seja, para o aumento do nível de risco nos poços de monitoramento analisados. Dessa forma, o nível de risco químico manteve-se alto e foi reduzido em apenas 6%, passando inicialmente de 0,62 a 0,56, em fevereiro de 2015.

5.2. LoE ecotoxicológica

5.2.1. Água superficial e subterrânea

Em relação à toxicidade aguda, com base na 1ª campanha em dezembro de 2012, quando compostos BTEX encontravam-se acima dos valores orientadores para água superficial da RC 357/05, apenas uma amostra (A) exibiu toxicidade para *A. fischeri* e *D. similis*. A 4ª campanha realizada em fevereiro de 2015, no entanto, indicou alta toxicidade para ambos os organismos analisados, mesmo na ausência dos contaminantes de interesse (BTEX). Conforme mencionado, acredita-se que a água superficial coletada em fevereiro de 2015 fosse de origem pluviométrica, o que poderia explicar o aumento da toxicidade aguda na água superficial, a qual estaria relacionada à presença de compostos tóxicos lixiviados pelas chuvas na região. A presença de uma gama de compostos (e seus metabólitos) não analisados no presente estudo, devido à ênfase à contaminação por gasolina, pode igualmente explicar os resultados aparentemente conflitantes encontrados em fevereiro de 2015.

De modo geral, o microcrustáceo *D. similis* apresentou maior sensibilidade quando comparado à bactéria *A. fischeri*. Esse fato parece confirmar os resultados de literatura sobre a toxicidade individual de compostos BTEX (vide item 2.6. do Capítulo 2) os quais reportam que os dafinídeos foram o grupo mais sensível dentre os analisados. Segundo Mansour *et al.* (2015), *A. fischeri* e *D. similis* apresentam padrões de toxicidade similares quando expostos a um único contaminante, porém em combinações binárias (dois ou mais contaminantes presentes simultaneamente, como ocorre na natureza), *D. similis* e *A. fischeri* exibem respostas ecotoxicológicas distintas. Já os estudos de toxicidade aguda com Microtox® conduzidos durante o monitoramento da água do Golfo do México (após o derramamento de petróleo do *Deepwater Horizon*) indicaram efeitos estimuladores e inibitórios para a bactéria, os quais não puderam ser relacionados à presença de HPAs (ECHOLS *et al.*, 2015). Tais resultados reforçam a necessidade de uma bateria de ensaios na avaliação de risco ecotoxicológico, englobando diferentes grupos de organismos e espécies.

Os resultados encontrados no presente estudo sugerem que a toxicidade indicada pela redução de bioluminescência em *A. fischeri* (Microtox®) em ambientes dulcícolas possa ser subestimada em estudos com compostos voláteis. Possivelmente, durante a manipulação das amostras para os ajustes de salinidade e, no momento do ensaio, uma parte dos compostos é volatilizada, reduzindo assim a toxicidade original da amostra. Esse efeito foi observado por Berton (2013) em estudos sobre a volatilização de BTEX nas condições-teste com *A. fischeri* quando o autor demonstrou que compostos como etilbenzeno exibiam redução de 90% da concentração inicial ao fim de 30 minutos de ensaio. O presente estudo avaliou os efeitos de inibição de bioluminescência na bactéria em 30 minutos de exposição às amostras da área contaminada. Para reduzir as perdas, o Berton (*op.cit*) sugere a redução dos tempos de ensaio para 5 min e 15 min assim como o cobrimento dos frascos *vials* utilizados para a avaliação da toxicidade de BTEX em *A. fischeri*. A adição de sais solúveis às amostras, como NaCl, para o ajuste da salinidade, pode igualmente diminuir a solubilidade de compostos orgânicos como BTEX em meio aquoso, devido ao efeito *salting out* (PROSEN & ZUPANČIČ-KRALJ, 1999). Ao tornar os contaminantes menos solúveis em meio aquoso, estes encontram-se menos biodisponíveis para a bactéria, reduzindo a toxicidade de amostras.

Ao contrário do registrado em relação à toxicidade aguda da água superficial, que aumentou de 2012 para 2015, a toxicidade crônica das amostras analisadas diminuiu. Os ensaios crônicos de respirometria óptica com o microcrustáceo marinho *A. salina* apresentaram comportamento variável em relação à toxicidade de BTEX, exibindo altas taxas de respiração em pontos extremamente contaminados (ex: amostra B de água superficial em 2012 e poço de monitoramento 5 em 2014) e redução da taxa de respiração em pontos que não apresentaram BTEX em concentrações quantificáveis pelo método de análise. As amostras de água subterrânea que apresentavam altas concentrações de BTEX, no entanto, foram responsáveis por causar uma queda brusca na taxa de respiração, em pequeno intervalo de tempo, o que foi associado a um efeito tóxico agudo sobre *A. salina*. Em estudo sobre a inibição da taxa de respiração de *A. salina*, Zitova *et al.* (2009) identificaram pireno como principal inibidor entre os HPAs e metais testados. Outro fator importante

para a explicação dos resultados observados é a de que concentrações baixas e intermediárias de BTEX tenham sofrido maior influência do efeito *salting out*, reduzindo a toxicidade das amostras.

A solubilidade de compostos orgânicos apolares como BTEX e, principalmente de HPAs, na água do mar é menor do que em água doce, em função do efeito *salting out* (quando a solubilidade diminui com o aumento das concentrações de sais inorgânicos). Como os ensaios com *A. salina* e *A. fischeri* são realizados em amostras contendo sais dissolvidos, a presença desses no meio pode promover alterações na qualidade do ensaio (NEFF, 2002). Tendo isso em vista, o presente estudo recomenda, preferencialmente, a utilização de organismos dulcícolas para avaliação ecotoxicológica de amostras de água doce.

Os ensaios crônicos com a microalga apresentaram igualmente resultados variáveis quanto à toxicidade em relação aos teores de BTEX, principalmente em amostras de água subterrânea. Muitas das amostras ambientais analisadas continham elevadas concentrações de contaminantes, entretanto, promoveram o estímulo do crescimento algal em relação ao controle. A possibilidade de haver redução de contaminantes ao longo das 72 h de ensaio foi analisada, entretanto, utilizou-se frascos (*vials*) vedados, bem como uma camada extra de parafilm®. O estudo sobre o efeito de compostos BTEX na microalga *Pseudokirchneriella subspicata* (HERMAN, INNIS & MAYFIELD, 1990) demonstrou que o uso *vials* vedados para a avaliação da exposição a HCs, durante 12 dias de acompanhamento preveniu a ocorrência de perdas significativas de compostos. As perdas foram, portanto, consideradas desprezíveis nos ensaios ecotoxicológicos com *D. subspicatus* no presente estudo.

De acordo com a literatura, compostos orgânicos voláteis presentes nas amostras podem ser utilizados como fonte de carbono por algumas plantas (AN, 2004; MARQUES et al., 2010), uma das possíveis explicações para a baixa toxicidade de BTEX registrada no presente estudo para microalga *D. subspicatus*. Dessa forma, o incremento na fonte de carbono até certa concentração, promoveu o aumento de biomassa algal. As microalgas verdes são igualmente capazes de metabolizar HPAs de baixo peso molecular, contribuindo para o processo de biorremediação (USEPA, 1990). Berton (2013)

demonstrou que não houve inibição de crescimento algal até a concentração de 1 mg L⁻¹ da mistura BTEX. Tais concentrações utilizadas como fonte de carbono, associadas às de nutrientes como fósforo, nitrogênio e manganês, em altas concentrações nas amostras ambientais, em relação ao controle, podem ter contribuído para o efeito estimulatório observado em *D. subspicatus*. Manganês é um micronutriente essencial às algas assim como às plantas, e a deficiência de manganês em *Desmodesmus* demonstrou afetar a fotossíntese algal através a inibição da fotofosforilação mediada pelo fotossistema I (HOMANN, 1967). Dito isto, para a avaliação da toxicidade de compostos orgânicos voláteis em amostras ambientais, o ensaio crônico com a microalga pode ser substituído por outros ensaios crônicos com receptores biológicos que apresentem maior sensibilidade a tais compostos, principalmente quando estes se encontram em concentrações inferiores a 1 mg L⁻¹ (ex: reprodução do microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e o desenvolvimento embrio-larval do peixe *Danio rerio*).

A tendência à inibição de crescimento de *D. subspicatus* em amostras de água (superficial e subterrânea) que continham Pb em concentrações acima dos valores orientadores das respectivas RC 357/05 e DD045/14, alertou para a possibilidade deste elemento estar biodisponível nas amostras testadas no presente estudo. O Pb é um metal não essencial altamente tóxico e os fatores que influenciam sua taxa de absorção são sua forma química e sua concentração na água, sendo a forma orgânica a mais tóxica (GESAMP, 1984). Este mesmo elemento não causou toxicidade aguda em *A. fischerique*, contrariamente, apresentou maiores taxas de bioluminescência na presença de Pb em altas concentrações no presente estudo. Possivelmente, a presença de sais de Pb (pouco solúveis em água) além de outros sais nas amostras ambientais possa ter reduzido a disponibilidade de Pb para as bactérias. Em estudo sobre a toxicidade de metais, o Pb demonstrou ser o metal pesado menos tóxico a *A. fischeri*, em comparação a Cd e a Cu. No entanto, misturas terciárias desses metais (Pb+Cd+Cu) indicaram efeitos antagonistas sobre a bactéria (MANSOUR et al., 2015).

O ensaio de reprodução com *D. similis* em amostras de água (superficial e subterrânea) indicou toxicidade crônica elevada com amostras da área selecionada como referência (J) e para o poço-referência (6), mesmo na

ausência de BTEX e naftaleno em concentração quantificável pelo método aplicado. Esse dado sugere que outro fator presente na amostra possa ter contribuído para a toxicidade registrada. Na água superficial, as amostras que continham combinações binárias de BTEX apresentaram toxicidade crônica elevada (CENO 3,12%) para *D. similis*. Em contrapartida, aquelas que continham apenas concentrações de tolueno excedendo os valores da RC 357/05, não demonstraram toxicidade ao longo dos 21 dias de ensaio. Tal resultado é compatível com eventuais interações de sinergia entre contaminantes (de SÁ SALOMÃO et al, 2014; BERTON, 2013).

Altas concentrações de BTEX, como as registradas nos poços de monitoramento, causaram efeitos tóxicos agudos como elevada taxa de imobilização e mortalidade dos indivíduos testados. Conforme a literatura, em ambiente aquático são necessárias concentrações superiores a 1 mg L⁻¹ de BTEX para se observar efeitos de toxicidade aguda em algas, dafinídeos e peixes (AMEH et al., 2013). No entanto, devido ao caráter volátil de BTEX, durante o preparo de amostras e ao longo dos ensaios toxicológicos ocorre, inevitavelmente, o particionamento de compostos do meio aquoso para a atmosfera, o que pode contribuir fortemente para a subestimativa da concentração real de contaminantes às quais os organismos- teste estão expostos. A fim de se reduzir as incertezas quanto à concentração real de compostos voláteis em amostras ambientais, recomenda-se o acompanhamento das taxas de volatilização de BTEX, durante todo o período de ensaio, através dos métodos analíticos disponíveis para detecção e quantificação destes (ex. PENG et al., 2015).

A escassez de dados a sobre a toxicidade de BTEX em dafinídeos, assim como o efeito da combinação de misturas sobre a reprodução desses organismos indica necessidade de análises mais detalhadas. O estudo da ação conjunta e individual de tolueno, etilbenzeno e xileno (TEX) sobre o crustáceo *Neocaridina denticulata sinensis* indicou a ação aditiva da mistura de compostos após exposição durante 48 h e ação sinérgica após 96h de exposição (BERTON, 2013). A toxicidade conjunta das misturas ternárias relacionou-se ao tempo de exposição dos organismos. Etilbenzeno (CL₅₀ 10,4 mg L⁻¹) apresentou maior toxicidade entre os BTEX testados individualmente (LI et al., 2013). Benzeno isoladamente apresentou maior toxicidade aguda

para *Daphnia magna* se comparada à mistura de BTEX. Os organismos expostos indicaram a acumulação dos contaminantes na carapaça, alterando a densidade dos indivíduos que flotaram na coluna d'água (BERTON, 2013). De modo geral, no presente estudo, *D. similis* apresentou alta sensibilidade nos ensaios agudos e crônicos e sua fácil manipulação e cultivo tornam-na altamente recomendada para integrar as análises da LoE ecotoxicológica na formulação da ARE.

No que diz respeito ao risco ecotoxicológico, para a água superficial observou-se uma redução do nível de risco em 28%, se comparadas as campanhas de 2012 e 2015. A água subterrânea, compartimento mais afetado pelo acidente, exibiu alto nível de risco, registrando uma queda de apenas 9 %, se comparadas as campanhas de julho de 2014 e fevereiro de 2015. As toxicidades crônicas (*D. similis*) registradas tanto no ponto J, como no poço de monitoramento 6, considerados como área/poço referência, podem ter induzido à uma redução global no nível de risco ecotoxicológico, em ambas as matrizes, uma vez que os resultados da área referência são utilizados para o cálculo do nível de risco nos demais pontos/poços amostrados.

5.2.2. Sedimentos

A falta de dados ecotoxicológicos disponíveis, assim como a ausência de valores orientadores para compostos BTEX em sedimentos, contribuiu fortemente para as incertezas quanto à interpretação de resultados nessa matriz ambiental. Devido à volatilidade dos contaminantes de interesse ponderou-se a possibilidade de perdas durante a manipulação das amostras, principalmente, no processo de homogeneização do sedimento para ensaio com elutriato. Elementos como ferro, magnésio e manganês encontrados em altas concentrações nas amostras ambientais não possuem valores ecotoxicológicos estabelecidos na literatura. A interação entre os diferentes compostos presentes na amostra pode influenciar fortemente a resposta em termos de toxicidade global dos organismos testados, dificultando a interpretação de resultados.

Observou-se um padrão de toxicidade aguda para *H. azteca* (espécie que vive sobre os sedimentos) e *D. similis* (ensaios conduzidos com

elutriato) nos sedimentos da área de estudo, relacionado às altas concentrações de Pb em três das quatro campanhas. A ecotoxicidade de metais em sedimentos depende diretamente da forma química do elemento no ambiente e das especificidades biológicas do receptor ecológico estudado. O fato do sedimento e do elutriato exibirem simultaneamente toxicidade aguda sugere que o contaminante presente nessa matriz tenha lixiviado para o elutriato, provocando os efeitos agudos adversos em *D. similis*.

Mansour *et al.* (2015) observaram que a combinação Cu+Pb provocou efeito adverso aditivo em *Daphnia magna* enquanto as misturas binárias (Cu+Cd) e (Pb+Cd) causaram efeito potencializador da toxicidade aguda. Na forma de sais simples, o Pb é tóxico para invertebrados aquáticos dulcícolas em concentrações que variam entre 0,1 e 40 mg Kg⁻¹ (EPA, 1999). Em termos comparativos, no presente estudo observou-se concentrações de Pb nos sedimentos na faixa de 47,3 mg Kg⁻¹ a 95,2 mg Kg⁻¹. Embora tenha-se aferido diversos parâmetros físico-químicos nessa matriz (sulfatos, fósforo, nitrogênio), a interação entre tais parâmetros com os contaminantes de interesse (BTEX e naftaleno), assim como a forma química dos metais analisados não foi o alvo de investigação do presente estudo.

Em julho de 2014, apesar da presença Pb e naftaleno em concentrações acima dos limites estabelecidos pela RC 454/12, os organismos-teste não exibiram respostas agudas tóxicas. O resultado dos ensaios ecotoxicológicos sugere que tais contaminantes, embora detectados em concentrações capazes de afetar negativamente a biota aquática, não estavam biodisponíveis para os organismos-testes, ou ainda que fatores como a presença de substâncias antagônicas a Pb e naftaleno tenham prevalecido sobre o efeito tóxico desses contaminantes.

Os mecanismos de (bio) disponibilidade de contaminantes estão condicionados às propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos sedimentos, tais como a textura, umidade, porosidade, permeabilidade, densidade, pH, Eh, mineralogia das argilas, capacidade de troca catiônica (CTC), oxi-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês e matéria orgânica (CESAR *et al.*, 2011a; CESAR *et al.*, 2011Ba). A biodisponibilidade de Pb e de outros metais no ambiente está relacionada a presença de ligantes capazes de interferir na solubilidade, precipitação, coprecipitação e /ou adsorção em

superfícies. A interação entre metais, substâncias orgânicas (substâncias húmicas, macromoléculas, partículas coloidais) e inorgânicas (hidróxidos, carbonatos, cloretos, sulfatos e fosfatos) presentes nessa matriz pode interferir em suas características físico-químicas, alterando sua biodisponibilidade (SIGG & BEHRA 2005). Conforme mencionado anteriormente, observou-se que as amostras de sedimento que continham os mais altos teores de argila apresentaram igualmente as maiores concentrações de Pb, inversamente, as mais baixas concentrações deste elemento foram detectadas em amostras com granulometria mais grosseira (areia).

Apesar da toxicidade de metais pesados ter sido amplamente avaliada em vários estudos, pouco esforço tem sido feito para entender o impacto da presença concomitante de diferentes metais, assim como de diferentes contaminantes orgânicos (BTEX e HPAs), como geralmente ocorre no ambiente natural (SOETAERT et al., 2007; de SÁ SALOMÃO & MARQUES, 2014). Amostras de água e sedimento de um estuário contaminado por HPAs (dentre os quais, naftaleno) indicaram toxicidade crônica, como a inibição do crescimento em crustáceos e a alta toxicidade embrio-larval em peixes analisados (JAWARD et al., 2012). Entretanto, como o presente estudo não avaliou a toxicidade crônica das amostras de sedimentos, os possíveis efeitos crônicos associados ao tempo de exposição a Pb e naftaleno não podem ser descartados.

Em relação ao risco ecotoxicológico, os sedimentos foram o compartimento ambiental a apresentar a maior redução do nível de risco (46%) se comparamos a campanha realizada em 2012 com a de 2015. Os níveis médios de risco variaram de 0,59 (alto) na campanha em 2012 a 0,13 (inexistente) em fevereiro de 2015.

5.3. LoE ecológica

5.3.1. Água superficial e subterrânea

No presente estudo, houve grande dificuldade em selecionar uma área de referência que apresentasse as mesmas características físico-químicas e biológicas da área alagada, porém não afetada pelo acidente em questão. Por

tratar-se de uma zona rural e uma área de alagamento intermitente e desigual, com atividades agrícolas à montante, assim como próxima a um grande centro urbano, existem, no entorno, além das atividades agrícolas e criação de animais, usinas metalúrgicas, assim como residências, os quais podem fortemente contribuir como fontes de poluição, dificultando a seleção de uma área preservada.

A área referência (J) apresentou, por exemplo, elevado potencial de desregulação endócrina, com altas concentrações de ALP medidas no plasma de peixes machos expostos, o que comparativamente reduziu o risco ecológico dos demais pontos localizados na área afetada. Igualmente, a área apresentou genotoxicidade considerada alta.

De maneira análoga, em um estudo sobre o efeito de estressores no peixe *Lepomis aurtius*, no rio Pigeon (EUA) os autores (YEOM & ADAMS, 2007) observaram que os peixes da área considerada referência não apresentavam diferenças significativas nos níveis de biomarcadores analisados (ALT, creatinina e triglicédeos) em comparação aos de áreas potencialmente contaminadas (YEOM; ADAMS, *op.cit.*). No presente estudo, este mesmo problema ocorreu com a seleção de um poço-controle ou poço referência, que fosse representativo da água subterrânea local, porém não afetado pelo acidente e sem outros contaminantes causadores de toxicidade.

A presença de BTEX em altas concentrações como as registradas nos poços de monitoramento, induziu respostas tóxicas agudas em *O. niloticus*, causando a morte dos organismos-teste. Para Tilápia-do-Nilo, todas as amostras de água superficial e subterrânea analisadas, inclusive a área/poço referência, causaram algum grau de genotoxicidade em relação ao controle.

A avaliação da genotoxicidade de BTEX em linfócitos humanos (CHEN et al., 2007) revelou que uma concentração de compostos individuais de 100 uM - à exceção de etilbenzeno - causou danos significativos ao DNA das células analisadas. O estudo sugere que a partir de 200 uM, a ação de radicais livres de alguns compostos BTEX provoque a quebra das cadeias simples e duplas de DNA (CHEN et al., 2007). Uma elevada incidência de MNs foi observada no peixe *Mugil liza* após 4 e 14 dias de exposição à fração de petróleo solúvel em água, indicando o efeito clastogênico dessas substâncias (MOREIRA et al., 2014). A avaliação da exposição do peixe *Apeteronotus*

bonapartii a diferentes concentrações de benzeno indicou aumento significativo na frequência de MNs a partir de 25 ppm em 72 h de experimento. Em altas concentrações de benzeno, observou-se o aumento gradual do número de células danificadas ao longo do tempo de exposição, indicando um efeito tempo-depende (BUCKER & CARVALHO, 2012). Altas frequências de MNs foram observadas em *O. niloticus* expostos à água superficial de uma lagoa contaminada por esgoto clandestino e por escoamento superficial (*runoff*) de águas pluviais de área urbana com tráfego intenso. Amostras coletadas em afluentes e efluentes de uma ETE exibiram igualmente efeitos genotóxicos significativos (3% e 2%, respectivamente) em *O. niloticus* após 15 dias de exposição (de SÁ SALOMÃO & MARQUES, 2014b).

O ensaio de frequência de MN em *O. niloticus* mostrou ser altamente sensível à presença de contaminantes nas amostras testadas em relação ao controle. Entretanto, no presente estudo, as frequências de MN observadas não puderam ser diretamente atribuídas à presença de gasolina nas matrizes analisadas. Apesar das elevadas concentrações de BTEX, naftaleno e metais na água subterrânea nos três períodos analisados (julho e outubro 2014 e fevereiro 2015), as mais altas frequências de MNs registradas neste estudo foram nas amostras de água superficial, coletadas em dezembro de 2012. O maior efeito genotóxico foi observado na amostra A em 2012, a qual exibiu a mais alta frequência de MN, com resultado 16 vezes superior ao controle laboratorial.

A quantificação do biomarcador fosfato alcali-lábil (alkali-labile-phosphate ALP) que permite a quantificação indireta de vitelogenina em *O. niloticus* revelou a presença de compostos com potencial atividade estrogênica na maioria das amostras de água superficial e subterrânea analisadas. Em fevereiro de 2015, mesmo na ausência de compostos BTEX na água superficial, verificou-se o dobro do número de amostras com efeito de desregulação endócrina em *O. niloticus*, se comparado a dezembro de 2012. O resultado sugere que o efeito de desregulação endócrina observado não esteja unicamente relacionado à presença de BTEX nessas matrizes. Existe uma vasta gama de substâncias capazes de provocar efeitos de desregulação endócrina em animais e em seres humanos, não analisadas no presente estudo tais como: hormônios, fitoestrógenos e micoestrógenos, pesticidas e

herbicidas, bifenilas policloradas, produtos de combustão, produtos plásticos e surfactantes, entre outros (BILA, 2007). Embora a interferência de produtos químicos individuais com o sistema endócrino tenha sido relatada para alguns compostos, há grande carência de dados a respeito do efeito combinado dessas substâncias no ambiente aquático. Isso se aplica em especial para efeitos de misturas de químicos presentes, em níveis que, individualmente, podem não representar um risco, mas em misturas complexas podem causar efeitos adversos (TOLLFELSEN et al., 2011).

A presença de compostos de desregulação endócrina naturais ou xenobióticos tem sido detectada em águas residuais, rios e lagos (CAMPBELL et al., 2006; BILA et al., 2007; PIGNATA et al., 2009; HU et al., 2011; de SÁ SALOMÃO & MARQUES, 2014b). Conforme ressaltado anteriormente no presente texto, a água superficial coletada em fevereiro de 2015 é provavelmente de origem pluvial, o que pode ter contribuído para a lixiviação dos compostos com efeito DE presentes à montante da área estudada, que apresenta atividade agrícola. Análises químicas de amostras de água de rios australianos (SCOTT et al., 2014) detectaram a presença de compostos com atividade estrogênica em 88% destas, sendo Bisfenol-A o mais frequentemente encontrado (66% das amostras) em concentração 24 vezes superior à concentração prevista que não causa efeito (PNEC) à biota. O principal hormônio detectado foi a estrona (28% das amostras), com concentrações até 20 vezes acima do valor de PNEC (SCOTT et al., 2014).

Em relação à água subterrânea, na 1ª campanha todas as amostras à exceção do poço 3 provocaram efeitos de DE nos peixes analisados. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO) as principais fontes de compostos DE em seres humanos são os alimentos e a água subterrânea contaminada, assim como os contaminantes encontrados em diferentes produtos para consumo (WHO, 2006). Os peixes expostos a amostras da água subterrânea, de mesma origem que o presente estudo, exibiram elevado índice hepatossomático (HSI) e, inversamente, baixo índice gonadossomático (GSI) segundo de Sá Salomão e Marques (2014b). Uma relação inversa entre GSI e HSI (HARRIES et al., 1996) é esperada como consequência do efeito de desregulação endócrina, havendo subdesenvolvimento de gônadas (baixo GSI) acompanhado de danos morfológicos e assim como processos de fibrose no

tecido hepático (PEREIRA et al., 1993 *apud* de SÁ SALOMÃO & MARQUES, 2014).

Atualmente, devido ao aumento de relatos relacionados à presença de compostos de DE associados a impactos no desenvolvimento e na reprodução de animais selvagens, um maior esforço tem sido empregado no desenvolvimento de novos métodos de avaliação ecotoxicológicas de desregulação endócrina (MCAHON et al., 2000). O estudo que comparou a produção de vitelogenina (Vtg) em fêmeas e machos de *Gadus morhua* (bacalhau do Atlântico), verificou que HPAs e fosfatos de alquila em óleo disperso e em uma mistura de óleo dispersa, foram capazes de modular o sistema de transporte de esteroides através da regulação da capacidade total de ligação para E2 em peixes fêmea. Verificou-se, igualmente, que a modulação da capacidade de ligação de esteroides sexuais no plasma de peixes fêmeas é mais sensível à exposição por derivados de petróleo, em comparação ao biomarcador vitelogenina-Vtg de atividade estrogênica clássica em machos (TOLLFELSEN et al., 2011).

Com relação à avaliação de risco ecológico Galloway et al. (2004) ponderam que as técnicas com biomarcadores devem ser utilizadas como LoE principal quando estas reproduzem respostas-específicas ao grupo de contaminantes de interesse, possibilitando relacionar causa e efeito. Apesar da alta sensibilidade de ambos os ensaios com biomarcadores utilizados no presente estudo, não se recomenda a utilização do Índice de Estresse em Biomarcadores (IEB) como substituto de LoE ecológica. Recomenda-se que este seja incorporado à ARE como LoE complementar à metodologia da tríade, que poderia torna-se tétrade (CHAPMAN & HOLLERT, 2006) ou ainda que esse índice faça parte da LoE ecológica, desde que associado à análise de outros parâmetros ecológicos mensurados *in-situ* (ex. estrutura de comunidades, desenvolvimento de Imposex em gastrópodes) com o objetivo de relacionar dados laboratoriais com dados coletados em campo.

De modo geral, os biomarcadores utilizados apresentaram viabilidade, sensibilidade, reprodutibilidade, e de acordo com de Sá Salomão & Marques (2014b) são altamente recomendados para compor programas de monitoramento e diagnóstico do ambiente aquático.

O nível de risco ecológico, calculado com base nos resultados dos ensaios em biomarcadores para a água superficial sofreu baixa variação, com redução de apenas 4%, se comparadas a campanha realizada em 2012 com a de 2015. Contrariamente, os níveis de risco ecológico para a água subterrânea apresentaram aumento de 35% quando comparadas a campanha de julho de 2014, com fevereiro de 2015. Devido aos efeitos extremos de DE e genotoxicidade detectados no poço controle, houve subestimativa da resposta em biomarcadores Vtg e MN nesse compartimento.

5.3.2. Sedimentos

Em relação aos sedimentos da área alagada, a análise da microbiota degradadora de petróleo (MDP) revelou a incapacidade da biota autóctone em degradar a gasolina proveniente do derramamento acidental pelo menos nas condições do ensaio. Sabe-se que em meio contaminado, as taxas de crescimento microbiano variam em função da concentração de contaminantes, sua composição e capacidade da microbiota em utilizar os hidrocarbonetos presentes como fonte de carbono. Altas concentrações de hidrocarbonetos podem causar inibição da microbiota devido aos efeitos tóxicos inerentes a tais compostos, ou ainda devido à relativa escassez de nutrientes (relação C: N: P) e oxigênio. Paralelamente, em baixas concentrações de hidrocarbonetos, a taxa de crescimento microbiano tende a ser limitada pela (s) fonte (s) de carbono disponível e pela disponibilidade relativa de nutrientes, o que mantém o metabolismo limitado por esses fatores (MELO & AZEVEDO, 2008). A baixa concentração de BTEX nos sedimentos deste estudo pode ser a origem do baixo crescimento observado de populações de microbiota degradadora. Apesar da presença de naftaleno em altas concentrações, em alguns pontos, a sua baixa solubilidade em água e conseqüentemente baixa biodisponibilidade contribuem para sua biodegradabilidade limitada (GERBA & SILVA FAY, 2006). Segundo Ulrich (2000) a susceptibilidade para a degradação de HCs pela microbiota segue a ordem decrescente: alcanos lineares > alcanos ramificados > alcanos aromáticos de baixo peso molecular >> alcanos cíclicos. Alguns compostos com elevado peso molecular, como HPAs, podem nunca ser degradados (ATLAS e BRAGG, 2009).

Um importante fator capaz de restringir a biodegradação de derivados de petróleo no ambiente é sua disponibilidade limitada para os microrganismos. Os hidrocarbonetos de petróleo ligam-se a componentes do solo ou dos sedimentos e são, conseqüentemente, removidos ou degradados com dificuldade (LANG et al., 2016). No presente estudo, o alto teor de matéria orgânica registrado nos sedimentos (até 60% do peso seco de amostras) pode ter sido igualmente responsável pelos resultados de baixa, ou mesmo nenhuma biodegradabilidade de hidrocarbonetos de petróleo. Os processos de sorção envolvendo esses contaminantes orgânicos no compartimento em questão são influenciados pela presença de matéria orgânica e por aspectos mineralógicos dos sedimentos (granulometria, porosidade e permeabilidade). Dessa forma, em processos de absorção, a matéria orgânica age como meio de partição para compostos orgânicos, sequestrando o contaminante do meio e tornando-o indisponível à microbiota (D'AGOSTINO, 2004). O processo de adsorção envolve forças de atração presentes no meio, as quais provocam a adesão superficial de contaminantes às superfícies sólidas (THOMÉ KNOPE, 2006).

Os aspectos mineralógicos, como textura e porosidade podem influenciar fortemente a composição e a extensão da microbiota em solos/sedimentos. Sedimentos com granulometrias mais grosseiras, como areia, apresentam microporos maiores, permitindo a colonização destes pelos microrganismos. Em oposição, partículas menores como silte e argila apresentam microporos inferiores, dificultando a circulação água no sedimento, prejudicando a degradação aeróbia de contaminantes (MAIER & GERBA, 2000). Os altos teores de água nos sedimentos são igualmente capazes de afetar o metabolismo microbiano aeróbio, uma vez que o transporte de oxigênio no meio fica restrito. O oxigênio é o aceptor de elétrons que produz maior quantidade de energia em função de seu alto grau de oxidação e há relatos na literatura sobre a oxidação de compostos BTEX e HPA por microrganismos em meio aeróbio. Teores reduzidos de oxigênio vem sendo apontados como fator crítico para a biodegradabilidade de substâncias orgânicas como hidrocarbonetos de petróleo (CIANNELA, 2010).

O estudo comparativo entre o potencial de degradação de diesel por um consórcio de bactérias degradadoras de HCs e, pela microbiota autóctone de

sedimentos de um manguezal, comprovou a eficiência da microbiota “indígena” em metabolizar o contaminante, entretanto, as maiores taxas de degradação foram registradas para o consórcio bacteriano previamente selecionado (LANG et al., 2016). Segundo Lang (*op.cit*) verificou-se que o enriquecimento do meio em nutrientes favoreceu de maneira significativa as taxas de degradação de diesel pela biota, em todas as condições experimentais analisadas. No presente estudo, a possibilidade de biodegradação de HCs pela microbiota autóctone não pode ser considerada como parâmetro ecológico relevante para a estimativa do risco em sedimentos. Uma possibilidade alternativa para avaliar o potencial biodegradador da microbiota autóctone seria cultivá-la *in vitro*, tendo como fonte de carbono os compostos de interesse (BTEX e naftaleno) enriquecido com nutrientes suplementares, a fim de se selecionar as cepas capazes metabolizar os HCs, após um período de aclimação.

O presente estudo sugere que outros parâmetros ecológicos, como a análise da comunidade bentônica da área alagada, sejam avaliados a fim de se mensurar os impactos *in-situ* provocados pelo derramamento de combustível. Devido ao caráter de alagamento intermitente, recomenda-se a adequação de técnicas de amostragem de parâmetros ecológicos em função da sazonalidade, algo que confere maior desafio e complexidade na construção da LoE Ecológica. Conforme indica a literatura sobre a biologia de águas temporárias (WILLIAMS, 2006) em tempo seco podem ser avaliados representantes da fauna de solo (ex: collembolas, minhocas e demais invertebrados), enquanto a análise de comunidade bentônica (ex: larvas de insetos, oligochaetas e moluscos) restringe-se ao período úmido.

5.4. Integração das LoEs (Risco Ambiental)

De acordo com Jensen e Mesman (2006), para áreas naturais, os níveis de risco ecológico (AmbRI) aceitáveis variam entre 0 e 0,25 quando o desvio entre as LoEs é inferior a 0,4 (vide Capítulo 2, item 2.3).

- Água superficial: Para água superficial, esse critério foi mantido, uma vez que houve redução dos níveis de risco para 0 em todos os pontos desse compartimento, à exceção do ponto contaminado por Pb (D), o qual exibiu

risco químico considerado extremo. De modo geral, houve redução dos níveis de risco em **35%**. O alto valor de desvio (0,7) observado no ponto D, quando as três LoEs são comparadas, sugere que investigações detalhadas, em níveis superiores da Tríade devam ser conduzidas, a fim de avaliar a biodisponibilidade deste contaminante na água superficial. Deve ser ressaltado o alto grau de incerteza decorrente da hipótese de a água superficial na campanha realizada em fevereiro de 2015 ser, em realidade, resultante do acúmulo de água de chuva/escoamento, depois de longo período de estiagem.

- Água subterrânea: Em relação à água subterrânea, quando utilizada como *proxy* de água superficial (vide explicações no item 3 do capítulo 3.2 do presente texto), mesmo não havendo integração das três LoEs, os resultados obtidos nas linhas de evidência química, ecotoxicológica e ecológica, convergiram, indicando alto grau de contaminação química pelos compostos de interesse, capaz de provocar efeitos tóxicos agudos e crônicos evidenciados pelos bioindicadores selecionados.
- Sedimentos: O risco ambiental dos sedimentos diminuiu em **43%** ao longo das 4 campanhas, e foi regido pelos resultados das LoEs química e ecotoxicológica. Este manteve-se alto em alguns pontos, sendo considerado inaceitável em relação ao tipo de ocupação do solo (ambiente natural). O principal fator a contribuir com o resultado encontrado em tais pontos, foi a presença de Pb em concentrações acima dos níveis de proteção à biota aquática, fato que aumentou o nível de risco químico. O reaparecimento dos compostos de interesse BTEX, nessa matriz, na 3ª e 4ª campanhas aumentou igualmente o nível de risco químico em alguns pontos. No entanto, o elevado desvio observado nos pontos B, C, D, H e I em diferentes campanhas, sugere divergência entre os níveis de risco químico e ecotoxicológico, através de dois cenários observados:
 - ✓ A presença de contaminantes excedendo os valores orientadores adotados no presente estudo, não acarretou efeitos toxicológicos em mesma proporção (ou seja, para a mesma amostra, o alto nível de risco químico correspondeu a riscos ecotoxicológicos baixos ou moderados);

- ✓ Amostras que apresentaram ausência de risco químico exibiram alta toxicidade, a qual não pode ser diretamente relacionada as SQIs do presente estudo.

Por se tratar de uma Área de Proteção Ambiental (APA), os níveis de AmbRI encontrados, assim como as incertezas decorrentes do alto grau de complexidade da área e da falta de valores orientadores para os compostos de interesse nessa matriz,(sedimentos) afetaram a interpretação dos resultados. Dessa forma, o presente estudo indica a necessidade de etapas posteriores de monitoramento da área, em níveis de investigação mais detalhados da metodologia tríade, que avaliem a concentração de contaminantes na água intersticial dos sedimentos (através de métodos de extração) assim como a toxicidade crônica das amostras para as espécies analisadas.

Apesar de não haver integração da LoE ecológica no cálculo do AmbRI nos sedimentos, a identificação da possível presença de fase residual e o resultado observado no ensaio de microbiota degradadora indicam baixaprobabilidade de ocorrência de processos de atenuação natural da contaminação, fato que corrobora com a necessidade de remediação imediata da área de estudo, acompanhada de um programa de monitoramento. Segundo Jensen e Mesman (2006) o monitoramento da área é desejável mesmo quando estas apresentam níveis de risco aceitáveis, condizentes ao tipo de ocupação do solo.

6. CONCLUSÃO

Com base no presente estudo e, passados cinco anos após o acidente que ocasionou a contaminação por gasolina na área alagada, pode-se concluir que:

1. A LoE química indicou, em fevereiro de 2015, uma redução do nível de risco químico da água superficial e dos sedimentos, em comparação aos níveis apontados em dezembro de 2012. A água subterrânea foi o compartimento mais afetado pelo acidente, exibindo fase livre de gasolina, altas concentrações de BTEX e, possivelmente, de naftaleno mesmo após transcorridos cinco anos do acidente;
2. O nível de risco químico dos três compartimentos foi influenciado pela presença sistemática de **Pb** em concentração acima dos valores orientadores adotados nesse estudo. Tal dado indica a existência de fontes de contaminação prévia e/ ou contínua na região, cujos efeitos devem ser investigados, haja vista a toxicidade inerente a este elemento;
3. Para uma mesma amostra, as concentrações de BTEX detectadas pelos métodos químicos analíticos serão sempre superiores às concentrações reais às quais os organismos estão expostos, devido às perdas de contaminantes durante a manipulação de amostras e ao longo dos ensaios ecotoxicológicos;
4. A LoE ecotoxicológica evidenciou a redução do nível de risco na água superficial e nos sedimentos entre o período de 2012 a 2015. O ensaio agudo com *A. fischeri* e os crônicos com *D. subspicatus* e *A. salina* revelaram-se pouco sensíveis aos compostos de interesse. *D. similis* apresentou maior sensibilidade aos compostos de interesse nos ensaios agudos e, sua fácil manipulação e cultivo, tornam-na recomendada para integrar as análises da LoE ecotoxicológica na formulação da ARE com este tipo de contaminante.
5. A LoE ecológica demonstrou uma sutil redução do nível de risco para água superficial e aumento do nível de risco para a água subterrânea. Os

biomarcadores Vtg e MN apresentaram alta sensibilidade para as amostras analisadas, no entanto, a relação causal entre esses e os contaminantes de interesse não pode ser estabelecida. O presente estudo sugere que o ensaio com biomarcadores seja complementar à medição de parâmetros ecológicos *in-situ*, como, por exemplo, a análise da comunidade bentônica em sedimentos, afim se comprovar a relação causa-efeito da contaminação sobre a biota local;

6. Para os sedimentos, o ensaio de MDP indicou a ausência da capacidade de degradação dos contaminantes pela microbiota autóctone. Recomenda-se, portanto, adaptações da metodologia empregada para fins de biorremediação;
7. A integração das LoEs indicou uma redução global do nível de Risco Ambiental para água superficial e para os sedimentos da área alagada, entre dezembro de 2012 e fevereiro de 2015. Apesar de não haver integração para a água subterrânea, as três LoEs apontaram para um nível de risco alto/extremo durante todas as campanhas;
8. A partir dos resultados deste estudo, verifica-se a necessidade de medidas urgentes de remediação acompanhada de monitoramento da água subterrânea da área contaminada. Recomenda-se a abertura de novos poços de monitoramento no local de estudo, afim de se determinar a extensão e a movimentação da pluma de contaminação.

REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, A. *Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda: Método de ensaio com Hyalella sp (Amphipoda) - NBR 15470*. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.], 2007.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, A. *Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera) - NBR 12713*. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.], 2009.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, A. *Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae) - NBR 12648*. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.], 2011.
- ADAMS, S. M. & GREELEY, M. S. Ecotoxicological Indicators of Water Quality: Using Assess the Health of Aquatic Ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 123, p. 103–115, 2000.
- AMEH, O. et al. Earthworm-assisted bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil from mechanic workshop. *African Journal of Environmental Science and Technology*, v. 7, n. 6, p. 531–539, 2013.
- AN, Y. J. Toxicity of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) mixtures to *Sorghum bicolor* and *Cucumis sativus*. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, v. 72, n. 5, p. 1006–1011, 2004.
- ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>, acesso em 02.03.2015.
- ANZECC. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, 1992.
- ARIAS, A. R. L. et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 12, n. 1, p. 61–72, 2007.
- ATLAS, R.M. & BRAGG, J. Bioremediation of Marine Oil Spills: when nd when not- The Exxon Valdez Experience. *Microbial Biotechnology*, v.2 (2) p. 213-221.
- ATSDR.AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY DIVISION OF TOXICOLOGY. Public Health Statement: Total Petroleum Hydrocarbons, 1999.
- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US Department of Health and Human Services. *Toxicological Profile for Toluene*, 2000.

- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for naphthalene, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene, 2005.
- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Division of Toxicology and Environmental Medicine/ Applied Toxicology Branch. *Toxicological profile for Benzene*, 2007a.
- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US Department of Health and Human Services. Draft version *Toxicological Profile for Ethylbenzene*, 2007b.
- ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. US Department of Health and Human Services. *Toxicological profile for xylene*, 2007c.
- BALFOUR, W.D.; WETERHOLD, R, G; LEWIS, D.L. Evaluation of air emissions from hazardous waste treatment, storage and disposal facilities. Cincinnati, OH, US. Environmental Protection Agency, Land Pollution Control Division, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, 1984.
- BATLEY, G. E. et al. Uncertainties in Sediment Quality Weight-of- Evidence (WQE) Assessments. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, p. 1517–1547, 2002.
- BELLINGER, E. & SIGEE, D. *Freshwater Algae: Identification, Enumeration and Use as Bioindicators, 2nd Edition*. Wiley-Blackwell, 2015.
- BERTON, S. M. ESTUDO DA TOXICIDADE DE HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS UTILIZANDO *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* e *Desmodesmus subspicatus*. 2013.
- BICCHI, C. et al. Analysis of environmental endocrine disrupting chemicals using the E-screen method and stir bar sorptive extraction in wastewater treatment plant effluents. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 6, p. 1842–1851, 2009.
- BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. *Química Nova*. vol. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- BOLOGNESI, C. & HAYASHI, M. Micronucleus assay in aquatic animals. *Mutagenesis*, v. 26, n. 1, p. 205–213, 2011.
- BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. 2005.
- BRASIL – Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 396 de 17 de abril de 2008.
- BRASIL – Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 396 de 17 de abril de 2008.
- BÜCKER, A. & CONCEIÇÃO, M. B. Genotoxicity evaluation of tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to waters from two sites of Itajaí-Açu

- River (SC, Brazil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 7, n. 2, p. 51–56, 2012.
- BÜCKER, A. et al. Micronucleus test and comet assay in erythrocytes of the Amazonian electric fish *Apteronotus bonapartii* exposed to benzene. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 7, n. 1, p. 65–73, 2012.
- BURATTINI, S.& BRANDELLI, A. Bioacumulação. In: ZAGATTO, P.; BERTOLETTI; EDUARDO (Eds.). *Ecotoxicologia aquática. Princípios e Aplicações*. 2. ed. p. 471. São Carlos: RiMa, 2008.
- BURTON, Jr., G.A., CHAPMAN, P.M.; SMITH, E.P. Weight of evidence approaches for assessing ecosystem impairment. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2002 v.8 p. 1657-73.
- CAMBPELL, P.M; FERNANDEZ, M.P; ROYSTON, S; SMITH, J.L; Van POPPELEN, P; IKONOMOU, M.G.; DELFIN, R. H. Male coho salmon (*Onchorynchus kisutsh*) exposed to a time-course of urban sewage effluente exhibit a sporadic low incidence of sex reversal and intersex. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2006 v:41 p.235-243.
- CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.& LEMOS, M. M. G. *Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, 2001.
- CASILLAS, E. & SMITH, L. S. Effect of stress on blood coagulation and haematology in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Journal of Fish Biology*, v. 10, n. 5, p. 481–489, 1977.
- CAVAŞ, T. & ERGENE-GÖZÜKARA, S. Induction of micronuclei and nuclear abnormalities in *Oreochromis niloticus* following exposure to petroleum refinery and chromium processing plant effluents. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, v. 74, n. 3, p. 264–71, 2005.
- CCME. CANADIAN COUNCIL OF MINISTRIES OF THE ENVIRONMENT. A framework for ecological risk assessment at contaminated sites in Canada: General Guidance, 1996.
- CCME. CANADIAN COUNCIL OF MINISTRIES OF THE ENVIRONMENT. A Framework for Ecological Risk Assessment: technical appendices. The Nacional Contaminated Sites Remediation Program, 1997a.
- CCME. CANADIAN COUNCIL OF MINISTRIES OF THE ENVIRONMENT. Recommended Canadian Soil Quality Guidelines. The Nacional Contaminated Sites Remediation Program, 1997b.
- CCME. CANADIAN COUNCIL OF MINISTRIES OF THE ENVIRONMENT. Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 2001.
- CESAR, R. G.; COLONESE, J.; SILVA, M. B.; EGLER, S. G.; BIDONE, E. D.; CASTILHOS, Z. C.; POLIVANOV, H. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do Rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. *Geochimica Brasiliensis*, v. 25, p. 35-45, 2011.

- CESAR, R. G.; EGLER, S. G.; POLIVANOV, H.; CASTILHOS, Z. C.; RODRIGUES, A. P. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, v.64, p.211-222, 2011b.
- CESAR, R. et al. Ecotoxicidade e biodisponibilidade de metais em solos impactados por rejeitos industriais em Queimados,RJ. *Geociências* v. 32, n.4, p. 600–610, 2013.
- CETESB.COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO Manual de Orientação para a elaboração de estudos de análises de riscos. 2003.
- CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO.Decisão de diretoria nº 045/2014 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2014. Disponível em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2013/11/DD-045-2014-P53.pdf>.
- CHAPMAN, P. M. The Sediment Quality Triad Approach to Determining Pollution-induced degradation. v. 98, p. 815–825, 1990.
- CHAPMAN, P. M. & HOLLERT, H. Should the Sediment Quality Triad Become a Tetrad, a Pentad, or Possibly even a Hexad? *Journal of Soils and Sediments*, v. 6, n. 1, p. 4–8, 2006.
- CHAPMAN, P. M. & MCDONALD, B. G. Small-scale Freshwater Toxicity Investigations. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- CHAPMAN, P.M, DOWNIE J, MAYNARD A, et al. Coal and deodorizer residues in marine sediments - contaminants or pollutants? *Environ Toxicol Chem* 15:638-642,1996.
- CHAPMAN, P.M., B.G. MCDONALD, G.S; LAWRENCE. Weight-of-evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments. *Human and Ecological Risk Assessment* 8:1489-515, 2002.
- CHATZIS, L. & AYALOLLAHI, S. Investigation of the Gaigi Process in Stratified Porus Media for the Recovery of Waterflood Residual Oil. Petroleum Society of Canada, 1995.
- CHETOCHINE, A. S. et al. Leaching of phage from Class B biosolids and potential transport through soil. *Applied and environmental microbiology*, v. 72, n. 1, p. 665–71, 2006.
- CHRISTENSEN, J. & ELTON, J. Soil and groundwater pollution from BTEX. Virginia Tech, 1996.
- CIANELLA, R. Avaliação de diferentes estratégias de biorremediação no tratamento de solo contaminado por diesel B5. Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- CLAASSEN, M. The Development and Application of Ecological Risk Assessment in South African Water Resource Management.Thesis of Rhodes University,Grahamstown, South Africa. November, 2003.

- CLAASSEN, M., STRYDOM, W., MURRAY K & JOOSTE S. Draft Ecological Risk Assessment Guidelines. Unpublished report. Pretoria CSIR, 2000.
- CLAASSEN, M., STRYDOM, W., MURRAY K & JOOSTE S. The Development and Application of Guidelines for Ecological Risk Assessment in South Africa. V. 4 pp 259-266, 2001. ISBN: 9781402000249.
- CONNON, R. E.; GEIST, J. & WERNER, I. Effect-based tools for monitoring and predicting the ecotoxicological effects of chemicals in the aquatic environment. *Sensors (Switzerland)*, v. 12, n. 9, p. 12741–12771, 2012.
- CRITTO, A. et al. Development of a site-specific ecological risk assessment for contaminated sites: Part I. A multi-criteria based system for the selection of ecotoxicological tests and ecological observations. *Science of the Total Environment*, v. 379, p. 16–33, 2007.
- D'AGOSTINO, A. Estudo preliminar do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solo por isoterma de sorção. 2004.119f. Dissertação -Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 2004.
- DAGNINO, A. et al. A “Weight-of-Evidence” Approach for the Integration of Environmental “Triad” Data to Assess Ecological Risk and Biological Vulnerability. v. 4, n. 3, p. 314–326, 2008.
- DEAT, DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL AFFAIRS AND TOURISM. *Ecological Risk Assessment*, Integrated Environmental Management Information, Series 6. Republic of South Africa, Pretoria. 2002.
- DOHERTY, V. F. & OTITOLOJU, A. A. Monitoring of soil and groundwater contamination following a pipeline explosion and petroleum product spillage in Ijegan, Lagos Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 4159–4170, 2013.
- ECHA. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. *European Union Risk Assessment Report*, Information on chemicals, 2008. Disponível em <http://echa.europa.eu/pt/> Acesso em: 13/08/2015.
- ECHOLS, B. S. et al. Acute aquatic toxicity studies of Gulf of Mexico water samples collected following the Deepwater Horizon incident (May 12, 2010 to December 11, 2010). *Chemosphere*, v. 120, p. 131–137, 2015.
- FAN, Z. et al. Behaviors of glucocorticoids, androgens and progestogens in a municipal sewage treatment plant: Comparison to estrogens. *Environmental Science and Technology*, v. 45, p. 2725–2733, 2011.
- FERGUSON, C.; DARMENDRAIL, D.; FREIER, K.; JENSEN, B. K.; JENSEN, J.; KASAMAS H.; URZELAI, A. Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Nottingham: LQM Press, Vol 1: Scientific Basis, 1998.
- FERREIRA, S. M. Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório. Universidade de São Paulo, 2003.
- FETTER, C.W. Contaminant Hydrology Macmillan, New York, 1993.

- FINLAYSON, C. M. & DAM, R. a Van. Tropical Wetland Risk Assessment: The Need for Local Capacity and Ecological Relevance. *Ecotoxicology*, 2002.
- FRECH, D. Modelling Oil Spill Impacts. In: State of the Art in Oil Modelling and Process. Southampton, United Kingdom, 2001.
- GESAMP. JOINT GROUP OF EXPERTS ON THE SCIENTIFIC ASPECTS OF MARINE POLLUTION. *Reports and Studies n°22. Review of potentially harmful substancias-cadmium, lead and tin*. Viena, 1984.
- GESTEL, C. a. M. & BRUMMELEN, T. C. Incorporation of the biomarker concept in ecotoxicology calls for a redefinition of terms. *Ecotoxicology*, v. 5, n. 4, p. 217–225, 1996.
- GOODELL, S. & CORTOPASSI, G. Analysis of oxygen consumption and mitochondrial permeability with age in mice. *Mechanisms of ageing and development*, v. 101, n. 3, p. 245–56, 1998.
- GRAY, H. R. et al. Chronic Effects of a Coal Liquid on a Freshwater Algae, *Selenasirum capricornutum*. *Environmental Science & Technology*, v. 16, n. 4, p. 225–229, 1982.
- HARRIES, J. & SHEAHAN, D. A survey of estrogenic activity in United Kingdom inland waters. *Environmental Toxicology*, v. 15, n. 11, p. 1993–2002, 1996.
- HEDDLE, J. a. et al. The induction of micronuclei as a measure of genotoxicity. A report of the U.S. Environmental Protection Agency Gene-Tox Program. *Mutation research*, v. 123, n. 1, p. 61–118, 1983.
- HERMAN, D. C.; INNISS, W. E. & MAYFIELD, C. I. Impact of volatile aromatic hydrocarbons, alone and in combination, on growth of the freshwater *Selenastrum capricornutum*. *Aquatic Toxicology*, v. 18, p. 87–100, 1990.
- HERNANDEZ, M. et al. Modern Approches for the Studyof s-triazineHerbicide Bioremediationin Agricultural Soils. *Revista De La Ciencia Del Suelo Y Nutricion Vegetal*, v. 8, n. 2, p. 19–30, 2008.
- HOFFMAN, D. J; RATTNER, B.A; BURTON, A.G.; CAIRNS, J. Jr. *Handbook of Ecotoxicology*. Segunda Edição, CRC Press, 2002. ISBN-e: 13.978-1-4200-3250-5.
- HOMANN, P. H. Studies on the Manganese of the Chloroplast. *Plant Physiology*, v.42, n.7, p.997-1007, 1967.
- IBAMA. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/areas-contaminadas>. Acesso em: 08/01/2015.
- INEA. INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/Licenciamento/GestaodeRiscoAmbientaTec/AvaliacaodeAreasContaminadas/index.htm&lang=PT-BR>. Acesso em: 09/01/2015.

- JACQUES, R.J.S; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I. CAMARGO, F.A.O. Biorremediação de solos contaminados om hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência Rural*, Santa Maria v.37, n.4, p 1192-1201, 2007.
- JAWARD, F. M. et al. Levels of PAHs in the Waters, Sediments, and Shrimps of Estero de Urias, an Estuary in Mexico, and Their Toxicological Effects. *The Scientific World Journal*, v. 2012, p. 1–9, 2012.
- JENSEN, J. & HANSEN, T. B. *Ecological risk assessment of contaminated sites*. Experiences and Status in four European Countries: The Netherlands, Norway, Sweden and The United Kingdonm. Danish Ministry of the Environment, Environmental Project n.1422, 2012.
- JENSEN, J. & MESMAN, M. *Ecological Risk Assessment of of Contaminated Land*, RIMV,2006.
- JENSEN, J; MESMAN, M; BIERKENS, J; RUTGERS, M. Principle and Concepts in Ecological risk assessment in brief. Chapter 1 p. 11–18, 2001.
- JUNGER, W. L.; LEON, A. P. De. & MENDONÇA, G. A. E. S. Associação entre mortalidade diária por câncer de pulmão e poluição do ar no município do Rio de Janeiro: um estudo ecológico de séries temporais. *Revista Brasileira de Cancerologia*, v. 51, n. 2, p. 111–115, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace Elements in Soils and Plants*.4th. ed. CRC Press, 2010.
- KACZALA, F.; SALOMON, P.; MARQUES, M.; GRANÉLI, E.; HOGLAND, W. Effects from log-yard stormwater runoff on the microalgae *Scenedesmus subspicatus*: Intra-storm magnitude and variability. *Journal of Hazardous Materials (Print)*, v. 185, p. 732-739, 2011.
- KIRCHSTEIGER, C. On the use of probabilistic and deterministic methods in risk analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 12, n. 5, p. 399–419, 1999.
- KOVALICK, W. W. J. & MONTGOMERY, R. H. Developing a Program for Contaminated Site Management in Low and Middle Income Countries. Latin America and Caribbean. Environment & Water Resources. Occasional Paper Series, 2014.
- KUMAR, A. K. & MOHAN, S. V. Endocrine disruptive synthetic estrogen (17 α -ethynylestradiol) removal from aqueous phase through batch and column sorption studies: Mechanistic and kinetic analysis. *Desalination*, v. 276, n. 1-3, p. 66–74, 2011.
- LANNO, R. Contaminated soils: from soil chemical interactions to ecosystem management. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), 2003, SETAC Press Pensacola, FL, USA.
- LEE, E. Y. et al. Degradation characteristics of toluene, benzene, ethylbenzene, and xylene by *Stenotrophomonas maltophilia* T3-c. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, v. 52, n. 4, p. 400–406, 2002.

- LEE, J. S. et al. Application of indigenous benthic amphipods as sediment toxicity testing organisms. *Ocean Sci. J*, v. 40, n. 1, p. 17–24, 2005.
- LI, C. et al. Synthesis of Toxicological Behavior of Oil Sands Process-Affected Water Constituents- Affected Water Constituents, Oil Sands Research Information Network, University of Alberta, School of Energy and the Environment, Edmonton, Alberta. OSRIN p. 101, 2014.
- LI, X. et al. Joint action and lethal levels of toluene, ethylbenzene, and xylene on midge (*Chironomus plumosus*) larvae. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 2, p. 957–966, 2013.
- LI, Y. et al. Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, n. 1, p. 114–117, 2009.
- LONG, E. R. & CHAPMAN, P. M. A Sediment Quality Triad: Measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Marine Pollution Bulletin*, v. 16, n. 10, p. 405–415, 1985.
- MACKAY, D. & LEINONEN, P. Rate of evaporation of low solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environmental Sciences Technology* v.9, n.13, p.1178-1180,1975.
- MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E. & VASCONCELLOS, P. D. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: Uma abordagem estatística. *Quimica Nova*, v. 30, n. 3, p. 577–581, 2007.
- MAIER, R.M; PEPPER, I.; GERBA, C.P. Environmental microbiology. San Diego, California. Academic Press, 2000 p.585.
- MANDER, U. & MITSCH, W. J. Pollution control by wetlands. *Ecol. Eng.*, v. 35, n. 2, p. 153–158, 2009.
- MANSOUR, S. A. et al. Toxicity of Some Pesticides, Heavy Metals and Their Mixtures to *Vibrio fischeri* Bacteria and *Daphnia magna*: Comparative Study. *Journal of Biology and Life Science*, v. 6, n. 2, p. 221, 2015.
- MARIANO, A.P.Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2006.
- MARQUES, M.;** ROSA, G.S.; AGUIAR, C.R.C; CORREIA, S.M.; CARVALHO, E.R. Seeding Emergence and Biomass Growth of Oleaginous and Tropical Species in Oil Contaminated Soil. *The Open Waste Manangement Journal*, v.3, p. 26-32, 2010.
- MARZIO, W. DI. et al. Traditional versus WHIM molecular descriptors in QSAR approaches applied to fish toxicity studies. *Chemosphere*, v. 44, n. 3, p. 401–406, 2001.
- MATOZZO, V. et al. Vitellogenin as a biomarker of exposure to estrogenic compounds in aquatic invertebrates: a review. *Environment International*, v. 34, n. 4, p. 531–45, 2008.

- MAZZEO, D. E. C.; FERNANDES, T. C. C. & MARIN-MORALES, M. A. Cellular damages in the *Allium cepa* test system, caused by BTEX mixture prior and after biodegradation process. *Chemosphere*, v. 85, n. 1, p. 13–18, 2011.
- MAZZEO, D. E. C. et al. Application of micronucleus test and comet assay to evaluate BTEX biodegradation. *Chemosphere*, v. 90, p. 1030–1036, 2013.
- MELLO, I.S; AZEVEDO, J.L. Estratégias de isolamento de micro-organismos envolvidos na degradação de xenobióticos. In: *Microbiologia Ambiental*. EMBRAPA Meio Ambiente, Cap. 9 p 99-216. 2008.
- MENG, X. et al. Review of Chinese environmental risk assessment regulations and case studies. *Dose-Response*, v. 10, n. 2, p. 274–296, 2012.
- MINES, R. O. & LACKEY, L. W. Introduction to Environmental Engineering. ISBN: 0132347474, p. 384, 2009.
- MMA. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/biodiversidade/biodiversidade-aquatica/zonas-umidas-convencao-de-ramsar>. Acesso em: 12/01/2015.
- MOLDOVAN, O. T. et al. A simple method for assessing biotic indicators and predicting biodiversity in the hyporheic zone of a river polluted with metals. *Ecological Indicators*, v. 24, p. 412–420, 2013.
- MOREIRA, C. B. et al. Genotoxicity and histological alterations in grey mullet *Mugil liza* exposed to petroleum water-soluble fraction (PWSF). *Environmental science and pollution research international*, v. 21, n. 8, p. 5565–74, 2014.
- MUMTAZ, M. M. & GEORGE, J. D. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. *U.S. Department of Health and Human Services*, n. August, p. 1–487, 1996.
- MURRAY, K. & CLAASSEN, M. An interpretation and evaluation of the US Environmental Protection Agency ecological risk assessment guidelines. *Water SA*, v. 25, n. 4, p. 513–518, 1999.
- NEFF, J. Bioaccumulation in Marine Organisms. *Effects of contaminants from Oil Well Produced Water*. Elsevier, 2002. ISBN: 0-08043716-8.
- NIEMEYER, J. C.**; SILVA, E. M. DA. & SOUSA, J. P. Desenvolvimento de um Esquema para Avaliação de Risco Ecológico em Ambientes Tropicais: Estudo de Caso da Contaminação por Metais em Santo Amaro da Purificação, Bahia, Brasil. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, p. 263–267, 2007.
- NIEMEYER, J. C.** et al. Environmental risk assessment of a metal-contaminated area in the Tropics. Tier I: Screening phase. *Journal of Soils and Sediments*, v. 10, n. 8, p. 1557–1571, 2010.
- OLIVEIRA, E.; BARKER F, J. & BANKS, J. Efeitos da variação do nível d'água em fase livre de gasolina pura e de gasolina com etanol. *X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 1992.

- OOST, R. VAN DER.; BEYER, J. & VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 13, n. 2, p. 57–149, 2003.
- PAIXÃO, J. F. et al. Estimating the gasoline components and formulations toxicity to microalgae (*Tetraselmis chuii*) and oyster (*Crassostrea rhizophorae*) embryos: An approach to minimize environmental pollution risk. *Environmental Research*, v. 103, n. 3, p. 365–374, 2007.
- PANDOLFI, M. et al. Endocrine disruptive potential of endosulfan on the reproductive axis of *Cichlasoma dimerus* (Perciformes, Cichlidae). v. 126, p. 299–305, 2013.
- PASCOE, G. a. Wetland risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 12, n. 12, p. 2293–2307, 1993.
- PEDROZO, M.F et al.Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo.Série *Cadernos de Referência Ambiental* v. 12, p. 246, 2002.Centro de Recursos Ambientais, Salvador, Bahia.
- PEIXOTO, R. S, ROSADO, A. S, TAKETANI, R.G. Bioprospecção da diversidade microbiana cultivável e não cultivável. Embrapa Meio Ambiente, cap. 4 p.83-106, 2008.
- PENG, C. et al. Toxic effects of individual and combined effects of BTEX on *Euglena gracilis*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 284, p. 10–18, 2015.
- PENNER, G. C. Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detetor de Fotoionização. Dissertação (Mestrado). São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.
- POSTHUMA, L.; SUTER, G. W. & TRAAS, T. P. *Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology*. LEWIS PUBLISHER, 2002.
- PROSEN, H. & ZUPANČIČ-KRALJ, L. Solid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 18, n. 4. p. 272–282, 1999.
- QU, C.S; BI, J.; HUANG, L; LI, F.Y; YANG, J. Dynamic comprehensive evaluation on regional environmental risk, 2010Acta. Sci. Nat. Univ. Pekinv.46 n.3, p.477-482.
- RA, J.-S. et al. Occurrence of estrogenic chemicals in South Korean surface waters and municipal wastewaters. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, n. 1, p. 101–109, 2011.
- REID, B. J.; JONES, K. C. & SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments- a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution*v. 108, p.103-112, 2000.
- SÁ SALOMÃO, A. L.&MARQUES, M. Quantification of alkali-labile phosphate groups in the plasma of *Oreochromis niloticus* exposed to intermittent discharges of estrogens: Effect of concentrations vs. loads.*International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (Print). v. 94, p. 1-12, 2014a.

- SÁ SALOMÃO, A.L. & **MARQUES, M.** Estrogenicity and Genotoxicity Detection in Different Contaminated Waters. *Human and Ecological Risk Assessment*. v. 21(7), p. 1793-1809, 2014b.
- SÁ SALOMÃO, A.L.S.; GUIMARÃES, S.S.; **MARQUES, M.**; HOGLAND, W.; BILA, D.M. Effects of Single and Mixed Estrogens on Single and Combined Cultures of *D. subspicatus* and *P. subcapitata*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. online, p. 1-7, 2014.
- SÁ SALOMÃO, A. L. de S. & **MARQUES, M.** Quantification of alkali-labile phosphate groups in the plasma of *Oreochromis niloticus* exposed to intermittent discharges of estrogens: Effect of concentrations vs. loads. *Accepted*, 2014.
- SAMPLE, B. E. et al. Recommendations to improve wildlife exposure estimation for development of soil screening and cleanup values. *Integrated environmental assessment and management*, v. 10, n. 3, p. 372–87, 2014.
- SANCHEZ, L. A. *Análise de risco ecológico para o diagnóstico de impactos ambientais em ecossistemas aquáticos continentais tropicais*. Escola de Engenharia de São Carlos, 2012.
- SCOTT, P. D. et al. An assessment of endocrine activity in Australian rivers using chemical and in vitro analyses. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 12951–12967, 2014.
- SEMENZIN, E. et al. Development of a site-specific Ecological Risk Assessment for contaminated sites: Part II. A Multi-criteria based system for the selection of bioavailability assessment tools. *Science of the Total Environment*, v. 379, p. 34–45, 2007.
- SIGG, L. & BEHRA, R. Speciation and Bioavailability of Trace Metals in Freshwater Environments. *Metal ions in biological systems*. v. 44. Chapter III. EAWAG, 2005. ISBN: 13.978-0-8493-4607-1.
- SINGH, M. P. et al. Effects of co-exposure of benzene, toluene and xylene to *Drosophila melanogaster*: Alteration in hsp70, hsp60, hsp83, hsp26, ROS generation and oxidative stress markers. *Chemosphere*, v. 79, n. 5, p. 577–587, 2010.
- SOETAERT, A. et al. Molecular responses during cadmium-induced stress in *Daphnia magna*: Integration of differential gene expression with higher-level effects. *Aquatic Toxicology*, v. 83, n. 3, p. 212–222, 2007.
- STRATFORD, C. J.; ACREMAN, M. C. & REES, H. G. A simple method for assessing the vulnerability of wetland ecosystem services. *Hydrological Sciences Journal* v.56 n. p. 37–41, 2011.
- STUMPF, M. et al. Polar Drug Residues in Sewage and Natural Waters in the State of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* v. 225, p. 135–141, 1999.
- SUTER, G. W. *Ecological Risk Assessment*. Sunda edição. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, p. 538, 2006.

- SWARTJES, F. A.; BREURE, A. M. & BEAULIEU, M. *Dealing with Contaminated Sites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- SWARTJES, F. A.; CARLON, C. & WIT, N. H. S. M. DE. The possibilities for the EU-wide use of similar ecological risk-based soil contamination assessment tools. *The Science of the total environment*, v. 406, n. 3, p. 523–9, 2008.
- THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no solo. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE USO DA ÁGUA NA AGRICULTURA, 2006. UPF, PassoFundo, Rio Grande do Sul.
- THOMPSON, P. A.; KURIAS, J. & MIHOK, S. Derivation and use of sediment quality guidelines for ecological risk assessment of metals and radionuclides released to the environment from uranium mining and milling activities in Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 110, n. 1-3, p. 71–85, 2005.
- TOLLEFSEN, K. E. et al. Endocrine modulation in Atlantic cod (*Gadus morhua*L.) exposed to alkylphenols, polyaromatic hydrocarbons, produced water, and dispersed oil. *Journal of toxicology and environmental health. Part A*, v. 74, n. 7-9, p. 529–42, 2011.
- TORRE, C. DELLA. et al. Induction of CYP1A and ABC transporters in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) upon 2,3,7,8-TCDD waterborne exposure. *Marine Environmental Research*, v. 99, p. 218–222, 2014.
- ULRICI, W. Contaminant soil areas, different countries and contaminant monitoring of contaminants. In: H.J. Rehm and G. Reed (Eds.), *Environmental Process II. Soil Decontamination Biotechnology* v. 11, p. 5-42, 2000.
- US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A). v. I, n. December, p. 289, 1989.
- US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Framework for ecological risk assessment. *Us Epa*, n. February, p. 1–41, 1992.
- US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Special Report on Environmental Endocrine Disruption: Effects Assessment and Analysis*. Washington, D.C. US, 1997.
- US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guidelines for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R-95/002F. *Federal Register*, v. 63, n. 93, p. 26846–26924, 1998.
- USEPA. US Environmental Protection Agency. ECOTOX Database. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ecotox>. Acesso em 10/11/ 2014.
- VIJAYAVEL, K. GOMATHI R. D. DURGABHAVANI, K. BALASUBRAMANIAN, M. P. Sublethal effect of naphthalene on lipid peroxidation and antioxidant status in the edible marine crab *Scylla serrata*. *Marine Pollution Bulletin*. v.48 p429-433.2004

- WEEKS, J. & COMBER, S. Ecological risk assessment of contaminated soil, *Mineral Mag*, v.69, n.5 p. 601–613, 2005.
- WILLIAMS, D.D. The Biology of Temporary Waters. Oxford Biology. Oxford Press. p.327, 2008. ISBN 9780198528128
- WIRGIN, I. & WALDMAN, J. R. *Resistance to contaminants in North American fish populations. Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2004.
- XU, L. & LIU, G. The study of a method of regional environmental risk assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 11, p. 3290–3296, 2009.
- YEH, C. H.; LIN, C. W. & WU, C. H. A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: Microbial community distribution and removal efficiencies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 74–80, 2010.
- YEOM, D. H. & ADAMS, S. M. Assessing effects of stress across levels of biological organization using an aquatic ecosystem health index. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 67, n. 2, p. 286–295, 2007.
- ZBANYSZEK, R. & SMITH, L. S. The effect of water -soluble aromatic hydrocarbons on some haematological parameters of rainbow trout *Salmo gairdneri* Richardson, during acute exposure. *Journal of Fish Biology*, v. 24, n. 5, p. 545–552, 1984.
- ZITOVA, A. et al. Toxicological Profiling of Chemical and Environmental Samples Using Panels of Test Organisms and Optical Oxygen Respirometry. *Environmental toxicology*, v. 24, n. 3, p. 296–303, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A - TABELA SÍNTESE DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE 10 AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL EM DEZEMBRO DE 2012.	167
<hr/>	
APÊNDICE B - TABELA SÍNTESE DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE 08 AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL EM FEVEREIRO 2015.	168
<hr/>	
APÊNDICE C - TABELA SÍNTESE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM 9 POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÊNEA EM JULHO DE 2014.	169
<hr/>	
APÊNDICE D - TABELA SÍNTESE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM 09 POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÊNEA EM OUTUBRO DE 2014.	170
<hr/>	
APÊNDICE E - TABELA SÍNTESE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM 08 POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÊNEA EM FEVEREIRO DE 2015.	171
<hr/>	
APÊNDICE F – TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM DEZEMBRO DE 2012.	172
<hr/>	
APÊNDICE G – TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO DS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM JULHO DE 2014.	173
<hr/>	
APÊNDICE H – TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO D DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM OUTUBRO DE 2014.	174
<hr/>	
APÊNDICE I – TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM FEVEREIRO DE 2015.	175
<hr/>	
APÊNDICE J – TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM DEZEMBRO DE 2012.	176
<hr/>	
APÊNDICE K – TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM JULHO DE 2014.	177
<hr/>	
APÊNDICE L – TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM JULHO DE 2014.	178

QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM OUTUBRO DE 2014.

APÊNDICE M – TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO – 179
QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM FEVEREIRO DE 2015.

APÊNDICE A-TABELA SÍNTESE DE PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DE 10 AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL EM DEZEMBRO DE 2012.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	RC 357/05
Sólidos (mg L ⁻¹)											
Matéria orgânica	38,64 6	176,1 3	34,2	158,34 6	33,85 8	34,37 1	32,4 9	61,5 6	37,44 9	25	-
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)											
COT	22,6	103	20	92,6	19,8	20,1	19	36	21,9	14,6 2	-
Análises Colorimétricas (mg L ⁻¹)											
Nitrogênio Amoniacal	0,03	0,063	0,15	1,21	0,155	0,135	0,09 4	0,09 8	0,1	0,18	3,7
Nitrogênio Kjeldahl	0,304	0,15	0,15	0,15	0,419	0,324	0,15	2,55	0,15	7,15	-
Nitrito	0,075	0,15	0,51 7	0,15	0,4	0,15	1,12	0,55	0,1	0,07 5	10
Fósforo	0,5	0,23	0,16	0,09	0,13	0,21	0,19	0,08	1,12	0,03 2	0,025
DQO	564,9	1986, 8	214, 2	689	341,5	468,3	367, 7	173	453,3	11	
Sulfato	0,352	7,66	1,02	0,03	0,3	0,03	2,96	0,35	0,599	0,5	250
Demais parâmetros											
Temperatura (°C)	25,6	24,9	25,5	23,5	24,8	26,1	23,7	24,5	24	24	
pH	6,54	6,3	6,28	5,94	6,5	6,7	5,98	6,1	5,9	6,72	6-9
Condutividade de (µS cm ⁻¹)	98,7	167,2	125, 4	210,4	123,9	84,5	167, 2	108, 8	101,8	29,1 4	
OD (mgL ⁻¹)	0,78	0,56	1,45	0,65	0,9	6,9	0,56	0,55	0,9	4,95	6 >
ORP (mV)	*	*	-2,7	*	*	12,7	*	7,9	16,2	21,2	

Legenda: Em **negrito** as concentrações acima dos valores orientadores da RC 357/05, (*) análise não realizada, nd= não detectado.

APÊNDICE B- TABELA SÍNTESE DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE 08 AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL EM FEVEREIRO 2015.

Pontos amostrais	B	D	E	F	G	H	I	J	RC 357/05
Sólidos (mg L ⁻¹)									
Matéria orgânica	33,52	185,76	97,25	108,72	42,16	159,12	142,97	4,96	-
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)									
COT	19,49	108	56,54	63,21	24,51	92,51	83,12	2,89	-
Análise de Colorimetria (mg L ⁻¹)									
Nitrogênio Kjeldahl	13,1	7,52	8,38	8,53	14,82	8,96	10,33	7,06	
Fósforo	0,63	0,39	0,14	0,18	0,08	0,15	0,19	0,021	0,025
DQO	278,6	988,6	171,4	378,6	130	308,6	208,6	42,86	
Sulfato	30,7	13,38	nd	nd	7,69	nd	nd	0,5	250
Demais parâmetros									
Temperatura (°C)	24,5	26	24,5	25	25	26	26	24	
pH	5,8	5,81	5,4	5,33	5,96	5,42	6,08	7,3	6-9
Condutividade (µScm ⁻¹)	80	143	119	60	104	117	191	40	
OD (mgL ⁻¹)	4,42	1,94	3,46	3,75	3,3	3,44	3,54	5,16	6 >
ORP (mV)	13	-87	5	29	8	112	-133	231	

Legenda: Em **negrito** as concentrações acima dos valores orientadores da RC 357/05, (*) análise não realizada, nd= não detectado.

APÊNDICE C- TABELA SÍNTESE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM 9 POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM JULHO DE 2014.

Poços	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sólidos (mg L ⁻¹)									
Sólidos fixos	51,7	51,70	33,30	52,50	0,00	57,50	21,30	222,50	183,3
Matéria orgânica	9,7696	10,0448	11,5412	22,4288	19,2468	11,438	14,9468	40,2652	29,4464
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)									
COT	5,68	5,84	6,71	13,04	11,19	6,65	8,69	23,41	17,12
Análise de Colorimetria (mg L ⁻¹)									
Nitrogênio Amoniacal	0,03	0,08	0,07	0,07	0,04	0,09	0,11	0,33	0,61
Nitrogênio Kjeldahl	1,76	3,85	9,74	5,52	7,03	9,45	8,83	1,91	10,21
Nitrito	0,0025	0,0025	0,12	0,0025	0,0025	0,0025	0,19	0,0025	0,0025
Fósforo	0,04	0,02	0,03	0,09	0,07	0,02	0,18	0,09	0,11
DQO	11	11	11	23,75	18,75	2,5	11	43,75	17,5
Sulfato	20	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	3	3
Demais parâmetros									
NA (m)	2,901	2,424	9,462	3,77	3,541	6,761	2,615	2,325	2,573
FL (mm)	1	1	4	19	3	2	1	1	1
Vol.	15	10	14	8	9	12	11	16	11
T (°C)	22,3	22	21,5	21,8	21,5	20,7	21,4	21,2	21,7
CE (µS cm ⁻¹)	21,48	18,38	15,65	28,26	19,82	24,53	17,96	27,66	18,33
pH	5,52	5,53	5,58	5,51	5,66	5,83	5,4	5,57	5,36
OD (mg L ⁻¹)	1	0,93	0,1	0,91	0,65	0,63	1,15	0,83	0,85
ORP (mV)	93,1	89,4	85,9	87,7	79	76,6	106	84,5	98,8

Legenda: (*) análise não realizada, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE D- TABELA SÍNTESE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM 09 POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM OUTUBRO DE 2014.

Poços	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sólidos (mg L ⁻¹)									
Sólidos fixos	0,035	0,16	0,08	0,03	0,00	0,05	0,06	0,06	0,163
Matéria orgânica	Nd	2,29	nd	6,2	4,26	nd	9,18	50,93	25,03
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)									
COT	2,44	1,33	nd	3,6	2,48	nd	5,34	29,61	14,55
Análise de Colorimetria (mg L ⁻¹)									
Nitrogênio Kjeldahl	7,03	6,77	8,04	7,42	9,02	8,71	7,4	7,69	8,1
Nitrito	0,08	0,1	0,1	0,01	0,04	0,05	0,04	0,07	0,01
Fósforo	0,024	0,027	0,024	0,022	0,018	0,019	0,031	0,021	0,024
DQO	11	22,86	2,5	2,5	2,5	11	2,5	45,71	2,5
Sulfato	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Demais parâmetros									
NA (m)	3,006	2,555	9,668	4,01	3,843	6,964	2,835	2,582	2,825
FL (mm)	1	1	1	40	nd	nd	nd	Nd	nd
Vol.	15	10	14	8	9	12	11	16	11
T(°C)	24,75	26,66	21,71	23,17	21,12	21,76	21,85	21,87	19,95
CE (µS cm ⁻¹)	2	26	26	41	34	94	142	41	40
pH	5,71	5,03	5,13	5,77	5,7	5,74	6,3	6,83	7,3
OD (mg L ⁻¹)	1,92	1,98	4,86	2,43	3,16	4,37	1,53	2,6	5,16
ORP (mV)	231	213	119	219	100	247	254	225	231

Legenda: (*) análise não realizada, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE E- TABELA SÍNTESE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM 08 POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM FEVEREIRO DE 2015.

Poços	1	2	3	4	5	7	8	9
Sólidos (mg L ⁻¹)								
Matéria orgânica	2,267	nd	6,433	71,518	20,571	8,509	56,829	< LQ
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)								
COT	1,318	nd	3,74	41,58	11,96	4,947	33,04	< LQ
Análise de Colorimetria (mg L ⁻¹)								
Nitrogênio Kjeldahl	12,063	6,706	6,521	8,853	8,771	6,031	4,681	6,153
Fósforo	0,059	0,106	0,153	0,1	0,076	0,097	0,171	0,065
DQO	17,143	< LQ	20	342,857	40	25,714	92,857	25,714
Sulfato	nd	nd	30,584	nd	nd	nd	27,636	nd
Demais parâmetros								
NA (m)	2,605	2,227	9,121	3,421	3,316	3,463	2,09	2,326
FL (mm)	1	1	1	47	nd	nd	1	1
CE (µS cm ⁻¹)	54	25	50	40	30	36	213	36
pH	4,92	4,94	6,05	5,77	5,22	4,96	5,52	4,98
OD (mg L ⁻¹)	3,41	3,07	4,38	3,64	3,7	2,26	2	3,02
ORP (mV)	237	195	243	174	239	234	76	160

Legenda: (*) análise não realizada, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE F – TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM DEZEMBRO DE 2012.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	RC 454/12
Análise de Metais (mg Kg ⁻¹)											
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6
Chumbo	95,2	19,1	19,8	29,8	22,3	23,1	25,7	17,2	26	15,65	35
Cobre	8,5	4,97	5,68	22,7	8,93	6,01	1,6	4,83	13,1	5,1	35,7
Cromo	19,5	3,57	3,33	6,82	4,29	1,775	12,3	3,23	14,7	3,4	37,3
Ferro	67735	11411,7	1948,1	17168,4	4367,1	4922	4286,3	3617,9	3641,4	3769	-
Magnésio	352,4	309,1	93,8	291,5	344	196,1	335,1	157,7	335,4	221,8	-
Manganês	71,8	49,5	22,6	64,5	95,7	66,5	57,2	62,9	29,9	33,7	-
Níquel	1,81	2,39	0,88	3,15	1,985	1,775	3,84	0,945	4,38	1,2	18
Zinco	78,4	52	12,4	75,1	24,8	34,8	42,7	21,2	52,8	34,6	123
Análise de BTEX (mg Kg ⁻¹)											
Benzeno	0,2069	0,1976	0,04703	0,01534	0,00045	0,02767	0,01063	0,0085	0,00705	0,00045	0,002 ⁽¹⁾
Tolueno	0,0163	0,00045	0,007354	0,005178	0,00045	0,005926	0,00045	0,0085	0,00705	0,00045	0,9 ⁽¹⁾
Etilbenzeno	0,7565	0,00045	0,0024	0,00045	0,00045	0,003618	0,00045	0,0085	0,00705	0,00045	0,03 ⁽¹⁾
m,p - Xileno	3,8497	0,01379	0,006815	0,007423	0,00045	0,00841	0,00045	0,0085	0,00705	0,00045	0,03 ⁽¹⁾
o - Xileno	2,9191	0,01178	0,00045	0,004122	0,00045	0,00045	0,00045	0,0085	0,00705	0,00045	
Btex	7,7485	0,22407	0,064049	0,032513	0,00225	0,046074	0,01243	0,0425	0,03525	0,00225	-
Análise de HPA (mg Kg ⁻¹)											
Naftaleno	0,036	0,004	0,017	0,025	0,011	0,01	0,016	0,018	0,015	nd	0,034
Análise de TPH GRO (mg kg ⁻¹)											
TPH GRO	23,178	34,5	2,6408	3,82653	5,9524	45,5266	6,642	2,83	2,34375	3,5	-

Legenda: Em **negrito** as amostras que apresentaram concentração superior aos limites de nível 1 para sedimentos da RC 454/12 e dos Valores de Prevenção (VP) da DD045/2014, ⁽¹⁾ Valores de Prevenção para solos da DD 045/2014 adotados no presente estudo, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APENDICE G– TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO DS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM JULHO DE 2014.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	RC 454/12
Análise de Metais (mg Kg ⁻¹)											
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,6
Chumbo	47,321	30,099	30,908	69,098	33,001	22,217	34,502	33,233	35,275	8,42	35
Cobre	13,688	46,714	15,921	27,301	33,233	26,342	41,055	15,377	33,636	0,89	35,7
Cromo	5,898	4,791	5,67	6,467	5,166	4,155	5,774	6,805	7,686	1,44	37,3
Ferro	24325,504	19816,283	31643,664	1517,3,38	937,124	15310,077	17975,883	3706,858	1096,3,44	5940,65	-
Magnésio	382,35	395,371	407,539	380,856	377,696	311,672	564,825	336,056	462,195	553,44	-
Manganês	33,686	80,552	117,609	46,436	63,256	109,862	122,649	40,968	50,854	48,53	-
Níquel	2,708	7,791	3,227	5,099	8,96	6,828	7,067	5,92	6,403	2,06	18
Zinco	53,548	56,17	56,165	70,18	151,814	81,413	185,998	52,346	78,725	288,48	123
Análise de BTEX (mg Kg ⁻¹)											
Benzeno	nd	nd	nd	nd	0,00045	nd	nd	nd	nd	nd	0,002 ⁽¹⁾
Tolueno	nd	0,0277	nd	nd	0,001	nd	0,094	nd	nd	0,0005	0,9 ⁽¹⁾
Etilbenzeno	0,0069	0,0034	nd	nd	0,00045	0,0026	nd	nd	nd	0,0005	0,03 ⁽¹⁾
m,p - Xileno	0,0103	nd	nd	nd	0,00045	0,00841	0,00045	nd	nd	0,0001	0,03 ⁽¹⁾
o - Xileno	nd	nd	nd	nd	0,00045	0,00045	0,00045	nd	0,0016	0,0005	0,03 ⁽¹⁾
Análise de HPA (mg Kg ⁻¹)											
Naftaleno	0,019	0,043	nd	0,139	nd	nd	nd	nd	0,027	0,025	0,034
Análise de TPH GRO (mg kg ⁻¹)											
TPH GRO	0,43	12,7	0,08	0,61	0,11	0,35	0,06	nd	0,16	0,01	-

Legenda: Em **negrito** as amostras que apresentaram concentração superior aos limites de nível 1 para sedimentos da RC 454/12 e dos Valores de Prevenção (VP) da DD045/2014, ⁽¹⁾ Valores de Prevenção para solos da DD 045/2014 adotados no presente estudo, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE H– TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO D DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM OUTUBRO DE 2014.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	RC 454/12
Análise de Metais (mg Kg ⁻¹)											
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6
Chumbo	58,67	41,37	30,01	41,58	43,1	37,44	42,58	45,63	33,45	21,28	35
Cobre	40,74	13,06	24,18	27,09	36,59	20,11	37,83	46,89	21,25	4,3	35,7
Cromo	9,3	6,94	8,24	8,04	8,64	7,57	8,19	6,8	10,05	5,8	37,3
Ferro	13268	22974	29254	13828	40142	23296	28246	30758	16206	9648,32	-
Magnésio	624,21	585,57	636,38	424,88	539,3	759,33	782,6	408,98	345,14	775,53	-
Manganês	109,68	87,24	48,28	63,41	59,85	97,36	132,47	65,11	32,76	103,56	-
Níquel	6,45	4,83	3,84	5,06	5,52	6,38	8,09	7,43	6,75	nd	18
Zinco	128,22	68,35	56,82	73,1	91,95	106,23	151,96	139,25	56,73	29,09	123
Análise de BTEX (mg Kg ⁻¹)											
Benzeno	nd	0,006	1,422	nd	0,00045	0,00045	0,00045	0,00045	nd	nd	0,002 ⁽¹⁾
Tolueno	0,005	0,282	4,206	nd	0,00045	0,003	0,004	0,00045	0,008	nd	0,9 ⁽¹⁾
Etilbenzeno	0,00045	0,034	0,599	nd	0,002	0,025	0,00045	0,00045	0,00045	nd	0,03 ⁽¹⁾
m,p - Xileno	0,006	0,66	9,729	nd	0,00045	0,037	nd	0,00045	0,00705	nd	0,03 ⁽¹⁾
o - Xileno	0,002	nd	10,534	nd	0,00045	0,007	0,002	0,00045	0,00705	nd	
Análise de TPH GRO (mg Kg ⁻¹)											
TPH GRO	0,14	2,73	106,99	0,34	nd	1,66	1,66	nd	0,04	nd	-

Legenda: Em **negrito** as amostras que apresentaram concentração superior aos limites de nível 1 para sedimentos da RC 454/12 e dos Valores de Prevenção (VP) da DD045/2014, ⁽¹⁾ Valores de Prevenção para solos da DD 045/2014 adotados no presente estudo, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE I– TABELA SÍNTESE ANÁLISES METAIS, BTEX E TPH-GRO DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM FEVEREIRO DE 2015.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	RC 454/12
Análise de Metais (mg Kg ⁻¹)											
Cádmio	nd	nd	nd	0,51	nd	0,39	nd	0,9	nd	nd	0,6
Chumbo	48,24	32,11	22,12	29,11	25,71	29,97	34,29	61,8	27,028	22,9	35
Cobre	9,27	7,64	4,07	15,4	13,94	9,84	11,12	35,9	13,519	3,56	35,7
Cromo	9,66	7,51	6,04	13,65	10,02	13,56	6,77	18,12	14,457	6,8	37,3
Ferro	32348	20318	16329	10985	8880,5	10656	15425	8987	5029,199	87654	-
Magnésio	266,75	374,9	548,2	746,2	516,2	636,6	534,6	732,9	479,34	532,21	-
Manganês	60,99	56	52,68	97,42	163,24	143,86	107,48	87,91	55,53	97,8	-
Níquel	3,04	2,8	2,15	4,09	3,36	3,86	4,27	7,3	5,175	nd	18
Zinco	46,03	37,42	29,72	73,72	65,54	55,32	58,5	163,36	40,566	38,7	123
Análise de BTEX (mg Kg ⁻¹)											
Benzeno	nd	0,005	0,072	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,002 ⁽¹⁾
Tolueno	0,0045	0,002	0,014	0,006	0,008	0,003	0,002	0,006	0,0043	nd	0,9 ⁽¹⁾
Etilbenzeno	nd	0,004	0,044	nd	nd	0,041	nd	nd	nd	nd	0,03 ⁽¹⁾
m,p - Xileno	0,005	0,012	0,096	0,006	0,009	0,014	0,009	nd	0,002	nd	0,03 ⁽¹⁾
o - Xileno	nd	nd	0,083	0,005	nd	0,005	nd	nd	0,001	nd	
Análise de TPH GRO (mg Kg ⁻¹)											
TPH GRO	0,12	0,29	0,62	0,27	0,84	0,55	0,22	0,52	0,62	nd	-

Legenda: Em **negrito** as amostras que apresentaram concentração superior aos limites de nível 1 para sedimentos da RC 454/12 e dos Valores de Prevenção (VP) da DD045/2014, ⁽¹⁾ Valores de Prevenção para solos da DD 045/2014 adotados no presente estudo, nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE J – TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO –QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM DEZEMBRO DE 2012.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Granulometria (%)										
Areia	3,106	1,795	10,66	7,239	73,7	7,459	8,646	22,7	5,03	61,7
Silte	57	35,1	48,6	51,9	16,5	46,2	48,7	63,1	34,2	21,1
Argila	40	63,3	40,5	40,7	6,8	46,4	42,4	15,7	60,5	8,1
Sólidos (%)										
M.O.	53	11,8	28,1	33,5	11,7	8,32	27,7	48,8	15,1	19
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (%)										
COT	30,7	17,7	16,3	19,4	6,8	4,83	16	28,3	8,78	21,23
Análise de Colorimetria (mg Kg ⁻¹)										
Nitrogênio										
Amoníaca	61,3	6,88	31	57,9	23,5	2,13	43,8	42,9	34,1	10,848
Nitrogênio Kjeldahl	2446	967,8	1551,8	1796	2386,5	2180,9	773,6	2743	2868,8	5,051
Nitrito	2,68	0,23	0,26	2,09	0,595	6,7	0,241	0,283	0,234	0,106
DQO	7654	9876	54112	7645	45609	67198	65549	18667	54332	54595
	3	5		2			0	0	1	4
Fósforo	932,8	322,4	567,9	1223	987,9	1020	789,2	1489	874,9	156,4
Sulfato	5,21	12,7	5,54	0,765	1,19	59,1	4,03	9,2	5,76	<L.Q

Legenda: nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE K– TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO –QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM JULHO DE 2014.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Granulometria (%)										
Grânulo > 2mm	3,8	25,67	10,4	3,5	3,58	17,3	12,66	1,79	3,07	9,08
Areia	1,7	8,8	9,3	0,77	21	10,43	4,67	2,4	0,7	61,7
Silte	93,5	49,3	74,8	88,2	68,8	66,6	79,9	60,1	81,3	21,1
Argila	1	16,1	5,5	6,9	5,7	5,3	2,3	35,7	14,9	8,1
Sólidos (mg Kg ⁻¹)										
M.O.	2900	8924	5725	9328	9062,9	6476	6853	6307,7	8540	4312
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg Kg ⁻¹)										
COT	19304	34169	26277	37502	42561	39763	45704	37482	45878	4198,23
Análise de Colorimetria (mg Kg ⁻¹)										
Nitrogênio Amoniacal	78,9	566	263,4	318,7	111,2	105,5	602,1	990,2	384,7	31,4
Nitrogênio Kjeldahl	2125,1	8153	3497,5	6588,4	8330,3	11963,8	6940,5	9393,3	7582,7	747,58
Nitrito	11,4	26,7	6,8	11,2	2,1	1,8	26,8	44,8	8,9	0,1
DQO	53571	176400	71697	111342	186670	155907	143915	157112	130844	54945,1
Fósforo	1210,6	765,6	894,8	840,9	842,1	1427	976,4	1008,5	1125,7	156,04
Sulfato	194,4	110	110	394,9	318,2	110	409,3	286,7	705	110

Legenda: nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE L– TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO –QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM OUTUBRO DE 2014.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
Granulometria (%)											
Grânulo > 2mm	15,64	4,06	11,15	2,35	4,05	8,89	7,93	9,43	2,88	9,1	
Areia	17,45	7,78	7,35	7,239	3,46	8,63	8,646	3,56	4,85	60,4	
Silte	59,48	68,31	73,25	51,9	83,85	56,82	79,86	77,11	90,32	22,5	
Argila	40	19,85	8,26	40,7	8,64	25,66	2,89	9,88	1,95	7,9	
Sólidos (mg Kg ⁻¹)											
Matéria orgânica	606391	330219	232188	33,5	339685	307216	345739	626254	448265	99945,4	
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg L ⁻¹)											
COT	352553	191988	134993	225678	396694	178614	201011	364101	260619	1125,2	
Análise de Colorimetria (mg Kg ⁻¹)											
Nitrogênio Kjeldahl	441,3	376,03	429,21		228,9	339,88	320,25	417,66	402,11	313,34	12,89
Nitrito	0,1	3,4	3,1	3,5	0,7	2,3	0,1	3,1	0,1	0,104	
DQO	725436	443277	329832	455697	747899	557823	467033	779733	602941	654311	
Fósforo	599,71	773,22	679,53	420,1	824,8	431,12	851,35	723,82	1120,54	543,2	
Sulfato	12672,47	25	25	25	25	25	25	25	25	<L.Q.	

Legenda: nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.

APÊNDICE M – TABELA SÍNTESE PROPRIEDADES FÍSICO –QUÍMICAS DE 10 PONTOS DE SEDIMENTO EM FEVEREIRO DE 2015.

Pontos amostrais	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Granulometria (%)										
Grânulo > 2mm	0,27	1,29	4,22	3,29	3,45	2,21	2,92	2,91	1,71	3,4
Areia	1,03	3,59	3,96	3,96	7,03	5,38	1,15	6,64	3,55	55,4
Silte	49,41	26,19	42,78	54,34	88,28	64,36	25,18	79,76	74,84	29,6
Argila	49,29	68,94	49,04	38,4	1,25	28,06	70,75	10,69	19,9	10,8
Sólidos (mg Kg ⁻¹)										
Matéria orgânica	37260	50625	27543	114016	101507	102519	90268	142226	124893	90876
Análise de Carbono Orgânico Total (COT) (mg Kg ⁻¹)										
COT	21613	29365	15976	66289	59016	59604	52360	82689	72612	53456
Análise de Colorimetria (mg Kg ⁻¹)										
Nitrogênio										
Kjeldahl	2335,6	4059,5	1400	17324	13906	12011	6904	16589	12867	7865
Nitrito	0,6	nd	< LQ	0,98	1,18	0,89	< LQ	0,84	0,77	0,73
Fósforo	758,4	701,5	377,6	1092	997,1	1125,7	700,9	1438,1	1359,5	1145
DQO										
Sulfato	140242	280496	84316	900680	855782	708791	522248	816327	642150	736890
	nd	< LQ	nd	nd	nd	nd	545,9	nd	nd	nd

Legenda: nd= não detectado, LQ= limite de quantificação.