

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL MODALIDADE PROFISSIONAL

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM UNIDADES DE
CONSERVAÇÃO DE PROTEÇÃO INTEGRAL POR
COMPOSTOS POLIAROMÁTICOS: O CASO DA RESERVA
BIOLÓGICA UNIÃO – RJ/BRASIL**

JULLIE SIQUEIRA VIANNA

JULLIE SIQUEIRA VIANNA

**CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL EM UNIDADES DE
CONSERVAÇÃO DE PROTEÇÃO INTEGRAL POR
COMPOSTOS POLIAROMÁTICOS: O CASO DA RESERVA
BIOLÓGICA UNIÃO – RJ/BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia Fluminense como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, Modalidade Profissional, na área de concentração Promoção da Sustentabilidade Regional, Linha de Pesquisa Avaliação, Gestão e Conservação Ambiental.

Orientadora: D.Sc Maria Inês Paes Ferreira

Co-orientador: D.Sc Victor Barbosa Saraiva

MACAÉ/RJ
2017

Vianna, Jullie Siqueira

Contaminação Ambiental em Unidades de Conservação de Proteção Integral por Compostos Poliaromáticos: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil/ Jullie Siqueira Vianna - 2017.

69 f.: il. color.

Orientadora: Maria Inês Paes Ferreira

Dissertação (mestrado) -- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Campus Macaé, Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental, Macaé, RJ, 2017.

Referências: f. 63 a 68.

1. Contaminação - Macaé (RJ). 2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - Macaé (RJ). 3. Unidade de Conservação de Proteção Integral - São Macaé (RJ). I. Ferreira, Maria Inês Paes , orient.

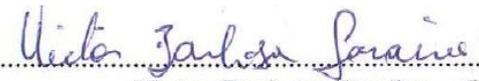
Dissertação intitulada “Contaminação Ambiental em Unidades de Conservação de Proteção Integral por compostos poliaromáticos: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil” elaborada por Jullie Siqueira Vianna e apresentada publicamente perante à Banca Examinadora, como requisito para obtenção para o título de Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, na área de concentração Promoção da Sustentabilidade Regional, linha de pesquisa Avaliação, Gestão e Conservação Ambiental do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense.

Aprovada em14/09/2012

Banca Examinadora:



Maria Inês Paes Ferreira – Orientadora
Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros/UFRJ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense



Victor Barbosa Saraiva – Co-orientador
Doutor em Ciências (Biofísicas)/Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense



Jader Lugon Junior
Doutor em Ciências (Modelagem Computacional)/Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense



Emerson Brum Bittencourt
Doutor em Ciências (Meio Ambiente)/Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Professor Ensino Básico, Técnico e Tecnológico.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense

Dedico este trabalho aos meus pais Ronaldo Barbosa Vianna e Fátima Luiza de Oliveira Siqueira Vianna por sempre me darem o suporte para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Ao meio ambiente, à Mata Atlântica e toda a sua exuberância, por tudo o que nos proporciona de magnífico para a nossa sobrevivência.

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO a Deus, pelo dom da vida e por me tornar capaz intelectualmente para realizar este sonho.

Agradeço a Nossa Senhora por conduzir meus estudos, minhas buscas, meus passos, meu olhar, por me ajudar a compreender a química do meu estudo e por me amar tanto.

Agradeço aos meus pais pelo amor, incentivo, apoio e paciência em mais uma jornada de estudos.

Agradeço também a todos meus amigos de turma que sempre me incentivaram a não desistir, me dando forças a todo tempo, onde pudemos superar juntos todos os obstáculos.

Agradeço a minha amada orientadora prof^a. Dra. Maria Inês Paes Ferreira, pela paciência, carinho, atenção, competência intelectual e profissional, me deixando segura de que tudo daria certo e muitas vezes quando eu não tinha forças pensava na sua garra, sua determinação que são exemplos que vou carregar para toda a vida.

Ao Laboratório TESALAB, na pessoa de Paulo Venicius e a toda a sua equipe que me ajudaram nas coletas das amostras, nas análises laboratoriais e também nos desabafos e incentivos quando surgia o medo em meio à Mata Atlântica. Sem a ajuda de vocês não seria possível a realização e conclusão deste estudo.

Ao meu querido colega César Dias e ex – diretor da Instituição em que trabalho, pelo encorajamento e por me mostrar que eu sou capaz de fazer o mestrado e ser mestre, foi o meu primeiro incentivador e não me deixou desistir de tentar.

Ao gestor da Reserva Biológica União, Whitson Costa por toda a sua disponibilidade, sua doçura, atenção, empenho, por todas as informações, por sua competência profissional, que é um grande exemplo para todos os profissionais da área de meio ambiente e por toda a equipe da REBIO União por sempre me ajudar e me receber tão bem, me acompanhando nas incursões na mata para a coleta das amostras, sinto-me privilegiada por ter realizado este estudo nesta Unidade de Conservação.

Ao meu co-orientador Victor Saraiva por suas contribuições intelectuais ao longo do curso.

Querido Jesus, “precisas ver o que temos feito com esta Terra, na qual teu Pai criou vida, - e vida inteligente! Nossa ambição de lucro polui rios e mares, queima florestas, exaure o solo, seca mananciais, extingue espécies marítimas, aéreas e terrestres, altera os ciclos das estações e envenena a atmosfera. Gaia se vinga, cancerizando-nos, reduzindo as defesas do nosso organismo, castigando-nos com a fúria dos seus tornados, tufões, furacões, terremotos, com frio e calor intensos.”

(FREI BETTO, em folha de S. Paulo, 24.12.1998.cad. 1, p. 3.)

RESUMO

As Unidades de Conservação de proteção integral (UC-PI) possuem como objetivo a preservação da natureza. Entre as categorias de UC-PI estão as reservas biológicas, cuja finalidade é a preservação integral da biota e demais atributos naturais existentes em seus limites, sem interferência humana direta ou modificações ambientais. Contrariando os objetivos estabelecidos na legislação federal, a Reserva Biológica União – REBIO União (antiga Fazenda União, da Rede Ferroviária Federal) herdou uma intensa contaminação do solo e dos mananciais, oriunda da preparação e da utilização de creosoto para o tratamento de dormentes de madeira de linhas ferroviárias, da década de 60 à década de 90, antes da sua criação. O objetivo do uso do creosoto na época era evitar a deterioração por ataque de organismos xilófagos, o que resultou em um passivo ambiental para a atual UC, o qual persiste até os dias atuais. O creosoto é um poluente orgânico persistente composto principalmente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, que estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem, gerando grande preocupação quanto aos seus impactos negativos não só à biota, mas também à saúde humana, com potencial para afetar áreas cruciais para o abastecimento humano. Objetiva-se com este estudo verificar o nível de contaminação do solo no interior da REBIO União, localizada entre os municípios de Macaé e Casimiro de Abreu, na Região Hidrográfica VIII do estado do Rio de Janeiro. A quantificação dos HPA e de compostos orgânicos semivoláteis presentes em amostras de solo coletadas na REBIO foi realizada por cromatografia gasosa, acoplada à espectrometria de massas. Os resultados das análises efetuadas em quatro campanhas realizadas entre agosto de 2016 e maio de 2017 confirmaram a persistência de elevados níveis de contaminantes no solo da UC-PI, mesmo duas décadas após o descomissionamento da unidade de preparação de creosoto da antiga Fazenda União.

Palavras-chave: Contaminação de solo, Creosoto, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Gestão e recuperação de áreas contaminadas, Reserva Biológica União/RJ

ABSTRACT

Integral Protection Conservation Units (IP-CU) aim at the preservation of nature. Among the categories of IP-CU, the Biological Reserves have the purpose of preservation of the biota and other natural attributes existing inside their territory, where direct human interference or environmental modifications are not allowed. From the 1960s to the 1990s, the União Biological Reserve - REBIO União (former Fazenda União, which belonged to Federal Railway Network) suffered an intense soil and water contamination due to the fabrication and use of creosote for the treatment of railway wooden sleepers. The purpose of creosote at the time was to avoid wood deterioration by attack of xylophagous organisms, but its use inside the area resulted in an environmental liability for the current CU, which persists until the current days and is contrary to the objectives established in federal legislation. Creosote is a persistent organic pollutant composed primarily by polycyclic aromatic hydrocarbons (HPA), which are associated with the increased incidence of various types of cancer in man, generating great concern about its negative impacts not only on biota but also on human health, with potential to affect crucial watersheds that are used for human supply. The objective of this study was to verify the level of soil contamination within REBIO União, located between the municipalities of Macaé and Casimiro de Abreu, in the VIIIth Hydrographic Region of the state of Rio de Janeiro. The quantification of HPA and semi-soluble organic compounds present in soil samples collected at REBIO was made by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The results of the analyzes of four campaigns carried out between August 2016 and February 2017 confirmed the persistence of high levels of contaminants in the soil of the Biological Reserve, even two decades after the decommissioning of the creosote plant in the former Fazenda União.

Key words: Soil contamination. Creosote. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Biological Reserves União. State of Rio de Janeiro

LISTA DE FIGURAS**ARTIGO CIENTÍFICO 1**

FIGURA 1:

Região da REBIO União, zona de amortecimento e limites municipais.....25

FIGURA 2:

Processo de formação do creosoto.....27

FIGURA 3:

Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA prioritários da USEPA.....29

ARTIGO CIENTÍFICO 2

FIGURA 1

Mapa de localização dos pontos de coleta georreferenciados.....48

LISTA DE TABELAS**ARTIGO CIENTÍFICO 2**

TABELA 1

Resultados das análises de laboratório.....52

TABELA 2

Demonstra pontos de ebulição, valores orientadores de contaminação de solo (mg/kg^{-1}) e
porcentagem do componentes do
creosoto.....55

LISTA DE QUADROS**ARTIGO CIENTÍFICO 1**

QUADRO 1

Classificação de alguns HPA em relação a sua carcinogenicidade.....30

QUADRO 2

Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos.....35

ARTIGO CIENTÍFICO 2

QUADRO 1

Classificação de HPA quanto ao seu peso molecular e quanto à toxicidade segundo a US EPA.....50

LISTA DE GRÁFICOS**ARTIGO CIENTÍFICO 2****GRÁFICO 1**

Concentrações dos compostos de alto peso molecular no período seco.....57

GRÁFICO 2

Concentrações dos compostos de alto peso molecular no período chuvoso.....58

GRÁFICO 3

Concentrações dos compostos de baixo peso molecular no período seco.....58

GRÁFICO 4

Concentrações dos compostos de baixo peso molecular no período chuvoso.....59

GRÁFICO 5

Concentrações dos compostos de peso molecular intermediário no período seco.....60

GRÁFICO 6

Concentrações dos compostos de peso molecular intermediário no período chuvoso.....60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CICAD - Concise International Chemical Assessment Document
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
GC/MS - Gas Chromatography/ Mass Spectrometry
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICMBIO – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
IUCN - International Union for Conservation of Nature
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
MMA – Ministério do Meio Ambiente
POP - Poluentes Orgânicos Persistentes
REBIO – Reserva Biológica União
R.F.F.S/A - Rede Ferroviária Federal S/A
RH-VIII - Região Hidrográfica VIII do estado do Rio de Janeiro
RPPN - Reserva Particular do Patrimônio Natural
SANIPLAN – Empresa de Engenharia e Administração de Resíduos
SNUC – Sistema Nacional de Unidades de Conservação
UC – Unidade de Conservação
UC-PI - Unidade de Conservação de Proteção Integral
UC-US – Unidade de Conservação de Uso Sustentável
US-EPA – United States Environmental Protection Agency
UTD - Usina de Tratamento de Dormentes

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | x |
| LISTA DE TABELAS..... | xi |
| LISTA DE QUADROS..... | xii |
| LISTA DE GRÁFICOS..... | xiii |
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS..... | xiv |
| 1 APRESENTAÇÃO..... | 16 |
| 2 ARTIGO CIENTÍFICO 1..... | 20 |
| RESUMO..... | 20 |
| ABSTRACT..... | 20 |
| 2.1 Introdução..... | 21 |
| 2.2 Contextualização histórica da Reserva Biológica União..... | 22 |
| 2.3 Características físico-químicas e toxicidade do creosoto..... | 25 |
| 2.4 Gestão e recuperação de áreas contaminadas por creosoto..... | 31 |
| 2.5 Considerações finais..... | 35 |
| REFERÊNCIAS..... | 35 |
| 3 ARTIGO CIENTÍFICO 2..... | 40 |
| RESUMO..... | 40 |
| ABSTRACT..... | 41 |
| 1 Introdução..... | 42 |
| 2 Materiais e Método..... | 46 |
| 3 Resultados e Discussão..... | 48 |
| 4 Conclusão..... | 62 |
| REFERÊNCIAS..... | 63 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA APRESENTAÇÃO..... | 68 |

1 APRESENTAÇÃO

Nos dias atuais o aumento de fontes de contaminação em ambientes naturais é uma realidade muito frequente, o que requer maior controle e fiscalização em relação aos níveis de contaminantes lançados na natureza e os impactos causados pela ação antrópica. Haja vista que o ecossistema impactado reage aos danos causados pelas atividades que ocorrem ao seu redor, o que pode influenciar diretamente na fauna e na flora (REZENDE, 2012).

Entre a década de 60 até a década de 90 ocorreu uma intensa contaminação no solo e nos mananciais na área onde hoje existe a Reserva Biológica União – REBIO União, no estado do Rio de Janeiro. Esta contaminação é oriunda da utilização de creosoto para o tratamento de dormentes de madeira de linhas ferroviárias, cujo objetivo era evitar a deterioração por ataque de organismos xilófagos, atividade exercida pela Rede Ferroviária Federal (RFFSA), proprietária daquela área antes da criação desta Unidade de Conservação de Proteção Integral (UCPI), o que resultou em um passivo ambiental que persiste até os dias atuais (BRASIL, 2008a; SANIPLAN, 2000; IAP, 2005).

A REBIO União possui grande biodiversidade natural ainda conservada o que representa essencial relevância ecológica para a manutenção de espécies florísticas e faunísticas. (BRASIL, 2008) O passivo ambiental oriundo das atividades desenvolvidas anteriormente a sua criação representa riscos à saúde da população e ao equilíbrio ambiental, com potencial para afetar áreas cruciais para o abastecimento humano e interferir nas funções ecossistêmicas. Havia evidências que comprovavam esta contaminação através do odor forte do óleo de creosoto na área contaminada e também pelo escavamento superficial do solo, de onde este poluente brota e pode ser observado a olho nu.

A relevância desta pesquisa está diretamente relacionada à contaminação já existente na área de estudo, que, além de provocar a contaminação edáfica e hídrica, pode promover a perda de potencialidades naturais provocadas, representando sérios riscos à saúde humana e ao ecossistema. Além disso, o Córrego Purgatório nela inserido é tributário do rio Macaé, nele desaguando antes da captação para abastecimento humano do município de Macaé, fato que resultou em solicitação do Ministério Público ao Comitê de Bacia dos Rios Macaé e das Ostras para avaliação dos riscos de contaminação da água captada para abastecimento humano à jusante da contaminação na REBIO (FERREIRA *et al*, 2014) e também “a pedido da administração da REBIO União, o Ministério Público Federal instaurou procedimento

administrativo (Processo SOTC nº.1.30.005.000006/2001-31, Procuradoria da República no Município de Niterói) determinando que a RFFSA neutralizasse o seu passivo ambiental e mitigasse os danos gerados”, a qual cumpriu o acordo com essa Procuradoria em 2002, em que houve a retirada do produto químico armazenado no tanque e a raspagem do produto cristalizado existente na superfície do solo, mas em apenas alguns poucos locais houve a remoção de solo na espessura média de 25cm (CAPUTO, 2006).

O creosoto é “um produto da destilação do alcatrão de carvão mineral obtido pela carbonização do carvão betuminoso à alta temperatura destinado à preservação de madeiras” e tratamentos de proteção desta acima e abaixo do solo e em ambientes marinhos; sendo composto por centenas de compostos químicos com uma composição variável (ATSDR, 2002; NESTLER, 1974 *apud* JANKOWSKY, 1986, p. 7; US EPA, 2008), consistindo principalmente em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

De acordo com a ANVISA em sua “Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira”, este produto químico pertence à classe de inseticida e fungicida, estando inserido na classe I na classificação toxicológica, ou seja, extremamente tóxico (BRASIL, 2002).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos orgânicos, constituídos somente por carbono e hidrogênio, com dois ou mais anéis benzênicos fundidos. Apresentam grande importância ambiental, devido a sua toxicidade e persistência no ambiente natural (REZENDE, 2012).

Os riscos para a saúde humana e para o ambiente irão variar consideravelmente, dependendo do tipo e do grau de exposição (CICAD, 2004; VIANNA, 2008), podendo ter efeitos carcinogênico e mutagênico para o homem e para os animais. Diante disso, fez-se necessário investigar se havia contaminação cruzada solo-água que pudesse atingir os mananciais que alcançam as fontes de abastecimento humano.

Diante disso é notável a urgência deste estudo, o qual visou investigar a extensão da contaminação no solo desta UC possibilitando o seu conhecimento e, simultaneamente, subsidiando a aplicação de técnicas de análise do solo e o estabelecimento de estratégias para a sua recuperação, por meio da remediação deste ambiente contaminado, caso estas se provassem necessárias.

No desenvolvimento do trabalho obteve-se fundamentação teórica e histórica sobre a atividade de preservação de dormentes com creosoto com vistas a avaliar a contaminação por

este poluente na Reserva Biológica União, seguida por uma investigação da persistência da contaminação por meio de incursões na área

Após essa confirmação, nova incursão foi realizada para coletar amostras de solo e de água com vistas à produção dos dados primários para efetivar a comprovação da presença do creosoto nesta UC. Os dados primários produzidos conferem confiabilidade à proposta apresentada.

Num primeiro momento, para se ter a fundamentação teórica do poluente orgânico em questão, foi realizada a abordagem descritiva baseada em pesquisa bibliográfica, como também uma pesquisa de dados secundários disponíveis, então foi realizada a pesquisa sobre a gestão e recuperação de áreas contaminadas e a proposição de métodos para manejo, descontaminação e/ou recuperação dos solos contaminados e para validar a comprovação da contaminação por creosoto no solo e na água estão foram realizadas coletas de solo e de água em pontos cruciais que poderiam atingir as fontes de abastecimento. As coletas foram iniciadas na primeira quinzena de julho de 2016 para comprovar a presença do creosoto nesta primeira etapa o que gerou o primeiro artigo científico que foi uma revisão bibliográfica, já publicado.

Após esse primeiro momento, que foi o artigo científico 1, mas na continuação da pesquisa, foram verificadas as concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) presentes no solo da REBIO União, a fim de comprovar a permanência da contaminação, pois os poluentes orgânicos em questão são persistentes, para isso, amostras de solo e água foram coletadas em 4 campanhas, duas campanhas em período chuvoso e duas em período seco e, em cada uma, em três pontos diferentes da área contaminada, sendo 3 amostras de solo e uma de água.

Para esta avaliação de HPAs foi utilizado o método analítico 8270D da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América - US EPA que utiliza a cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massa (GC/MS), para Compostos Orgânicos Semivoláteis (USEPA, 1998).

Uma sistematização destes dados encontrados e os resultados da pesquisa serão apresentados aos órgãos responsáveis pela manutenção da qualidade dos recursos ambientais afetados pela contaminação e para os órgãos responsáveis pela manutenção da qualidade de vida da população afetada pelo contato com o contaminante como estratégia de divulgação das informações com o objetivo de mobilizá-los para solucionar o passivo ambiental que afeta negativamente aquele ecossistema e talvez a população humana, podendo contribuir para a

avaliação e definição de políticas públicas locais de não contaminação dos recursos ambientais por atividades potencialmente poluidoras.

Posteriormente foram produzidos os dados primários por meio de pesquisa na área contaminada para verificação da ocorrência de contaminação cruzada solo-água, de forma que amostras do solo e água foram coletadas em pontos chave próximos à região contaminada para análise laboratorial específica de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) dos pontos selecionados, com amostragens em período seco e chuvoso, assim sendo, os dados produzidos foram avaliados e sistematizados em forma de gráficos para melhor sistematização.

Foi confirmada a hipótese de persistência dos poluentes no solo, oriunda da aplicação do creosoto na madeira e do vazamento de resíduos do seu processamento diretamente no meio natural, uma vez que 80% das amostras quantificadas apontaram concentrações de hidrocarbonetos poliaromáticos acima dos valores de “investigação para uso industrial estabelecidos pela Resolução CONAMA nº420/2009, contudo nenhum componente do creosoto foi detectado na água do Córrego.

Órgãos responsáveis pela regulação ambiental reconhecem os riscos potenciais da ocorrência dos HPAs no ambiente, uma vez que eles causam efeitos carcinogênicos em humanos e em animais, fazendo deles a maior classe conhecida de compostos carcinogênicos. Além disso, os HPAs apresentam uma ampla distribuição no meio ambiente, são compostos lipofílicos altamente persistentes e possuem elevada tendência a bioacumulação (NEFF, 1979 *apud* RESENDE, 2012; SILVA, 2007).

Dessa forma, pesquisas mais avançadas sobre a contaminação do solo e que analise os pontos chave que realmente podem afetar as fontes de abastecimento humano para que se possa garantir a qualidade do ambiente e a saúde da população são de suma importância para que sejam obtidos dados sobre os níveis de contaminação, permitindo que se determinem a sua exata extensão, os possíveis impactos e também para que se possa definir as medidas corretivas mais adequadas.

Além de conter esta apresentação a presente dissertação, está estruturada no formato de dois artigos científicos, formato este estabelecido pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal Fluminense.

O primeiro artigo apresentado foi formatado e publicado no volume 10, número 2 do Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro, após a apresentação da qualificação, contemplando os capítulos a) Resumo e Abstract; b) Introdução; c) Contextualização histórica

da Reserva Biológica União; d) Características físico-químicas e toxicidade do creosoto; e) Gestão e recuperação de áreas contaminadas por creosoto; e f) Considerações finais.

O segundo artigo apresentado contempla os capítulos a) Resumo e Abstract; b) Introdução; c) Materiais e métodos; d) Resultados e Discussão; e) Conclusão. Após o artigo encontram-se as referências bibliográficas das citações da Apresentação.

Os objetivos deste estudo foram delineados para verificar acerca da ocorrência de persistência de compostos aromáticos no solo, assim como de contaminação cruzada solo-água, que potencialmente poderia atingir o principal manancial da região: o rio Macaé, para o qual foi necessário descrever as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por este poluente.

2 ARTIGO CIENTÍFICO 1¹

Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil

.....
Soil contamination by creosote in an Integral Protection Conservation Unit: the case of União Biological Reserve, Rio de Janeiro, Brazil

Jullie Siqueira Vianna*
 Maria Inês Paes Ferreira**
 Victor Saraiva Barbosa Saraiva***
 Paulo Venicius Lima Machado****

O creosoto é um poluente orgânico que foi largamente utilizado para evitar a deterioração de dormentes de madeira, provocando contaminação edáfica na Reserva Biológica União. Riscos à saúde pública e ao equilíbrio ambiental, com potencial para afetar o abastecimento humano e as funções ecossistêmicas, justificam esta pesquisa. Assim, objetiva-se, com esta revisão aplicada ao caso da REBIO União, descrever as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por esse poluente. A metodologia empregada foi a abordagem descritiva baseada em pesquisa bibliográfica.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos. Áreas contaminadas. Unidade de Conservação de Proteção Integral. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

Creosote, an organic pollutant derivative from hard coal, was widely used to prevent deterioration of wooden sleepers, what caused edaphic contamination in União Biological Reserve. Risks to the population health and the environmental balance, with potential to affect crucial areas for human consumption and ecosystem functions, justify this research. This review aims to describe creosote toxicity characteristics, the analytical methods used for its

¹ Artigo Científico publicado no Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ, v.10 n.2, p. 131-153, jul./dez. 2016. Disponível em:
<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/boletim/article/view/7618>

*

Mestranda em Engenharia Ambiental (IFFluminense). Assistente de Laboratório do Instituto Federal Fluminense *campus* Maricá/RJ – Brasil. E-mail: jullievianna@gmail.com.

** Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Coordenadora e professora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IFFluminense) *campus* Macaé/RJ – Brasil. E-mail: ines_paes@yahoo.com.br.

** Pós-doutor em Bioquímica de micro-organismos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IFFluminense) *campus* Cabo Frio/RJ – Brasil. E-mail: vbsaraiva@gmail.com.

*** Mestre em Engenharia Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IFFluminense) *campus* Macaé/RJ – Brasil. E-mail: paulo@tesalab.com.br.

characterization and the remediation methods to use on contaminated areas by this pollutant. The methodology used was a descriptive approach based on documental research.

Key words: *Organic pollutants. Contaminated areas. Integral Protection Conservation Unit. Polycyclic aromatic hydrocarbons.*

1 Introdução

Muitas Unidades de Conservação (UC) possuem passivos ambientais oriundos das atividades desenvolvidas anteriormente a sua criação, geralmente por empreendimentos que atuam ou atuavam em seu entorno ou na própria área da UC (IAP, 2005).

Existe hoje na Reserva Biológica União – REBIO União, no estado do Rio de Janeiro, um passivo ambiental oriundo da contaminação do solo e dos mananciais por um poluente orgânico chamado creosoto, o qual foi largamente utilizado no tratamento de antideterioração de dormentes de madeira em linhas ferroviárias entre as décadas de 60 e 90 (BRASIL, 2008a). Conforme SANIPLAN (2000) e Moreschi (2013), esse composto é um produto derivado da destilação do alcatrão da hulha, composto principalmente de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), sólidos e líquidos, ácidos e bases de alcatrão.

Antes da sua criação, as terras da REBIO União pertenciam à Fazenda União, de propriedade da Rede Ferroviária Federal Sociedade Anônima (RFFSA), na qual existia uma unidade de fabricação e aplicação do creosoto nos dormentes. Além de causar impactos pelas atividades da RFFSA e abrigar a prática de caça ilegal, essa UC é interceptada por Dutos da Petrobrás, pela Rodovia BR-101, por Linhas de Transmissão de Energia e por uma Linha Ferroviária (BRASIL, 2008a).

A REBIO União é uma UC do grupo de Proteção Integral (UCPI), administrada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBIO), a qual foi criada para proteger um importante remanescente de Mata Atlântica e também se destaca pela conservação e preservação do mico-leão-dourado (*Leontopithecus rosalia*), um dos primatas mais ameaçados de extinção do Novo Mundo (BRASIL, 2008a).

O art. 1º-A, inciso I do Novo Código Florestal (BRASIL, 2012) estabelece “o compromisso soberano do Brasil com a preservação das suas florestas e demais formas de vegetação nativa, bem como da biodiversidade, do solo, dos recursos hídricos e da integridade do sistema climático, para o bem-estar das gerações presentes e futuras”. E é exatamente este compromisso que a REBIO União visa cumprir em face da enorme diversidade biológica que foi explorada de forma não sustentável e da contaminação do solo por creosoto, o que gerou graves danos ambientais para aquele ecossistema, o que afetou e ainda afeta negativamente o equilíbrio daquele ambiente natural tão rico que pertence a esta Unidade de Conservação e o seu entorno, podendo afetar também a população humana que utiliza a água advinda de fontes de abastecimento da área da REBIO União.

A legislação ambiental (BRASIL, 1981; BRASIL, 2000) assim como o Plano de Manejo desta UC (BRASIL, 2008a) estabelecem a necessidade da recuperação de áreas degradadas e/ou contaminadas localizadas no ambiente protegido. A administração da REBIO União vem buscando maneiras de recuperar as áreas contaminadas pelo creosoto e uma das técnicas utilizadas para recuperar uma área contaminada por este tipo de poluente orgânico é a biorremediação (BRASIL, 2008a).

Segundo Bernoth (2000) *apud* Andrade (2010), a biorremediação baseia-se na degradação bioquímica dos contaminantes por meio da atividade de micro-organismos presentes ou adicionados no local de contaminação. O processo pode ser de dois tipos: (1) *ex-*

situ (ou *off-site*), o qual é realizado fora do local onde ocorreu a contaminação, por isso requer a escavação e a remoção do solo contaminado para outro local (o que pode resultar em um aumento dos custos), apesar de ser melhor para controlar as condicionantes do meio; (2) *in-situ* (ou *on-site*), que é feito no próprio local da contaminação sendo mais economicamente viável, além de gerar menores impactos ambientais advindos da remediação da área contaminada (NANO et al., 2003 apud ANDRADE, 2010).

Esta pesquisa se justifica por esta UC possuir grande biodiversidade natural ainda conservada, o que representa uma grande relevância ecológica para a manutenção de espécies florísticas e da fauna. Há evidências que comprovam essa contaminação através do odor forte do óleo de creosoto na suposta área contaminada e também pelo escavamento superficial do solo, de onde esse poluente brota e pode ser observado a olho nu. A relevância desta pesquisa está diretamente relacionada à contaminação já existente na área de estudo, que, além de provocar a contaminação edáfica e hídrica, pode também promover a perda de potencialidades naturais provocadas por esta atividade, representando sérios riscos à saúde humana e ao ecossistema. Além disso, o Córrego Purgatório nela inserido é tributário do rio Macaé, nele desaguando antes da captação para abastecimento humano do município de Macaé. Diante disso, é notável a urgência de desenvolver estudos que visem investigar a extensão da contaminação no solo dessa UC possibilitando o seu conhecimento e, simultaneamente, subsidiando a aplicação de técnicas de análise do solo e estratégias para a sua recuperação através da remediação desse ambiente contaminado.

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o gerenciamento de áreas contaminadas visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por elas causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

Por esse motivo, objetiva-se com esta revisão descrever as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por esse poluente.

A metodologia utilizada neste trabalho foi a pesquisa bibliográfica de investigação teórica, com uma abordagem qualitativa, de natureza descritiva (SILVA, 2005), em que já existe o conhecimento do assunto, contemplando a descrição das características de toxicidade do creosoto no solo no interior da Reserva Biológica União – RJ (GIL, 1991). A escolha dessa metodologia se deve ao fato de ser um trabalho de revisão e de pesquisa do estado de contaminação da área de estudo baseada em dados secundários, com vistas a subsidiar a proposição futura de soluções práticas para a descontaminação da área estudada.

2 Contextualização histórica da Reserva Biológica União

A antiga “Fazenda União”, propriedade agrícola localizada no antigo 2º Distrito de Casimiro de Abreu, estado do Rio de Janeiro, teve muitos proprietários ao longo do seu funcionamento. Na década de 30, muita lenha foi extraída de suas matas nativas para abastecer as caldeiras que moviam as locomotivas a vapor (BRASIL, 2008a). Nessa época foi instalada uma serraria com objetivo de fornecer madeira para obras de construção civil e fabricação de móveis (BRASIL, 2008a).

Na década de 40 foram iniciados os primeiros reflorestamentos com eucaliptos na fazenda para o abastecimento de lenha. Devido à escassez de lenha nativa, foi instalado um viveiro para produção de mudas de eucaliptos (BRASIL, 2008a).

Em 1957, a Rede Ferroviária Federal S/A (RFFSA), criada pela Lei nº 3.115 (BRASIL, 2008a), iniciou a atividade de produção e tratamento de dormentes em usinas para uso em sua

malha ferroviária. Em 1964 foi inaugurada, na Fazenda União, a Usina de Tratamento de Dormentes (UTD) Engenheiro Hugo Motta (BRASIL, 2008a), que funcionava em um Pátio Ferroviário, onde havia também um “galpão para oficina mecânica, galpão para depósito, casa de força, escritório e uma área destinada ao armazenamento dos dormentes, pré e pós-imunização, os quais eram tratados com injeção de creosoto a alta pressão através de autoclave” (CAPUTO, 2006, p. 1).

A RFFSA antecipou-se, assim, à Lei 4.797/65, que tornava obrigatório o emprego de madeira preservada para evitar o desperdício de madeira nativa (BRASIL, 2008a). Com essa finalidade, a UTD Hugo Motta foi a maior produtora de dormentes dentro de toda a RFFSA, chegando a tratar 45.000 dormentes por mês (BRASIL, 2008a).

A Fazenda mudou seus objetivos devido à transformação do combustível que movia as locomotivas a vapor, de lenha para diesel, voltando-se para o suprimento de dormentes. Por essa razão, de 1985 a 1989, a mata nativa da área sofreu uma forte intervenção, caracterizada por corte seletivo de madeiras de lei em toras, principalmente das espécies jequitibá (*Cariniana estrelensis*) e vinhático (*Plathymenia foliolosa*) (BRASIL, 2008a).

Por fim, na administração do Engenheiro Florestal Ricardo José Leal de Medeiros, de 1989 a 1996, houve uma tentativa de criação de Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN) nas áreas de mata da Fazenda União, mas que não foi bem-sucedida. Então, a RFFSA assinou convênio com a Associação Mico-Leão-Dourado, permitindo a translocação, para a fazenda, de grupos de micos-leões-dourados oriundos de pequenos fragmentos de mata, e ameaçados de extinção (BRASIL, 2008a).

“Em 1996, a RFFSA entrou em processo de privatização e colocou a Fazenda à venda, gerando uma mobilização da comunidade científica, ONG, Chefes de Unidades de Conservação Federais, instituições públicas da área ambiental e ambientalistas de várias nacionalidades, com o objetivo de que o Governo Federal criasse na área da Fazenda União uma Unidade de Conservação” (BRASIL, 2008a, p. 17).

Diante disso, “em 1998, o Presidente da RFFSA solicitou ao Ministério da Fazenda, a incorporação da Fazenda União ao Patrimônio da União Federal” (BRASIL, 2008a, p. 18) e então foi assinado o Decreto de criação da Reserva Biológica União (BRASIL, 1998).

Por ser uma UCPI, a REBIO União possui como objetivo de criação “a preservação integral da biota e demais atributos naturais existentes em seus limites, sem interferência humana direta ou modificações ambientais, excetuando-se as medidas de recuperação de seus ecossistemas alterados e as ações de manejo necessárias para recuperar e preservar o equilíbrio natural, a diversidade biológica e os processos ecológicos naturais” (BRASIL, 2000). A Unidade também se encontra inserida na Reserva da Biosfera da Mata Atlântica, tendo, portanto, um reconhecimento em nível internacional (BRASIL, 2008b).

A REBIO União foi criada “em área rural de cerca de 3.126 ha” (FERREIRA et al., 2014). Esta UC contempla terras dos seguintes municípios: “Casimiro de Abreu com 2,78%, Rio das Ostras com 6,26% e Macaé com 0,02% da área total de cada município” (BRASIL, 2008a, p. 13). “Está localizada na Região das Baixadas Litorâneas do Estado do Rio de Janeiro, entre os paralelos 22°36’ e 22°12’ de latitude sul e os meridianos 42°00’ e 42°60’ longitude oeste”, como está apresentado no mapa de localização Figura 1 (BRASIL, 2008a apud FERREIRA et al., 2014, p. 1).

Além dos objetivos de sua criação, tais como assegurar a “proteção e recuperação de fragmentos florestais remanescentes do bioma Mata Atlântica e da fauna típica, que dele depende”, em especial o mico-leão-dourado (*Leontopithecus rosalia*), há também o objetivo de proteger os rios Purgatório, Dourado e Iriri para que seja mantida a sua conservação, já que eles são importantes “contribuintes das bacias hidrográficas dos rios Macaé, São João e Rio das Ostras, respectivamente” (BRASIL, 2008a apud FERREIRA et al., 2014, p. 2).

De acordo com o plano de manejo desta UC (BRASIL, 2008a), o rio Purgatório tem sua nascente na área REBIO União e deságua no rio Macaé, haja vista que a Reserva contribui ainda para a formação do rio Dourado e do rio Iriry, sendo que aquele flui suas águas para o rio São João e este para o rio das Ostras (BRASIL, 2008a).

Diante disso, sabendo-se que as águas que são drenadas para tributários existentes no interior e no entorno da REBIO, que compõem a sub-bacia do córrego Purgatório, sendo este um contribuinte do rio Macaé a montante da captação de água para abastecimento público, pressupõe-se que há um risco expresso de que essas águas possam, a médio/longo prazos, vir a causar danos irremediáveis não só ao manancial, mas à saúde da população que o utiliza (FERREIRA et al., 2014).

A atividade de tratamento de madeira para ser utilizada como dormentes dos trilhos, desenvolvida pela RFFSA, foi desempenhada sem os devidos cuidados com o meio ambiente, o que gerou um passivo ambiental para a UC. Em 2001 a UC executou uma tarefa de retirada do creosoto armazenado nos tanques que permanecia mesmo após a RFFSA ter retirado seus pertences, essa ação compreendeu também a retirada dos tanques e a raspagem do solo na região de armazenamento (BRASIL, 2008a; SANIPLAN, 2000). Essas ações não foram satisfatórias do ponto de vista de remediação, uma vez que há ainda contaminantes orgânicos persistentes, visto que não houve o devido monitoramento da qualidade ambiental após a execução das tarefas (CAPUTO, 2006).

3 Características físico-químicas e toxicidade do creosoto

No século passado, com a intensa instalação de indústrias no litoral brasileiro, poluentes orgânicos derivados do petróleo e do coque foram largamente utilizados, como o creosoto, o qual pode ser oriundo de carvão vegetal ou mineral segundo Jankowsky (1986), o que altera consideravelmente a sua composição.

O passivo ambiental da REBIO União foi gerado por creosoto oriundo da extração do carvão (alcatrão de hulha), em cuja composição já foram detectados aproximadamente trezentos elementos químicos, entre eles os que representam maior volume são os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) (CAPUTO, 2006; JANKOWSKY, 1986; MORESCHI, 2013).

No final do século XVIII definia-se o creosoto “como um líquido oleoso de coloração amarelada, composto de uma mistura de fenóis destilados da madeira, com cheiro de fumaça e gosto de queimado, também chamado de óleo do alcatrão ou óleo da fumaça” (WEISS, 1916 apud JANKOWSKY, 1986, p. 7). Todavia, atualmente é conceituado como “um produto da destilação do alcatrão de carvão mineral obtido pela carbonização do carvão betuminoso à alta temperatura; com faixa de ebulição de no mínimo 125 °C, podendo variar de 200 °C a 325 °C destinado à preservação de madeiras” (NESTLER, 1974 apud JANKOWSKY, 1986, p. 7).

Em se tratando de toxicidade, Jankowsky (1986) aponta que os componentes de creosoto com ponto de ebulição inferiores possuem maior toxidez quando analisados isoladamente, contudo são os que evaporam da madeira mais rapidamente após o tratamento, enquanto que os componentes mais “pesados” são menos tóxicos, mais resistentes à volatilização e asseguram a permanência da toxidez do creosoto.

A obtenção de gás ou coque é feita através da carbonização do carvão, e a condensação dos gases resulta no alcatrão, cuja destilação fornecerá, entre outros produtos, o creosoto (JANKOWSKY, 1986; CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004) como ilustra a Figura 2.

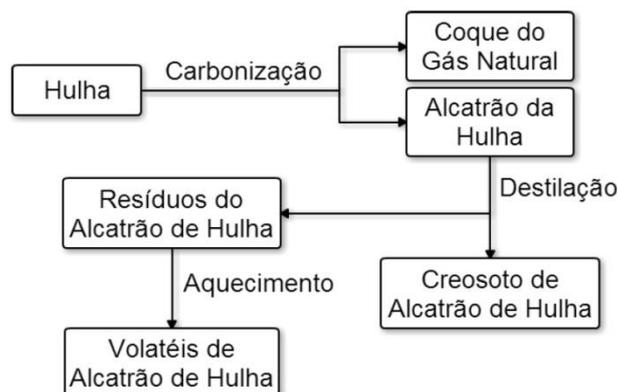


Figura 2: Processo de formação do creosoto

Fonte: Adaptado de CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004.

O creosoto derivado do carvão mineral é um produto extremamente eficiente na proteção da madeira contra a deterioração por agentes xilófagos e foi muito estudado e aprimorado no decorrer do século passado (JANKOWSKY, 1986; SANTANA, 2009).

O óleo de creosoto, derivado da destilação do coque, é formado por uma combinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos² (HPA) (JACQUES, 2007; NETTO, 2000) - e monocíclicos líquidos e sólidos (85%), compostos fenólicos (10%) e compostos orgânicos heterocíclicos contendo enxofre, nitrogênio ou oxigênio (5%) (DE PAULA et al., 2007), conforme a Figura 3.

De acordo com o Concise International Chemical Assessment Document (2004) e Jankowsky (1986), o creosoto é uma mistura de centenas, possivelmente, milhares de produtos químicos, mas apenas um número limitado deles está presente em quantidades superiores a 1%. Há seis classes principais de compostos no creosoto: hidrocarbonetos aromáticos, incluindo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e HPA alquilado; ácidos de alcatrão/fenólicos; bases de alcatrão/heterociclos nitrogenados; aminas aromáticas; enxofre contendo heterociclos; e oxigênio contendo heterociclos, incluindo dibenzofuranos.

O creosoto possui ação inseticida, fungicida, sendo quimicamente estável (BRASIL, 2008a; BRASIL, 2002; JANKOWSKY, 1986; DE PAULA et al., 2007). Alguns dos seus componentes são levemente solúveis em água e em uma diversidade de solventes orgânicos, uma vez que as propriedades físicas e químicas dos seus componentes individuais variam consideravelmente de acordo com Concise International Chemical Assessment Document (2004), apesar de Jankowsky (1986) afirmar que o creosoto é insolúvel em água.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou uma “Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira” na qual

2

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) - que “são compostos químicos constituídos unicamente de átomos de carbono e hidrogênio arranjados na forma de dois ou mais anéis aromáticos” (JACQUES, 2007).

o óleo creosoto possui alguns sinônimos, tais como Creosotum; Tar oil; Coal tar oil; Brick oil. Ele está incluído no grupo químico de mistura complexa, contendo principalmente hidrocarbonetos poliaromáticos (*polyaromatic hydrocarbons* - PAH), heterocíclicos e fenóis. Pertence à classe de inseticida e fungicida, estando inserido na classe I na classificação toxicológica, ou seja, extremamente tóxico. Seu uso é “exclusivo como preservativo de madeira para dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas” (BRASIL, 2002, p. 189).

As empresas só poderão comercializar o óleo creosoto com usinas cadastradas pelo IBAMA, utilizando exclusivamente o método de autoclavagem (sob pressão). O ar ambiente do local onde se trabalha com este óleo deve ser monitorado diariamente, pois o limite máximo de voláteis do alcatrão da hulha permitido no ar é de 0,2 miligramas por metro cúbico (mg/m^3) (BRASIL, 2002).

Os riscos para a saúde humana e para o ambiente irão variar consideravelmente, dependendo do tipo e do grau de exposição (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008).

A toxicidade do óleo de creosoto relatada em literatura varia entre $\text{LD}_{50}^3 = 433 \text{ mg}/\text{kg}$ a $\text{LD}_{50} = 2.800 \text{ mg}/\text{kg}$ de peso corporal para ratos (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VON BURG, 1992; IBAMA, 2015) com ingestão oral, cujos sinais de intoxicação foram dificuldade respiratória e prostração, sendo que pela via de exposição dermal a toxicidade relatada é de $\text{LD}_{50} = 7950 \text{ mg}/\text{kg}$ para coelhos e $\text{LD}_{50} = 8.000 \text{ mg}/\text{kg}$ para ratos, cujos sintomas de intoxicação para estes foi vermelhidão na área aplicada, lesões oculares e outras lesões dérmicas (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VON BURG, 1992). Segundo von Burg (1992), não há estudos sobre concentrações letais de creosoto mineral para humanos e para animais.

Anjos (2012) relata que a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC) reconhece mais de 100 HPA, ao passo que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) reconhece que apenas dezesseis são considerados prioritários para que haja o monitoramento ambiental desses poluentes orgânicos persistentes (POP), pois componentes deste grupo possuem a capacidade de reagir com o DNA, diretamente ou após sofrerem transformações metabólicas, podendo tornar-se potenciais carcinogênicos e mutagênicos constituindo hidrocarbonetos mais tóxicos. E de acordo com Zander (1980), Pereira Netto et al. (2000), Blumer (1976), Baird (1995), Finlayson-Pitts e Pitts Jr. (1997), Ding et al. (2005), Perera (1997) apud Lima (2006), essa capacidade de reação dos HPA com o DNA pode provocar câncer de vários órgãos como pulmão, bexiga e possivelmente mama. O grupo dos 16 HPA está representado na Figura 3.

³ LD_{50} = *Lethal dose*. Em português = DL 50: (Dose Letal 50%) ou dose letal média de uma substância expressa o grau de toxicidade aguda de substâncias químicas, indicando a quantidade de ingrediente ativo de uma substância tóxica necessária para matar 50% de animais testados. É representada por miligramas por quilograma (mg/kg) de peso do corpo do animal intoxicado (SAÚDE PARANÁ, 2016).

| Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito | Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito |
|------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------|-----------|----------------------------|
| Naftaleno | | tóxico | Acenaftileno | | mutagênico |
| Acenafteno | | mutagênico | Fluoreno | | mutagênico |
| Antraceno | | mutagênico | Fenantreno | | tóxico e mutagênico |
| Fluoranteno | | carcinogênico e mutagênico | Pireno | | carcinogênico e mutagênico |
| Criseno | | carcinogênico e mutagênico | Benzo (a) antraceno | | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (b) fluoranteno | | carcinogênico e mutagênico | Benzo (k) fluoranteno | | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (a) pireno | | carcinogênico e mutagênico | Dibenzo (a,h) antraceno | | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (g,h,i) perileno | | carcinogênico | Indeno (1,2,3-cd) pireno | | carcinogênico |

Figura 3: Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA prioritários da USEPA
 Fonte: SIMS et al., 1988 apud FRONZA, 2006

Chakradeo et al. (1993) apud Jacques (2007) afirmam que já foram relatados vários casos de câncer no pulmão, fígado, intestino, pâncreas e na pele, devido à formação de compostos epóxidos pelo metabolismo de HPA e posterior contato das pessoas com esses compostos que possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Baird (1995), Pereira Netto et al. (2000), Perera (1997) apud Lima (2006) destacam que os HPA não são agentes carcinogênicos diretos e que a formação das substâncias carcinogênicas depende de ativação metabólica no organismo. Alertam também que as vias metabólicas e a ação carcinogênica e mutagênica dos HPA ainda necessitam ser elucidadas.

A transformação química dos HPA no organismo ocorre da seguinte forma: inicialmente há “a formação de um anel epóxido sobre uma ligação (C=C) do HPA”, então “a reação com uma molécula de água gera dois grupos hidroxila sobre os carbonos adjacentes formando compostos poli-hidroxilados”; logo, ocorre “nova epoxidação na outra ligação dupla existente no anel que contém os grupos (-OH)”, produzindo, enfim, a espécie carcinogênica derivada do HPA. A molécula gerada por essas transformações “pode formar um cátion estável por adição de H⁺, capaz de juntar-se ao DNA, induzindo assim mutações e câncer” (BAIRD, 1995; PEREIRA NETTO et al., 2000; PERERA, 1997; LOPES e DE ANDRADE, 1995 apud LIMA,

2006, p. 27).

Para “os HPA que contêm a região de baía⁴, os derivados poli-hidroxilados podem reagir com a guanina do DNA formando um aduto e induzir a célula a erros de reparação que podem levar à posterior tumoração” (LOPES E DE ANDRADE, 1995; BAIRD, 1997 apud LIMA, 2006, p. 27).

Netto et al. (2004) afirmam que os HPA são compostos lipossolúveis na membrana celular e prontamente absorvidos em organismos humanos através de inalação, exposição oral e dérmica, com posterior acúmulo no tecido adiposo.

O contato da população com os componentes do creosoto pode ser através de manipulação, por meio de produtos que o contenham ou pelo contato com o ar contaminado, água, solo ou alimentos. A contaminação pode ocorrer por intermédio da inalação, ingestão e contato com a pele (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

Anjos (2012) expõe a classificação sobre carcinogenicidade dos HPA estabelecida pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC), pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme representado no Quadro 1.

| HPA | IARC(*) | US EPA(**) | ABNT(***) |
|-------------------------|---------|------------|-----------|
| Fluoreno | 3 | P | - |
| Fenantreno | 3 | P | - |
| Pireno | 3 | P | - |
| Fluoranteno | 3 | P | CP |
| Benzo(a)antraceno | 2A | P | CP |
| Criseno | 3 | P | CP |
| Benzo(b)fluoranteno | 2B | P | CP |
| Benzo(k)fluoranteno | 2B | P | - |
| Benzo(a)Pireno | 2A | P | CP |
| Indeno[1,2,3-c,d]pireno | 2B | P | CP |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 2A | P | CP |
| Benzo(g,h,i)perileno | 3 | P | - |

Quadro 1: Classificação de alguns HPA em relação a sua carcinogenicidade

Fonte: Adaptado de Anjos, 2012.

(*) Denominações utilizadas pela IARC: 2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais; 2B = Possível carcinogênico em humanos - limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos.

(**) Denominações utilizadas pela US EPA: P = HPA de controle prioritário.

(***) Denominações utilizadas pela ABNT: CP = Característica de periculosidade; - = Não mencionado.

De acordo com a US EPA (1984), os elementos químicos que compõem o creosoto são causadores de certos tipos de câncer não só em humanos mas também em animais. Resultados de pesquisas realizadas pela Concise International Chemical Assessment Document (2004) afirmam que compostos heterocíclicos oriundos do creosoto podem ser transportados até um pequeno grau de plantas e animais terrestres. Todavia ainda não há dados quantitativos acerca

⁴ Conforme Baird (1995) apud Lima (2006), a região de baía é detectada “por uma ramificação na sequência de átomos de carbono no sistema aromático, proporcionando um alto grau de reatividade bioquímica” aos mesmos.

da absorção desses compostos por animais de fazenda, entretanto os resultados de estudos de campo e de laboratório em que houve o monitoramento de um número de invertebrados aquáticos e peixes mostraram uma absorção significativa de HPA derivados de creosoto por esses animais, e, apesar de pouco examinado, os peixes parecem metabolizar HPA mais rapidamente do que invertebrados aquáticos, sendo possível que a transferência para a alimentação humana seja através de frutos do mar contaminados (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Nos estudos de Eisler (1987, p. 4), foram verificadas ainda “respostas carcinogênicas em esponjas, planárias, larvas de equinodermos, peixes, anfíbios e plantas”. Fronza (2006) afirma que já foram observados tumores em um número diversificado de seres vivos como em humanos, macacos, ratos, coelhos e aves pelo contato direto ou pela exposição a longo prazo a concentrações reduzidas de HPA.

Resultados da pesquisa da Concise International Chemical Assessment Document (2004) mostram também que HPA derivados de creosoto foram detectados em concentrações significativas em várias classes da fauna aquática, incluindo insetos, moluscos, crustáceos e peixes coletados em vários locais contaminados, tanto em água doce como em ambientes marinhos estuarinos. Na maioria dos casos, as concentrações foram mais elevadas em invertebrados (até várias centenas de mg/kg de peso seco).

Além das características estruturais dos produtos químicos, diversos fatores, tais como a biodisponibilidade, a adaptação microbiana, o fornecimento de oxigênio e a disponibilidade de nutrientes podem influenciar a sua degradação ou transformação *in situ* (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Segundo Fronza (2006) e Aprill et al. (1990), os hidrocarbonetos, quando entram em contato com o ambiente natural, ficam suscetíveis a processos de espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, adsorção, biodegradação, foto-oxidação e sedimentação, o que pode alterar seu processo de degradação, uma vez que compostos de baixo peso molecular podem ser mais facilmente degradados do que os de alto peso molecular, sendo estes mais resistentes à degradação microbiológica.

A biodegradabilidade dos componentes do creosoto é variável. Geralmente, a eficácia da degradação aeróbia é maior do que a de degradação anaeróbica. Em relação aos HPA, a degradabilidade parece estar inversamente relacionada ao número de anéis aromáticos. Alguns HPA são rapidamente removidos do ambiente ao passo que outros são recalcitrantes, ou seja, podem permanecer ativos durante muitos anos (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; SILVA, 2007, FRONZA, 2006; APRILL et al., 1990; VIANNA, 2008).

Aprill et al. (1990) realizaram um estudo comparativo do grupo não carcinogênico de HPA, que inclui naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno com o grupo de HPA cancerígeno e cocancerígeno, que inclui fluoranteno, pireno, o benzo (a) antraceno, criseno. No que diz respeito à degradação, comprovaram que o grupo não carcinogênico possui uma capacidade de degradação maior do que a do grupo carcinogênico de HPA, dado que compostos não carcinogênicos podem servir como fontes de carbono e energia para os micro-organismos do solo, enquanto o grupo carcinogênico comumente não pode servir de fontes de carbono e energia para aqueles micro-organismos.

Nos casos em que ocorre a biotransformação dos seus componentes originais, os intermediários formados a partir do creosoto podem ser mais persistentes, móveis ou tóxicos do que os seus compostos precursores. Apesar de a bioacumulação de componentes do creosoto ter sido relatada em peixes e invertebrados aquáticos, principalmente no tocante ao HPA, a ocorrência de bioacumulação é rara (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Vianna (2008), por outro lado, afirma que a bioacumulação é frequente.

Pelo fato de diferentes perfis de produtos químicos à base de creosoto serem encontrados em diferentes matrizes, sua análise torna-se complexa, sendo que os produtos mais voláteis são encontrados no ar, os mais solúveis em água, e aqueles com uma maior capacidade de sorção no sedimento/solo (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Os métodos de separação e determinação comumente usados têm sido a cromatografia em fase gasosa de alta resolução (*High Resolution Gas Chromatography* - HRGC) com um detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector* - FID) ou de detecção por espectrometria de massa (*Mass Spectroscopy* - MS) ou cromatografia líquida de alta eficiência de fase inversa (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC) com um detector de fluorescência (*Fluorescence detector* - FL) (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008; FRONZA, 2006).

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade) (CHIARADIA et al., 2008, p. 623).

4 Gestão e recuperação de áreas contaminadas por creosoto

A preocupação com a reparação dos impactos provocados pelo ser humano aos ecossistemas não é recente. A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados (CETESB, 2001). A utilização da recuperação de áreas contaminadas, de acordo com o projeto CETESB-GTZ (LOPES, 1999, p. 11), “deve ser entendida como o processo de aplicação de medidas corretivas necessárias para isolar, conter, minimizar ou eliminar a contaminação, visando à utilização dessa área para um determinado uso”, no caso da REBIO União, esse uso é para o desenvolvimento da biodiversidade daquele ecossistema.

Segundo Lopes (1999, p. 3), uma área contaminada pode ser definida como “uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural, podendo ser considerada como um tipo particular de área degradada, o que propicia a utilização da legislação federal existente nos casos de adoção de medidas de remediação de áreas contaminadas”.

Para recuperar uma área contaminada pode ser feita uma escolha entre dois tipos de medidas: as que se destinam à compatibilização ao uso atual ou futuro da área contaminada e medidas de remediação. As medidas de compatibilização ao uso atual ou futuro da área contaminada compreendem a definição de uma utilização (onde a contaminação continuará presente na área), que garante que não existirão vias de transporte de contaminantes ou receptores expostos à contaminação, o que pode implicar na não-necessidade de outras formas de intervenção na área. Esse tipo de ação pode ser tomado tendo como base a avaliação de risco e a consequente constatação de que a presença dos contaminantes e seu transporte ofereçam, aos bens a proteger, um risco considerado baixo. As medidas de remediação (“aplicação de remédios”) podem ser divididas basicamente em dois tipos: medidas de contenção ou isolamento da contaminação e medidas para o tratamento dos meios contaminados, visando à eliminação ou redução dos níveis de contaminação a níveis aceitáveis ou previamente definidos. Deve-se considerar que medidas de contenção e tratamento podem ser adotadas conjuntamente. Dessa forma, pode-se considerar que o termo

“recuperação” engloba os termos “remediação” (contenção e tratamento) e “compatibilização ao uso atual ou futuro da área” (LOPES, 1999, p. 12).

Diversos fatores influenciam a escolha de um método de remediação, como as características do meio contaminado, dos constituintes perigosos presentes nos resíduos contaminantes, os objetivos da remediação, a localização da área, tempo e recursos disponíveis e a obrigação de avaliar o potencial de contaminação (LOPES, 1999; APRILL et al., 1990).

Para identificar a extensão da contaminação, é necessário conhecer as técnicas de análise de solos contaminados por creosoto, considerando-se que “o solo é uma mistura de complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas formada pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos, que criam seções horizontais denominadas de camadas (LUCHESE et al., 2001; EMBRAPA, 2009 apud ANJOS, 2012). Tais camadas podem apresentar frações granulométricas distintas, tais como: areia, silte e argila. De acordo com Dantas (2009) apud Anjos (2012) e FRONZA (2012), essas frações podem afetar as propriedades do solo, tendo um efeito crucial no transporte e retenção de poluentes orgânicos.

Anjos (2002) afirma que, quando acontece um vazamento de combustível, através do solo os hidrocarbonetos aromáticos ficam retidos, sorvidos ou percolam, dependendo de três propriedades de migração destes na subsuperfície, que são a capacidade de retenção do solo, o volume de combustível vazado e a viscosidade desse fluido.

No caso da REBIO União, foi verificada a existência de duas falhas geológicas que atravessam a área da Reserva no sentido Sul-Norte, isto potencializa o risco de contaminação. “A 1ª falha possui uma extensão de 50,1 km, e a 2ª falha possui a extensão de 28,6 km”, alcançando “a confluência dos rios Macaé e São Pedro”, tendo, por conseguinte, maior significado hidrogeológico, o que pode permitir uma “dispersão mais rápida” do creosoto, sendo que a distância da área contaminada por este contaminante a uma das falhas geológicas é de aproximadamente 1.335,7 m e da segunda 2.092,8 m (CAPUTO, 2006, p. 9). O autor ressalta que essa contaminação tem o potencial de afetar aquíferos importantes, como o Aquífero São Tomé I, São Tomé II e Aquífero Alúvio-Lacustre do Rio Macaé.

Anjos (2012) alerta que esse tipo de contaminação possui o agravante de ser dificilmente detectado, pois só é evidenciado no ambiente através de suas propriedades organolépticas, o que somente ocorre quando grande quantidade do composto já tiver sido vazado para a subsuperfície, por conseguinte a maioria dos vazamentos só são detectados quando há uma investigação detalhada *in site* no local ou *off site* em laboratório.

A taxa de transporte vertical ou horizontal dos componentes do creosoto no solo depende de suas propriedades físico-químicas, das propriedades do solo, da presença de organismos de degradação ou de acumulação bem como das condições ambientais. Geralmente, quando derramado ou vazado, o creosoto é distribuído em todos os compartimentos ambientais como ar, água, sedimentos, solo e biota (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008). A modelagem em laboratório e ensaios de campo simulando derrames creosoto (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004) mostraram um elevado retardamento no transporte de compostos de alto peso molecular, juntamente com uma rápida migração descendente de compostos de baixo peso molecular, sendo que alguns dos compostos de creosoto libertados por produtos de madeira tratada em solo circundante podem persistir por décadas (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008; FRONZA, 2006).

Anjos (2012) relata que, em situação de vazamento, o poluente tende a descer por força da gravidade e por forças capilares, e que se o volume vazado for menor do que a capacidade de retenção do solo e a pluma de contaminação não tiver atingido o nível d'água, a massa de

contaminantes tenderá a ficar retida; mas se o volume do vazamento exceder a capacidade de retenção do solo, a contaminação poderá se alastrar até atingir o nível d'água.

A contaminação ocorre de forma que o excesso de creosoto pode ser liberado a partir dos materiais tratados durante a impregnação à alta pressão dos dormentes de madeira, e através da lixiviação dos resíduos derramados a partir desses locais de aplicação (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

Estudos da Concise International Chemical Assessment Document (2004) revelam que foram documentadas em diversos países elevadas concentrações de compostos derivados de creosoto em solos próximos a áreas abandonadas onde havia as instalações para o tratamento de madeira e locais de armazenamento, com concentrações máximas de vários milhares de mg/kg de peso seco para HPA totais e nos sedimentos as concentrações elevaram-se a cerca de 20.000 a 30.000 mg/kg de peso seco.

Uma série de estratégias de remediação foram desenvolvidas, principalmente para as águas subterrâneas e solos contaminados com creosoto (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004) “e entre os métodos utilizados para a remediação tem se priorizado o uso de tecnologias *in situ*, pois além de apresentarem custo reduzido, minimizam os riscos de uma possível contaminação secundária” (VIANNA, 2008, p. 2).

Entre as técnicas utilizadas na descontaminação de solos e de água, a biorremediação tem sido bastante aplicada (PIRES et al., 2005 apud VIANNA, 2008). Para definir a técnica biológica mais adequada para tratar um local, é necessário determinar “as características do poluente presente (natureza, concentração e biodisponibilidade) e a composição em termos de nutrientes e população microbiana presente no local” (VIANNA, 2008, p. 10).

De acordo com Silva (2007), pelo fato dos HPA serem hidrofóbicos, esta característica faz com que eles sejam “adsorvidos na matéria orgânica do solo por anos, tornando o solo um reservatório desses compostos” (ENNEL et al., 2004; GAO et al., 2006 apud SILVA, 2007, p. 2). Grande parte das técnicas de remediação reduziram significativamente determinadas substâncias, tendo êxito parcial na atenuação do potencial tóxico das matrizes tratadas (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

Empregar múltiplas técnicas de biorremediação estimula o processo de remediação, o que pode se tornar uma solução eficiente para a “remoção de contaminantes orgânicos persistentes do ambiente” (HUANG et al., 2005 apud VIANNA, 2008, p. 12).

Diante disso, serão explicitadas no Quadro 2 algumas tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos que podem ser utilizadas:

| Tecnologias | Tipo | Processo | Descrição | Contaminantes |
|-----------------------|------------------------|--------------------|---|----------------------------------|
| Biorremediação | <i>In situ</i> | Biológico | Altera as condições bioquímicas naturais do solo para acelerar a degradação por micro-organismos. | CHC E BTEX |
| Atenuação natural | <i>In situ</i> | Biológico | Monitoramento inteligente de parâmetros indicadores de atenuação natural para validar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas. | CHC, BTEX e HPA |
| Desorção térmica | <i>Ex situ</i> | Térmico | Materiais escavados são incinerados para extração de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis. | HPA, PCB e pesticidas |
| Lavagem do solo | <i>In situ/Ex situ</i> | Físico-químico | A lavagem do solo através de fluidos apropriados promove a extirpagem e a biodegradação. Os compostos químicos como surfactantes podem ser adicionados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes. | CHC E BTEX |
| Fitorremediação | <i>In situ</i> | Biológico | Plantas apropriadas são usadas para promover a extração/biodegradação de compostos orgânicos e metais do solo. | HPA, metais pesados e pesticidas |
| Bioventilação | <i>In situ</i> | Biológico | Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através da aeração da zona vadosa. | CHC E BTEX |
| <i>Air Sparging</i> | <i>In situ</i> | Físico | Remoção física de contaminantes voláteis e semivoláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada. | CHC, BTEX e HPA |
| Extração por solvente | <i>Ex situ</i> | Químico/ Físico | Remove a porção afetada do solo e lavagem do mesmo com solventes orgânicos para óleos ou petróleos. | CHC, BTEX e HPA |

Quadro 2: Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos

Fonte: Adaptado de SILVA, 2007

Nota: CHC: Compostos de hidrocarbonetos clorados; BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno; HPA: hidrocarboneto policíclico aromático; PCB: bifenilo policlorado

5 Considerações finais

Atendendo aos objetivos expostos na presente revisão, onde foram descritas as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por esse poluente, pode-se concluir que pela atividade de aplicação do creosoto em dormentes de madeira para promover a imunização destes contra o ataque de agentes xilófagos, no caso estudado desta Unidade de Conservação de Proteção Integral, houve despejo do poluente orgânico no meio natural, sem análise da sua toxicidade. Desta forma ocorreu a contaminação edáfica e hídrica com potencial de contaminação das fontes de abastecimento humano no interior da REBIO União, que é uma área que possui grande biodiversidade natural, com mananciais que contribuem para o abastecimento humano, o que representa essencial relevância ecológica para a manutenção da sadia qualidade de vida humana e ambiental.

Diante disso, é de grande relevância executar um estudo aprofundado sobre a contaminação por creosoto para determinar o tamanho do passivo ambiental presente na REBIO União. Os estudos realizados até o presente para investigação do passivo ambiental provocado pela contaminação por creosoto não foram detalhados o suficiente para produzir indicativos satisfatórios acerca da extensão da contaminação, da quantidade de creosoto ainda existente no interior da REBIO União, e dos níveis de creosoto porventura presentes na água e/ou no solo, uma vez que a atividade de tratamento de dormentes foi interrompida há 20 anos. Tendo em vista que as sub-bacias existentes na Reserva fluem para a bacia do rio Macaé e podem estar carreando esses poluentes, se tal contaminação for verificada, há riscos para a população que utiliza a água de abastecimento público que é captada a jusante dos corpos hídricos que perpassam esta UC. Pelo fato de os compostos químicos do creosoto exibirem carcinogenicidade não só para humanos mas também para animais, há adicionalmente um potencial de comprometimento à biodiversidade que a UC se propõe a conservar.

Referências

ANDRADE, J. A. et al.. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 35 - 3: 17 - 43, 2010.

ANJOS, R. B. dos. *Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis*: estudo de caso na cidade de Natal-RN. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

APRILL, W. et al. Assessing Detoxification and Degradation of Wood Preserving and Petroleum Wastes in Contaminated Soil. *International Solid Waste Association. Waste Management Research* 1990; 8; 45-65.

Áreas Contaminadas. Etapas do Gerenciamento. CETESB – Companhia Ambiental do estado de São Paulo. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/11-2/>>. Acesso em: maio 2016.

BERNETH, L.; FIRTH, I.; MCALLISTER, P. & RHODES, S. *Biotechnologies for*

remediation and pollution control in the mining industry. *Miner. Metall. Proc.*, 17:105-111, 2000.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Brasília, DF: Senado, 1988.

BRASIL. Decreto de 22 de abril de 1998. Cria a Reserva Biológica União, no Estado do Rio de Janeiro, e dá outras providências. Brasília, DF: Senado, 1998.

BRASIL. Lei nº 3.115, de 16 de março de 1957. Determina a transformação das empresas ferroviárias da União em sociedades por ações, autoriza a constituição da Rede Ferroviária S.A., e dá outras providências. Brasília, DF, 1957.

BRASIL. Lei nº 4.797 de 20 de outubro de 1965. Torna obrigatório, pelas empresas concessionárias de serviços públicos, o emprego de madeiras preservadas e dá outras providências. *Diário Oficial da União* - Seção 1 - 22/10/1965, Página 10825.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília - DF, 1981.

BRASIL. Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000. Institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF, 2000.

BRASIL. Plano de Manejo da Reserva Biológica União: Resumo Executivo. Rio de Janeiro: MMA/ICMBIO, 2008a.

BRASIL. Plano de Manejo da Reserva Biológica União: Encarte 4 – Planejamento. Rio de Janeiro: MMA/ICMBIO, 2008b.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nos 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nos 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória no 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. Brasília, DF, 2012.

BRASIL. Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira. Índice Monográfico 015. Óleo creosoto. ANVISA. Pág. 189. Seção 3. *Diário Oficial da União (DOU)* de 15 de Maio de 2002.

CAPUTO, V. *Relatório referente ao passivo ambiental na Reserva Biológica União*. Rio de Janeiro: UFRJ, 2006.

CHAKRADEO, P.P. et al. Effect of benzo(a)pireno and methyl(acetoxymethyl)nitrosamine on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture. *Cellular Biology International*, Amsterdam, v. 17, n. 7, p. 671-676, 1993.

CHIARADIA, M. C. et al. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. Revisão. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 3, p. 623-636, 2008.

CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT. Geneva: World Health Organization, v. 62, 2004. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm>>. Acesso em: 17 mar. 2017.

Conceitos básicos de Toxicologia. Secretaria de Saúde do Paraná. Paraná, 2016.

DANTAS, A. S. *Análise de sedimento de fundo: uma amostragem representativa do estuário Potengi/RN*, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DE PAULA, A. M. et al. Contaminação do solo com antraceno e creosoto e o crescimento vegetal e a colonização micorrízica pelo *Glomus etunicatum*. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:805-811, 2007.

EISLER, R. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85(1.11).

EMBRAPA MEIO AMBIENTE. Recuperação de Áreas Degradadas. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/unidade/index.php?id=229&func=unid>>. Acesso em: 23 fev. 2014.

ENELL, A. et al. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, 54(6), 707-14, 2004.

FERREIRA, M. I. P. et al. Relatório Técnico de visita à Reserva Biológica União para avaliação de passivo ambiental relacionado à contaminação com “Creosoto”. PPEA – IFFLUMINENSE. Macaé/RJ, 2014.

GAO, et al. Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, 65 (8), 1355-1361. 2006.

FREI BETTO. Folha de São Paulo, 24.12.1998. cad. 1, p. 3.

FRONZA, L. *Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS*. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Rio Grande, RS. p.126, 2006.

GIL, A. C. *Como elaborar projeto de pesquisa*. São Paulo: Atlas, 1991.

IAP - Instituto Ambiental do Paraná. Unidades de Conservação: Ações para valorizar a biodiversidade. Curitiba, 2005.

JANKOWSKY, I. P. Os creosotos na preservação de madeiras. ESALQ-USP, Departamento de Ciências Florestais. Piracicaba – SP, 1986. IPEF, n.34, p.5-14, dez.1986

JACQUES, R. J. S. et al. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Revisão Bibliográfica. *Ciência Rural. Santa Maria*, v. 37, n.4, p.1192-1201, jul–ago, 2007. (ISSN 0103-8478). Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/22261/000614626.pdf?sequence=1>

LOPES, A. G. et al. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB. Seção 1000 - Conceituação. Projeto CETESB – GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit). São Paulo, 1999.

LOPES, A. G. et al. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB. Seção 0010 - Apresentação. Projeto CETESB – GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit). São Paulo, 2001.

LUCHESE, E. B. et al. *Fundamentos da química do solo*. Livraria Freitas Bastos. Editora S.A. : Rio de Janeiro, 2001. 182p.

MORESCHI, J. C. *Biodegradação e preservação de madeira*. Volume II – Preservativos de madeira. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Universidade Federal do Paraná. 4ª edição. Paraná, abr. 2013.

NANO, G. et al. Combined slurry and solid phase bioremediations of diesel contaminated soil. *J. Hazard. Mater.*, B100:79-94, 2003.

NESTLER, F. H. M. - The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis. Madison, Forest Products Laboratory, 1974, 31.p.

NETTO, A. D. P. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, São Paulo, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.

PIRES, F. R.; et al., 2005. Inferências sobre atividade rizosférica de espécies com potencial para a fitorremediação do herbicida tebuthiuron. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:627-634.

SÁNCHEZ, L. H. A desativação de empreendimentos industriais e a gestão do passivo ambiental. Escola Politécnica da USP. Cetesb – Ciclo de Cursos de Educação Ambiental. Gestão Ambiental no estado de São Paulo: Políticas, Planejamento e Gerenciamento. Gestão Ambiental do Solo. São Paulo, 2006.

SANIPLAN Engenharia e Administração de Resíduos. Destinação final de resíduos contaminados com creosoto: Avaliação de passivo ambiental. Relatório final de atividades, Rio de Janeiro, 2000.

SANTANA, L. F. et al. Investigação de contaminação por HPA em antiga área de preservação de madeira na bacia hidrográfica do rio Taquari (RS). 49º CBQ – Congresso Brasileiro de Química. A Química e a Sustentabilidade. Porto Alegre/RS, 04 a 08 out. 2009.

SILVA, E. L. da; MENEZES, E. M. Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação. – 4. Ed. Ver. Atual. – Florianópolis: UFSC, 2005.

SILVA, P. T. de S. E. *Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. 199p. Tese (Doutorado) –Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química Fundamental. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife/PE, 2007.

SIMS, R. C. et al. Waste/soil treatability studies for four complex industrial wastes: methodologies and results. USEPA, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, V. 1, p. 154. 1988.

VIANNA, F. V. *Acumulação de HPA pela Spartina alterniflora cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica*. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica). Universidade Federal do Rio Grande. Programa de pós-graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica. Rio Grande/RS, agosto de 2008.

VON BURG, R.; STOUT, T. Toxicology Update. *Journal of Applied Toxicology*, v. 12 (2). p 153-156, abr.1992.

WEISS, H.F. *The preservation of structural timber*. New York, McGraw-Hill, 1916. 361p.

3 ARTIGO CIENTÍFICO 2⁵

PASSIVO AMBIENTAL HERDADO PELA RESERVA BIOLÓGICA UNIÃO – RJ/BRASIL

RESUMO

Existe um passivo ambiental em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral situada na Região Hidrográfica VIII do estado do Rio de Janeiro, a Reserva Biológica União (REBIO União). O passivo decorre de contaminação ambiental por compostos poliaromáticos presentes no creosoto, processado na área para tratamento de dormentes de madeira antes da criação da Unidade. No creosoto destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem. Objetivou-se com este estudo verificar acerca da ocorrência de contaminação cruzada solo-água, que potencialmente poderia atingir o principal manancial da região: o rio Macaé. As análises dos componentes químicos do creosoto foram realizadas por meio de cromatografia gasosa, acoplada a um espectrometria de massas para determinar a concentração de compostos orgânicos semivoláteis preparados a partir amostras do solo para HPA. Confirmou-se a contaminação do solo na REBIO, mas a n-nitroso-difenil-amina foi o único composto aromático encontrado na água, à jusante dos pontos de coleta de solo e à montante da captação para abastecimento humano.

Palavras-chave: degradação, sistema edáfico, poluentes orgânicos, HPA, patrimônio natural

5. Artigo em fase de formatação a ser submetido para a Revista Brasileira de Ciências Ambientais.

ABSTRACT

There is an environmental liability due to the contamination by creosote applied in in past decades for the treatment of wooden railway sleepers inside an area which now blongs to the territory of an Integrated Protection Conservation Unit located in the VIIIth Hydrographic Region of the State of Rio de Janeiro, the União Biological Reserve (REBIO União) Creosote is an organic pollutant of great environmental concern, in which the polycyclic aromatic hydrocarbons (HPA) stand out for their associations with increased incidence of various types of cancer in man.. The objective of this study was to verify if there is soil-water cross-contamination reaching water sources that are used for human supply. Creosote's chemical components analysis was performed by gas chromatography coupled to mass spectrometry to determine the concentration of semivolatile organic compounds isolated from soil samples for HPA.

Key words: degradation, edaphic system, organic pollutants, PAH, natural patrimony

1 INTRODUÇÃO

A instituição de áreas protegidas com função de conservação da biodiversidade integra uma estratégia mundialmente aplicada para garantir a manutenção de territórios que funcionam como fontes de recursos naturais para os processos necessários à manutenção dos sistemas socioambientais o que constitui relevante ferramenta para a conservação de biomas, ecossistemas e espécies de fauna e flora. A delimitação dos seus limites e regulamentação do uso e ocupação do território segundo as características socioambientais locais e os objetivos de manejo e gestão definidos conforme o nível de proteção desejado para cada área são de extrema importância para garantir a efetiva proteção ambiental (MEDEIROS, 2006; MILANO, 2001; RODRIGUES, 2005 *apud* PELLIZZARO *et al.*, 2015, p.21;). Diante disso, a União Internacional para a Conservação da Natureza - (IUCN International Union for Conservation of Nature) propôs “diretrizes internacionalmente reconhecidas para implementação, manejo e gestão de áreas naturais protegidas.” (PELLIZZARO *et al.*, 2015, p. 22) e um sistema internacional composto por sete categorias de manejo: Ia - Reserva Natural Estrita (Strict Nature Reserve); Ib - Área Silvestre (Wilderness Area); II - Parque Nacional (National Park); III - Monumento Natural (Natural Monument); IV - Santuário de Vida Silvestre (Habitat Species Management Area); V - Paisagem Terrestre / Marinha Protegida (Protected Landscape / Seascape); e VI - Área Protegida com Recursos Manejados (Managed Resource Protected Area) (IUCN, 2008). No Brasil, as categorias de manejo estabelecidas pela IUCN foram revisitadas no SNUC em virtude da grande diversidade de situações presentes na realidade brasileira e organizadas em dois grandes grupos de Unidades de Conservação (UC): as de Uso Sustentável (UC-US) e as de Proteção Integral (UC-PI). As UC-US associam a conservação da natureza à utilização controlada dos recursos naturais e são subdivididas em 7 categorias: Área de Proteção Ambiental, Área de Relevante Interesse Ecológico, Floresta Nacional, Reserva Extrativista, Reserva de Fauna, Reserva de Desenvolvimento Sustentável e Reserva Particular do Patrimônio Natural. As UC-PI visam preservar a natureza em áreas com pouca ou nenhuma ação humana, onde não se permite a utilização direta de recursos naturais e são subdivididas

em 5 categorias: Estação Ecológica, Reserva Biológica, Parque Nacional, Monumento Natural e Refúgio da Vida Silvestre (BRASIL, 2000; MMA, 2008, p. 9).

Localizada entre Casimiro de Abreu, Macaé e Rio das Ostras, na Região Hidrográfica VIII do estado do Rio de Janeiro (RH-VIII), a Reserva Biológica União (REBIO União) possui um passivo ambiental que conflita com os objetivos de criação da UC-PI, oriundo de mais de meio século de operação de uma unidade industrial, com instalações descomissionadas há cerca de vinte ainda situadas no interior do território da UC (VIANNA *et al.*, 2016). A atividade industrial foi paralisada em 1996, e em 1998 foi criada a REBIO União. A UC herdou um passivo ambiental caracterizado pela contaminação do solo e da água. Apesar de ações para remediação realizadas pelos órgãos competentes do SISNAMA na área descomissionada, novos afloramentos de creosoto no solo da UC foram verificados (FERREIRA *et al.*, 2014), implicando em riscos potenciais não só à saúde da população humana residente em seu entorno, mas também dos munícipes de Macaé e Rio das Ostras que recebem sua água de pontos de captação situados à jusante da contaminação.

Em todo o mundo existem passivos ambientais associados à contaminação química de territórios protegidos que podem vir a inviabilizar os objetivos de manejo associados a sua criação. Estudos intensivos das características dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) foram iniciados após a descoberta de muitas áreas por eles contaminadas devido à ausência ou à aplicação inadequada de instrumentos de comando e controle. Este é o caso dos compostos oriundos do creosoto classificados como tóxicos, cancerígenos e mutagênicos. A contaminação da água e do solo por esses poluentes devido a vazamentos, a derrames, a acidentes durante o transporte, e ao armazenamento é um problema de difícil solução (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; CORSEUIL, 1997; SILVA, 2007).

Estes poluentes orgânicos oriundos do alcatrão de hulha, são encontrados nos Estados Unidos e na Europa desde os anos 1800, o que caracteriza contaminação, porque desde então havia a produção e não se cuidava para que não acontecesse a contaminação (SILVA, 2007).

A França sofre, desde 1800, aproximadamente, com contaminação oriunda de subprodutos de alcatrão de hulha na produção de gás ou coque, a qual permanece até os

dias atuais na maioria das regiões da França, pois estes subprodutos, mais especificamente os hidrocarbonetos poliaromáticos, são recalcitrantes (SILVA, 2007).

“Em relação às indústrias que mais contribuem para a emissão de HPA no meio ambiente são as usinas de gás, as de produção coque, de processo preservação de madeira, produção de asfalto e de produção de combustível” (SILVA, 2007).

O creosoto é um poluente composto por misturas complexas em maior parte de HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de outros compostos com concentrações bem reduzidas, sendo derivado da destilação do alcatrão da hulha. (FRONZA, 2006; MORESCHI, 2013; NETTO, 2000; SANIPLAN, 2000). Os HPA merecem destaque porque, além de serem tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, tendem a ser fortemente adsorvidos na matéria orgânica do solo, ficam retidos nas camadas superiores por muitos anos e parcialmente imobilizados devido as suas características recalcitrante e hidrofóbica, (BONILLA et al., 2009; CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; NETTO, 2000; SILVA, 2007; VIANNA, 2016). A presença destes compostos na natureza implica em grande preocupação ambiental, por estarem associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem e por causa disto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) recomenda o monitoramento ambiental de dezesseis HPA: **acenaftileno; acenafteno; antraceno; benzo(a)antraceno; benzo(a)pireno; benzo(b)fluoranteno; benzo[g,h,i]perileno; benzo(k)fluoranteno; criseno; dibenzo[a,h]antraceno; fluoranteno; fluoreno; indeno[1,2,3-cd]pireno; naftaleno; fenantreno; pireno**. Monitorar a concentração destes hidrocarbonetos no ambiente é considerado prioritário, uma vez que eles possuem a capacidade de reagir com o DNA, diretamente ou após sofrerem transformações metabólicas, podendo tornar-se potenciais carcinogênicos e mutagênicos (ANJOS, 2012; LIMA, 2006; NETTO, 2000), sendo portanto objeto de estudo do presente artigo.

Neste trabalho foi investigada a presença de HPA oriundo de creosoto na REBIO União, sua persistência no solo e sua possível presença na água, a partir de amostras de solo de sedimentos provenientes de três locais contaminados por hidrocarbonetos e amostra de água proveniente de um local com suspeita de contaminação com potencial para afetar negativamente a qualidade da água na microbacia do córrego Purgatório, tributário do rio Macaé, justificando a relevância deste trabalho.

A obtenção dos dados primários se deu por meio de coleta de amostras de solo e água, na área do entorno do antigo pátio ferroviário da unidade de creosoto descomissionada. Foram realizadas 4 campanhas, entre setembro de 2016 e maio de 2017, em períodos secos (setembro e maio) e chuvosos (outubro e fevereiro). O material coletado foi posteriormente analisado por cromatografia em fase gasosa associada à espectrometria de massa (GC/MS), conforme o método 8270D - Compostos Orgânicos Semivoláteis.

2 MATERIAIS E MÉTODO

Primeiramente foi realizada uma investigação preliminar, de acordo com a CONAMA nº 420/2009, onde foi executada “uma avaliação inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitem suspeitar da existência da contaminação na área” (CONAMA, 2009). Nessa etapa o creosoto foi identificado através das características organolépticas e visuais, mas já se sabia da sua presença devido à atividade executada naquela área encerrada há, aproximadamente, 20 anos atrás, que consta de artigos publicados acerca daquela contaminação, como o próprio Plano de Manejo da Reserva, relatórios técnicos (CAPUTO, 2006; BRASIL, 2008; FERREIRA, 2014). Para ratificar oficialmente a presença do creosoto, foi realizada a investigação confirmatória, que “é a etapa do processo de identificação de áreas contaminadas, cujo objetivo principal é confirmar ou não a presença de substâncias de origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo ou nas águas subterrâneas, em concentrações acima dos valores de investigação” (CONAMA, 2009). Posteriormente, foram realizadas 4 campanhas na área de estudo, entre setembro de 2016 e maio de 2017. Em cada uma delas, três amostras de solo e uma de água foram coletadas no entorno do pátio ferroviário, onde havia a atividade de aplicação do creosoto nos dormentes de madeira e de onde ele vazava e escorria por um canal, cujo destino final é o rio Purgatório, tributário do rio Macaé. As amostras foram enviadas para o laboratório especializado TESALAB, que realizou a análise laboratorial, utilizando o método 8270D da agência de proteção ambiental

americana (Método EPA para Compostos Orgânicos Semivoláteis 8270D), que emprega cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) (US-EPA, 1998).

Os pontos selecionados para coleta (Figura 1) compõem o trajeto de migração do óleo desde o local onde, supostamente, originou o vazamento no solo até alcançar o rio Purgatório, sendo o ponto 1 o mais alto e mais próximo ao pátio ferroviário, local de aplicação do creosoto nos dormentes e mais próximo também dos tanques de armazenamento. O ponto 2 é um ponto intermediário no trajeto por onde o creosoto vertia em direção ao córrego e o ponto 3, é o mais baixo e o mais próximo ao córrego.

O laboratório particular TESALAB se disponibilizou a realizar as análises do material coletado, para tal eles fizeram as coletas das amostras, utilizaram vidraria específica para coletar, armazenar e transportar o solo e a água coletados.

As amostras para determinação de compostos orgânicos semi-voláteis no solo foram coletadas com uma pá estreita, de aço carbono, em volumes iguais e colocadas em frascos com volume definido para coleta de solo, em que as amostras foram coletadas numa profundidade de até 30cm de solo. Então as mesmas foram etiquetadas, a ficha de preenchida e enviadas ao laboratório para análise.

A coleta das amostras de água superficial ocorreu entre 0 e 30 centímetros da lâmina d'água e foi utilizado: o copo coletor de plástico com braço em que as amostras foram coletadas em volumes iguais e colocadas em frascos com volume definido para coleta de água.

Todas as amostras foram condicionadas em caixas térmicas de isopor. Foi efetuado o registro de todas as informações de campo, com o preenchimento de uma ficha de coleta por amostra.

Não há amostra testemunha nem arquivos vivos ou mortos do creosoto, nem na REBIO União, nem nos registros da RFFSA, nem na Companhia Siderúrgica Nacional, a CSN. Foram realizados contatos com as referidas instituições, as quais declararam não possuir nenhum registro do creosoto.

Figura 1. Mapa de localização dos pontos de coleta georreferenciados.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na etapa de investigação preliminar, foi observada no solo uma cor escura e brilhosa, além do forte odor do óleo creosoto, caracterizando a contaminação pelas características organolépticas nos pontos de amostragem onde o solo foi superficialmente escavado para a realização da coleta. A camada de óleo também foi observada na lâmina d'água do córrego afluente do rio Purgatório na coleta da amostra de água realizada na primeira campanha.

Entre os diversos componentes associados ao creosoto que foram identificados no solo, o presente estudo focou nos 16 HPA cujo monitoramento é recomendado pela US EPA (SILVA, 2007), destacando entre estes os 10 HPA citados na Resolução CONAMA nº 420/2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, que rege o território brasileiro.

De acordo com Silva (2007) os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos podem ser classificados em três grupos com relação ao seu peso molecular (Quadro 1), o que interfere diretamente no seu comportamento no meio natural e também no organismo de animais humanos e não humanos.

Quadro 1. Classificação de HPA quanto ao seu peso molecular e quanto à toxicidade segundo a US EPA.

| Baixo peso molecular (152-178g/mol ⁻¹) com 2 a 3 anéis | | Peso molecular intermediário (202g/mol ⁻¹) com 4 anéis | Alto peso molecular (228-278g/mol ⁻¹) com 4 a 6 anéis | |
|---|--|--|--|--|
| Naftaleno C ₁₀ H ₈ Tóxico | Fluoreno C ₁₃ H ₁₀ Mutagênico | Fluoranteno C ₁₆ H ₁₀ Carcinogênico e mutagênico | Benzo (a) antraceno C ₁₈ H ₁₂ Carcinogênico e mutagênico | Criseno C ₁₈ H ₁₂ Carcinogênico e mutagênico |
| Acenafteno C ₁₂ H ₁₀ Mutagênico | Antraceno C ₁₄ H ₁₀ Mutagênico | Pireno C ₁₆ H ₁₀ Carcinogênico e mutagênico | Benzo (k) fluoranteno C ₂₀ H ₁₂ Carcinogênico e mutagênico | Benzo(b)fluoranteno C ₂₀ H ₁₂ Carcinogênico e mutagênico |
| Acenaftileno C ₁₂ H ₈ Mutagênico | Fenantreno C ₁₄ H ₁₀ Tóxico e mutagênico | | Dibenzo(a,h)antraceno C ₂₂ H ₁₄ Carcinogênico e mutagênico | Benzo(a)pireno C ₂₀ H ₁₂ Carcinogênico e mutagênico |
| | | | Benzo(g,h,i) perileno C ₂₂ H ₁₂ Carcinogênico | Indeno [1,2,3-cd] pireno C ₂₂ H ₁₂ Carcinogênico |

Fonte: adaptado de ATSDR, 1995; ANJOS, 2012; FRONZA, 2006; POLAKIEWICZ, 2008; SILVA, 2007.

Os resultados obtidos nas análises de solo indicam a presença de contaminantes, com concentrações em período chuvoso que variam desde 2,6 mg/kg do dibenzo (a,h) antraceno (valor acima do permitido de acordo com a Resolução CONAMA nº 420/2009, que estabelece 0,08 mg/kg como limite de prevenção e 1,3 mg/kg para valor de investigação para uso industrial), até um valor elevado de fluoranteno (162570 mg/kg). O fluoranteno não consta da resolução supracitada, contudo é considerado carcinogênico e mutagênico pela USEPA, e possui uma porcentagem aproximada de até 8% na composição do creosoto (APRILL, 1990; IBAMA, 2015, SILVA, 2007).

Os HPA analisados neste trabalho foram divididos em três grupos principais, conforme exposto no quadro 2: (i) os que são apenas carcinogênicos (benzo (g,h,i) perileno e o indeno [1,2,3-cd] pireno); (ii) os carcinogênicos e mutagênicos (fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pireno e dibenzo (a,h) antraceno); e (iii) não carcinogênicos, estes estão subdivididos em mutagênicos (acenafteno, antraceno, acenaftileno e fluoreno), tóxico e mutagênico (fenantreno), e tóxico (naftaleno, não detectado em nenhuma das amostras, apesar de compor aproximadamente 20% do creosoto).

Quadro 2: Divisão de HPA em grupos carcinogênicos, carcinogênicos e mutagênicos e não carcinogênicos

| Carcinogênicos | Carcinogênicos e mutagênicos | Não carcinogênicos |
|---|---|--|
| benzo (g,h,i) perileno e indeno [1,2,3-cd] pireno | fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pireno e dibenzo (a,h) antraceno | Mutagênicos: acenafteno, antraceno, acenaftileno e fluoreno; tóxico e mutagênico: fenantreno tóxico: naftaleno |

Os resultados das análises de HPA no solo e na água obtidos nas campanhas realizadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das análises de laboratório.

| Componente | % no creosoto | Período seco (mg/kg ⁻¹) - setembro | | | Período chuvoso (mg/kg ⁻¹) Out/fevereiro | | |
|---------------------------------------|---------------|--|---------|---------|--|---------|---------|
| | | Ponto 1 | Ponto 2 | Ponto 3 | Ponto 1 | Ponto 2 | Ponto 3 |
| Fluoranteno ² | <8,0 | 3251 | 483 | 337 | 631 | 162570 | - |
| Acenafteno ¹ | <10,0 | 1751 | 378 | 15 | | 16647- | - |
| Fenantreno ¹ | <15,0 | 2947 | 1002 | 20 | 365 | 2324 | - |
| Pireno ² | <5,0 | 1739 | 264 | 617 | 734 | 1987 | - |
| Fluoreno ¹ | <5,5 | 1393 | 367 | 50 | 462 | 1595 | - |
| Antraceno ¹ | <4,0 | 422 | 1108 | | 603 | 386 | - |
| Benzo(a) antraceno ³ | <1,5 | 360 | 92 | 275 | - | - | - |
| Criseno ³ | <1,5 | 500 | 79 | 296 | 2,5 | 85 | - |
| Benzo (b) fluoranteno ³ | <1,0 | 117 | 21 | 147 | 76 | 268 | - |
| Benzo (k) fluoranteno ³ | <1,0 | 135 | - | 144 | - | 47- | - |
| Benzo (a) pireno | <0,5 | 56 | - | 63 | - | 151 | - |
| Benzo (g,h,i) perileno ³ | <0,5 | - | - | 21 | - | 16 | - |
| Dibenzo (a,h) antraceno ³ | <0,5 | 5,9 | - | 14 | 2,6 | 6,7 | - |
| Indeno [1,2,3-cd] pireno ³ | <0,5 | - | - | - | - | - | - |
| Naftaleno ¹ | <20,0 | - | - | - | - | - | - |

Legenda: 1 – baixo peso molecular/ maior solubilidade; 2 – peso molecular intermediário; 3 – alto peso molecular/ menor solubilidade.

Fonte: adaptado de IBAMA, 2015 e ANJOS, 2012.

Considerando os compostos carcinogênicos e mutagênicos, o fluoranteno e o pireno possuem 4 anéis aromáticos e peso molecular intermediário. Compõem aproximadamente 8% e 5% do creosoto, respectivamente (IBAMA, 2015). No período seco, o fluoranteno apresentou concentração de 3251 mg/kg no ponto 1, 483 mg/kg, no ponto 2 e 337 mg/kg no ponto 3. O pireno também exibiu alta concentração no ponto 1 (1739 mg/kg), com queda no ponto 2 (264 mg/kg), mas diferentemente do fluoranteno houve um aumento no ponto 3 (617 mg/kg). Já no período chuvoso, o fluoranteno apresentou concentração de 631 mg/kg no ponto 1, 162570 mg/kg no ponto 2, e não foi detectado no ponto 3. No mesmo período, a concentração de pireno no ponto 1 foi de 734 mg/kg no ponto 1, com elevação para 1987 mg/kg no ponto 2 e também não foi detectado no ponto 3.

O benzo (a) antraceno e o criseno também são compostos carcinogênicos e mutagênicos, de 4 anéis, mas de alto peso molecular, e compõem aproximadamente 1,5% do creosoto (IBAMA, 2015). No período seco foram detectados 360 mg/kg de benzo (a) antraceno no ponto 1, 92mg/kg ponto 2 e 275 mg/kg no ponto 3. Seu valor de prevenção na CONAMA 420/2009 é de 0,025 mg/kg e valor de investigação para uso industrial de 65 mg/kg, ou seja, os valores de concentração encontrados no solo da REBIO estão maiores do que os valores orientadores da resolução. Quanto ao criseno, foram encontrados 500 mg/kg no ponto 1, 79 mg/kg no ponto 2 e 296 mg/kg no ponto 3, no mesmo período, bastante superiores ao valor de prevenção da resolução, que é de 8,1 mg/kg. Porém, no período chuvoso, apesar do valor elevado ainda encontrado no ponto 2 (85 mg/kg), os resultados revelaram valores menores do que os apontados na resolução no ponto de coleta 1 (2,5 mg/kg), e ausência no ponto 3.

O benzo (b) fluoranteno e o benzo (k) fluoranteno são compostos de 5 anéis aromáticos e de alto peso molecular e compõem aproximadamente 1,0% do creosoto. Apesar de serem ambos carcinogênicos e mutagênicos, apenas o segundo é citado na Resolução CONAMA 420/2009, com limite de prevenção de 0,38 mg/kg. No período seco, o benzo (b) fluoranteno foi detectado no ponto 1, com concentração de 117mg/kg, no ponto 2 com 21 mg/kg e no ponto 3, com concentração de 147 mg/kg e o benzo (k) fluoranteno nos pontos 1 e 3, em concentrações de 135 mg/kg e 144 mg/kg, respectivamente. No período chuvoso, a presença do benzo (b) fluoranteno foi detectada com 76mg/kg no ponto 1 e 278mg/kg no ponto 2. O benzo (k) fluoranteno foi detectado, no ponto 2 com concentração de 47 mg/kg, superior portanto aos valores de prevenção da resolução.

O benzo (a) pireno e o dibenzo (a,h) antraceno também são classificados como compostos carcinogênicos e mutagênicos de 5 anéis e de alto peso molecular, porém compõem aproximadamente 0,5% do creosoto (IBAMA, 2015). No período seco, foram encontrados 56

mg/kg e 63 mg/kg de benzo(a) pireno nos pontos 1 e 3, respectivamente. No mesmo período, foram encontrados 5,9 mg/kg no ponto 1 e 14 mg/kg no ponto 3 de dibenzo (a,h) antraceno. Já no período chuvoso, enquanto o benzo (a) pireno foi detectado em maior concentração no ponto 2, com valor de 151 mg/kg, neste mesmo ponto, o dibenzo (a,h) antraceno foi evidenciado com concentrações baixíssimas, sendo, contudo, encontrado nos pontos 1 e 2, com concentrações de 2,6 mg/kg e 6,7 mg/kg, respectivamente. Uma vez que os valores de prevenção e os limites para uso industrial estabelecidos para tais compostos na Resolução CONAMA 420/2009 foram ultrapassados para todos os pontos de coleta nos quais os hidrocarbonetos foram encontrados, em ambos os períodos.

O benzo (g,h,i) perileno é um composto carcinogênico de 6 anéis, com elevado peso molecular e também compõe aproximadamente 0,5% do creosoto. No período seco, o hidrocarboneto foi detectado com maior concentração no ponto 3, com 21 mg/kg, e no período chuvoso, com concentração de 16 mg/kg, no ponto 2. Ambos os valores estão acima do valor de prevenção da CONAMA 420/2009, que é 0,57 mg/kg. A resolução não apresenta valor orientador de investigação para este componente (CONAMA, 2009).

Entre os compostos do grupo carcinogênico, considerados não mutagênicos pela US-EPA, o indeno [1,2,3-cd] pireno foi detectado com valores irrelevantes e compõe aproximadamente 0,5% do creosoto (IBAMA, 2015).

No grupo não carcinogênico, contendo dois anéis aromáticos, o acenafteno apresentou uma concentração decrescente em direção ao córrego, sendo elevada no ponto 1 (1751 mg/kg) e menor no ponto 3 (15mg/kg), no período seco. No período chuvoso o hidrocarboneto foi detectado no ponto 2 com uma concentração altíssima de 16647 mg/kg. Apesar de compor aproximadamente 10% do creosoto (IBAMA, 2015) e ser um dos HPA cujo monitoramento é recomendado pela US EPA, ele não é mencionado na Resolução CONAMA 420/2009. Com relação ao 2-Metilnaftaleno, as maiores concentrações foram observadas no ponto 2 (300 mg/kg), tanto em período seco como em período chuvoso (559 mg/kg).

O antraceno, o fluoreno são compostos mutagênicos, de 3 anéis aromáticos e baixo peso molecular, compondo aproximadamente 4% e 5,5% do creosoto, respectivamente (IBAMA, 2015). O valor de prevenção do antraceno na CONAMA 420/2009 é de 0,039 mg/kg e no período seco este foi detectado no solo com concentração de 1108 mg/kg no ponto 1, 422 mg/kg no ponto 2 e de 250 mg/kg no ponto 3. O fluoreno foi encontrado nos três pontos, com concentrações de 1393 mg/kg, 367 mg/kg e 50 mg/kg, respectivamente. Já no período chuvoso, o antraceno foi detectado com concentração de 603 mg/kg no ponto 1 e 386 mg/kg no ponto 2,

enquanto o fluoreno foi detectado com concentração de 462 mg/kg no ponto 1 e 1595 mg/kg no ponto 2.

Também com 3 anéis aromáticos, o fenantreno tem baixo peso molecular, mas é tóxico e mutagênico e à semelhança do acenafteno exibiu valores decrescentes em direção ao ponto de topografia mais baixa (2947 mg/kg no ponto 1, 1002 mg/kg no ponto 2 e 20 mg/kg no ponto 3), no período seco. Contudo, no período úmido, possuiu comportamento inverso, com uma concentração mais alta no ponto 2 (2324 mg/kg), intermediária no ponto 1 (365 mg/kg) e ausência no ponto 3. Ele possui um valor de prevenção de 3,3 mg/kg e de 95 mg/kg para uso industrial. Evidenciam-se assim valores encontrados no solo muito acima dos valores limites recomendados.

Apesar de conter também 3 anéis aromáticos e baixo peso molecular, o acenaftileno é um composto mutagênico não considerado carcinogênico (APRILL, 1990) e não consta nem da Resolução CONAMA nº420/2009, nem do registro do IBAMA referente ao creosoto (IBAMA, 2015). Assim, não será discutido neste trabalho.

Ao observar os locais de coleta, pudemos perceber que o ponto 3 e o ponto 1 são locais mais úmidos, até mesmo no período seco e o ponto 2 é o ponto mais seco dos 3, com base nisso e nas características destes compostos (tabela 2) é possível analisar o comportamento dos HPAs.

Os resultados das análises comprovaram a presença dos HPAs estudados na maioria das amostras, sendo que o ponto 1 alcançou as mais altas concentrações no período seco e o ponto 2 apresentou nível expressivamente maior de contaminação por HPAs no período chuvoso. O ponto 3 apresentou as mais baixas concentrações no período seco, entretanto no período chuvoso nada foi detectado neste local.

Tabela 2. Demonstra pontos de ebulição (ATSDR, 1995), valores orientadores de contaminação de solo (mg/kg^{-1}) (CONAMA, 2009) e porcentagem do componentes do creosoto (IBAMA, 2015).

| Componente | Ponto de Ebulição | Valores orientadores de contaminação de solo (mg/kg^{-1}) | | | % no creosoto |
|---------------------------------|-------------------|--|--------------|----------------|---------------|
| | | Valor de prevenção | Uso Agrícola | Uso Industrial | |
| Fluoranteno ² | -375° C | - | - | - | <8,0 |
| Acenafteno ¹ | 96.2° C | - | - | - | <10,0 |
| Fenantreno ¹ | 340° C | 3,3 | 15 | 95 | <15,0 |
| Pireno ² | 393-404° C | - | - | - | <5,0 |
| Fluoreno ¹ | 295° C | - | - | - | <5,5 |
| Antraceno ¹ | 340° C | 0,039 | - | - | <4,0 |
| Benzo(a) antraceno ³ | 400° C | 0,025 | 9 | 65 | <1,5 |

| | | | | | |
|---------------------------------------|--------------|-------|------|-----|-------|
| Criseno ³ | 448° C | 8,1 | - | - | <1,5 |
| Benzo (b) fluoranteno ³ | - | - | - | - | <1,0 |
| Benzo (k) fluoranteno ³ | 480° C | 0,38 | - | - | <1,0 |
| Benzo (a) pireno | 310 - 312° C | 0,052 | 0,4 | 3,5 | <0,5 |
| Benzo (g,h,i) perileno ³ | 550° C | 0,57 | - | - | <0,5 |
| Dibenzo (a,h) antraceno ³ | - | 0,08 | 0,15 | 1,3 | <0,5 |
| Indeno [1,2,3-cd] pireno ³ | 530° C | 0,031 | 2 | 130 | <0,5 |
| Naftaleno ¹ | - | 0,12 | 30 | 90 | <20,0 |

Legenda: 1 – baixo peso molecular/ maior solubilidade; 2 – peso molecular intermediário; 3 – alto peso molecular/ menor solubilidade Fonte: adaptado de ANJOS, 2012; ATSDR, 1995; CONAMA, 2009; IBAMA, 2015.

Dos HPAs carcinogênicos, os que tiveram maiores concentrações no período seco foram fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, e no período chuvoso, foram fluoranteno, pireno, benzo (b) fluoranteno, com valores muito superiores aos valores de investigação para uso industrial da Resolução nº 420/2009. O fluoranteno, fenantreno, acenafteno, fluoreno e benzo (a) antraceno tiveram comportamentos semelhantes com concentrações mais altas no ponto 1, decrescendo para o ponto 3, no período seco.

O antraceno, 2-metilnaftaleno, benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pireno e dibenzo (a,h) antraceno tiveram comportamentos semelhantes, com suas respectivas concentrações crescentes em direção ao ponto 1, no período seco.

As concentrações dos HPAs no solo apresentadas na Tabela 1 confirmam a contaminação do sistema edáfico do entorno do extinto pátio ferroviário por hidrocarbonetos derivados de creosoto, pois estão acima dos valores de investigação determinados na CONAMA nº 420/2009, os quais são definidos por esta como “a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana”. Diante disso pode-se classificar este solo, que é um solo hidromórfico (Ferreira, 2014, p. 11) como classe IV, segundo esta mesma Resolução (CONAMA, 2009), pois o solo apresenta concentração de pelo menos uma substância química maior que o VI – Valor de Investigação, sendo aqui considerado o VI Industrial, por se tratar a área investigada de uma unidade industrial no passado.

Ante o exposto, para compreender seu comportamento no meio natural, é necessário considerar as propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os HPAs possuem pouca ou nenhuma solubilidade em água e, via de regra, sua solubilidade diminui conforme aumenta o número de anéis aromáticos e sua volatilidade diminui com o aumento do peso molecular. Consequentemente, HPAs de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e menos resistentes à degradação microbológica e possuem uma rápida migração

descendente. Em contrapartida, eles possuem grande afinidade lipofílica, a qual aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Há que se considerar que os compostos de alto peso molecular possuem um elevado retardamento no seu transporte, persistindo no solo circundante por décadas.

O grupo não-carcinogênico de HPA possui uma capacidade de degradação maior do que o grupo carcinogênico, dado que compostos não carcinogênicos podem servir como fontes de carbono e energia para os microrganismos do solo. Ambos os grupos comumente não podem servir como fonte de carbono e energia para os microrganismos.

Em período seco, os HPAs de alto peso molecular apresentaram concentrações maiores no ponto 1 e não foram detectados no ponto 2, exceto o criseno que foi detectado no ponto 2, mas em baixa concentração, como pode ser observado no gráfico 1.

Gráfico 1. Concentrações dos compostos de alto peso molecular no período seco.

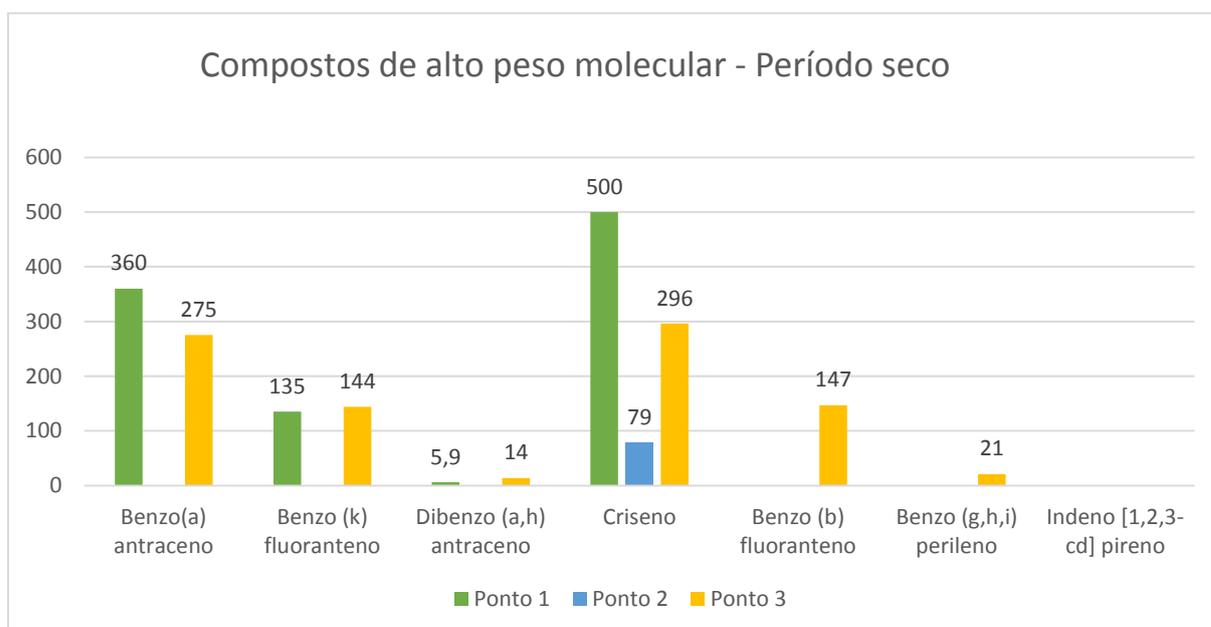


Gráfico 1 Eixo x - concentrações nos pontos de coleta (mg/kg). Eixo y – limites em mg/kg.

Já no período chuvoso o comportamento dos HPAs de alto peso molecular foi diferente, apresentaram baixas concentrações no ponto 1, altas no ponto 2 e ausência no ponto 3 (gráfico 2).

Gráfico 2. Concentrações dos compostos de alto peso molecular no período chuvoso.

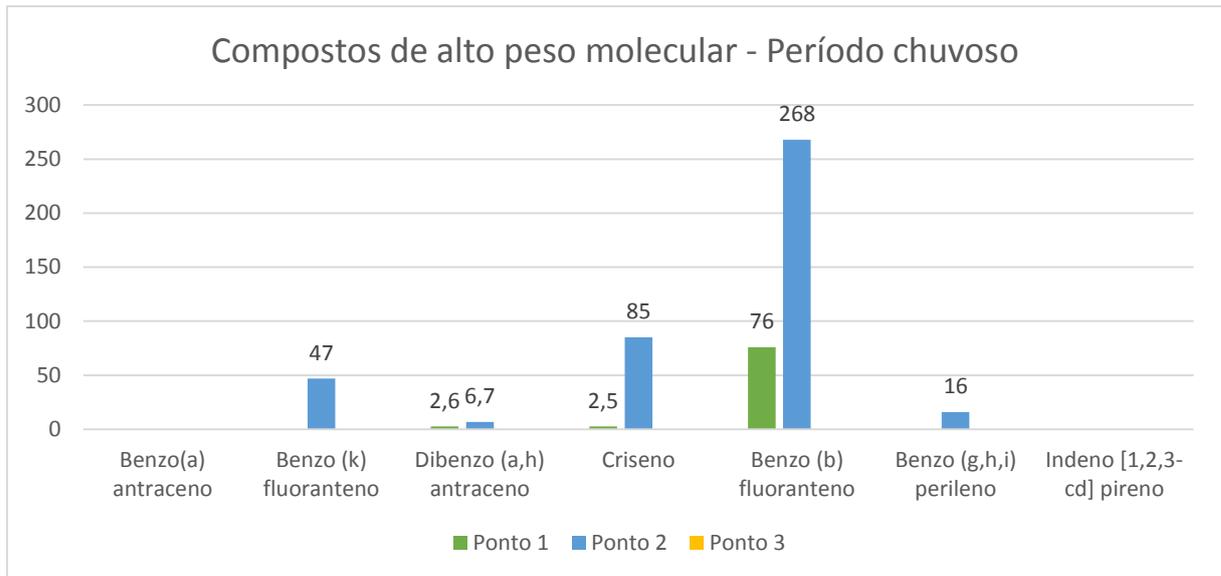


Gráfico 2 Eixo x - concentrações nos pontos de coleta (mg/kg). Eixo y – limites em mg/kg.

Em se tratando dos compostos de baixo peso molecular, no período seco, foram detectados em altíssimas concentrações no ponto 1, as quais foram decrescendo até o ponto 3 (Gráfico3). Eles podem ter passado por processo de volatilização ou até mesmo degradação, haja vista seu reduzido número de anéis aromáticos Entretanto, o comportamento do antraceno foi diferente, com concentração menor no ponto 1, altíssima no ponto 2 e ausência no ponto 3. (Gráfico 4)

Gráfico 3. Concentrações dos compostos de baixo peso molecular no período seco.

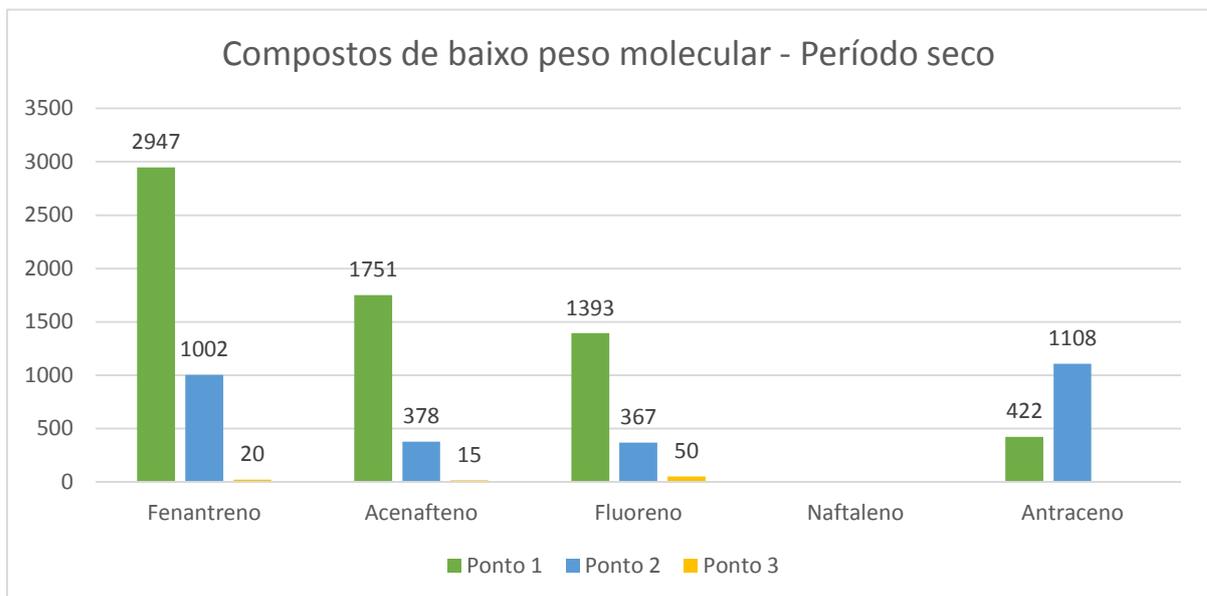


Gráfico 3 Eixo x - concentrações nos pontos de coleta (mg/kg). Eixo y – limites em mg/kg.

Já no período chuvoso, eles tiveram suas maiores concentrações no ponto 2, com valores menores no ponto 1 e ausência no ponto 3. O antraceno teve comportamento diferente também neste período, com concentração maior no ponto 1 e menor no ponto 2, embora também não tenha sido detectado no ponto 3.

Gráfico 4. Concentrações dos compostos de baixo peso molecular no período chuvoso

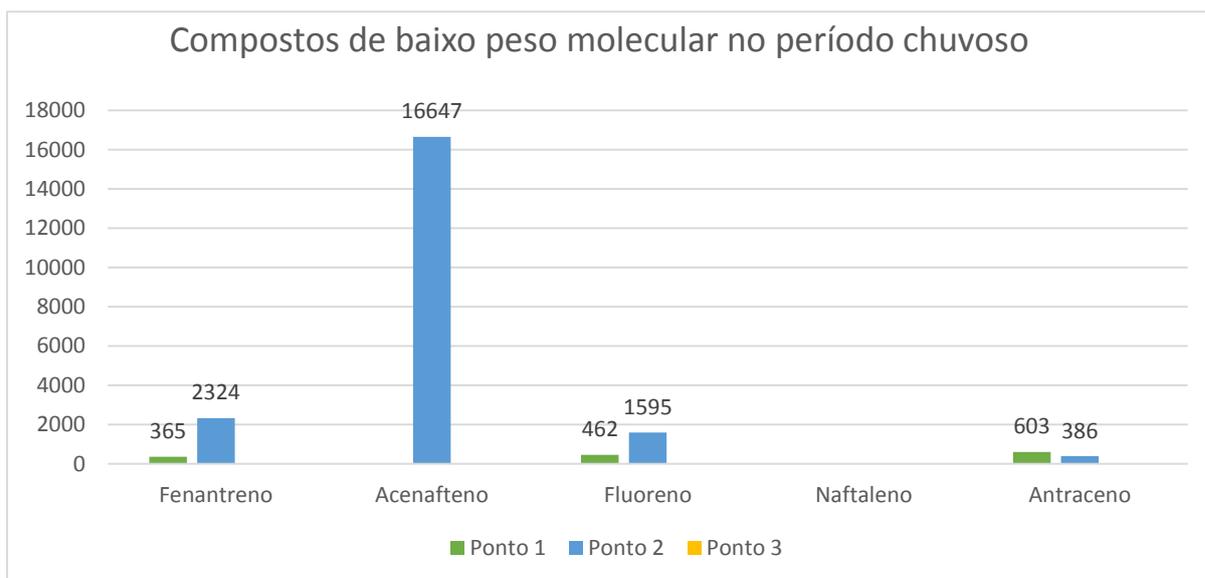


Gráfico 4 Eixo x - concentrações nos pontos de coleta (mg/kg). Eixo y – limites em mg/kg.

Quanto aos HPAs de peso molecular intermediário, no período seco, fluoranteno foi detectado com concentração mais alta no ponto 1 decrescendo até o ponto 3 e pireno foi encontrado com concentração alta no ponto 1, menor no ponto 2 e alta novamente no ponto 3 (Gráfico 5).

Gráfico 5. Concentrações dos compostos de peso molecular intermediário no período seco.

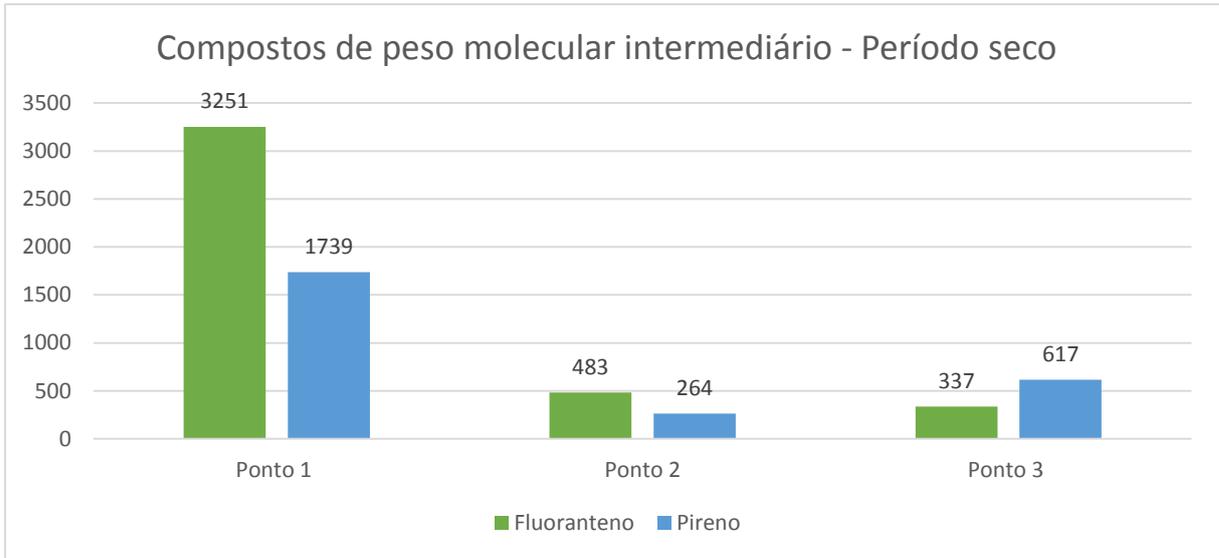


Gráfico 5 Eixo x - concentrações nos pontos de coleta (mg/kg). Eixo y – limites em mg/kg.

Já no período chuvoso, apresentaram comportamentos semelhantes, com concentrações altíssimas no ponto 2 e mais baixas no ponto 3, nada sendo encontrado no ponto 1.

Gráfico 6. Concentrações dos compostos de peso molecular intermediário no período chuvoso.

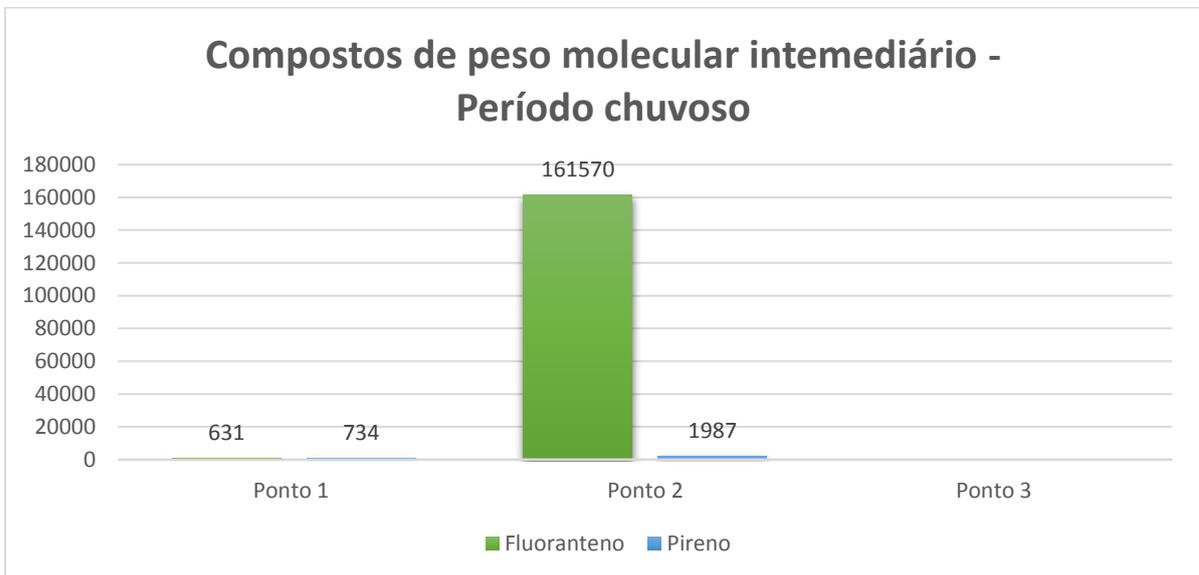


Gráfico 6 Eixo x - concentrações nos pontos de coleta (mg/kg). Eixo y – limites em mg/kg.

Os compostos de baixo peso molecular são menos resistentes à degradação microbiológica e possuem uma rápida migração descendente, enquanto os compostos de alto peso molecular possuem um elevado retardamento no seu transporte persistindo por décadas em solo circundante (CICAD, 2004, VIANNA, 2008, VIANNA, 2016; FRONZA, 2006). De

acordo com Aprill *et al.*, (1990), o grupo não-carcinogênico de HPA (que inclui naftaleno, fluoreno, fenantreno e antraceno) possui uma capacidade de degradação maior do que o grupo carcinogênico, uma vez que compostos não carcinogênicos podem servir como fontes de carbono e energia para os microrganismos do solo. Já o grupo de HPA cancerígeno e co-cancerígeno (que inclui fluoranteno, pireno, o benzo (a) antraceno e criseno) comumente não pode servir como fonte de carbono e energia para aqueles microrganismos.

O passivo ambiental herdado pela REBIO União foi ratificado pela avaliação dos resultados da análise do solo em que o contaminante permanece adsorvido no solo da Reserva.

O creosoto está ainda presente naquela Unidade de Conservação de Proteção Integral desde quando se iniciou sua aplicação nos dormentes de madeira quando funcionava a Rede Ferroviária Federal, havendo necessidade de monitoramento constante dos níveis de concentração em compartimentos como solo e água, das taxas de degradação destes compostos e, principalmente, a necessidade da remediação deste solo tão afetado.

Não foram detectados na água analisada nem creosoto, nem seus componentes em nenhuma das amostras coletadas no período seco, nem no período chuvoso.

No entanto, foi detectado um composto orgânico considerado tóxico, solúvel em água, chamado N-nitrosodifenilamina, comum em corpos hídricos contaminados por proximidade de estações de tratamento. Sua presença é usualmente atribuída à degradação microbiológica de matéria orgânica do lodo ou chorume infiltrados solo, podendo ser liberada para o solo a partir de lixiviados em locais de resíduos perigosos, tendo uma boa aderência às partículas deste e move-se rapidamente por este compartimento (ATSDR, 1993). A exposição a este composto se dá por meio de ingestão de água contaminada ou por contato direto com solo contaminado sendo, provavelmente, cancerígeno para humanos (ATSDR, 1993). A N-nitrosodifenilamina foi detectada na água coletada no córrego que deságua no córrego Purgatório no período seco, com concentração de 20 µg/L, contudo a EPA estabelece um limite de 700 µg/L em água potável e 49000 ng/L em corpos hídricos como lagos e rios, que representa 49 µg/L, ou seja, abaixo do nível recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (ATSDR, 1993), não representando riscos potenciais. Não se pôde verificar se sua origem está associada à degradação do creosoto ou de algum dos seus componentes, o que implicaria em dar continuidade ao monitoramento e realizar análises laboratoriais específicas e dispendiosas para averiguar a fonte de poluição deste composto.

4 CONCLUSÃO

A avaliação da contaminação no solo por creosoto por meio de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa - GC/MS, ratificou a contaminação por aplicação daquele poluente na madeira e seu vazamento direto no meio natural quando esta atividade era exercida pela RFFSA, antes da criação da REBIO União e, apesar não terem sido detectados na água analisada nem creosoto, nem seus componentes em nenhuma das amostras coletadas no período seco, nem no período chuvoso, 80% das amostras quantificadas apontaram concentrações no solo acima dos valores de Investigação para Uso Industrial da Resolução CONAMA nº420/2009.

A contaminação que não permaneceu inerte, caracterizando o passivo ambiental que ainda existe na REBIO União. O contaminante permanece adsorvido no solo da Reserva havendo necessidade de monitoramento constante dos níveis de concentração em compartimentos como solo e água, das taxas de degradação destes compostos e, principalmente, a necessidade da remediação deste solo poluído.

É necessário realizar a delimitação da extensão da área contaminada pelos hidrocarbonetos aromáticos no solo e nas águas subterrâneas da microbacia do córrego Purgatório para a exata verificação da contaminação da água, principalmente a que deságua no rio Macaé, o qual abastece o município de Macaé. Não pudemos avaliar a extensão da contaminação por falta de recursos financeiros e tempo em vista dos objetivos propostos.

88% dos compostos do creosoto apresentados na documentação do órgão federal de controle ambiental (IBAMA, 2015) foram detectados nas amostras, contudo as amostras coletadas não foram suficientes para delimitar a migração da pluma de contaminação no solo e no córrego, nem sua extensão total, sendo necessária uma coleta de amostras mais abrangentes para a delimitação da referida pluma.

Pelo fato de os constituintes do creosoto apresentarem pouca ou nenhuma solubilidade em água, ou seja, sua solubilidade é inversamente proporcional ao número de anéis, quanto maior o número de anéis, menor será a sua solubilidade há uma menor probabilidade de atingirem pontos mais críticos como o lençol freático, hipótese que necessita ser investigada. Todavia foi observada a migração do óleo de creosoto do ponto mais próximo ao pátio ferroviário, onde o tratamento de dormentes era executado e onde ocorria o vazamento, até um ponto mais distante, que é o local mais próximo ao córrego.

As concentrações mais elevadas dos HPAs ocorreram no ponto 2, para o fluoranteno, durante o período úmido. O local é mais seco do que os outros dois pontos permitindo assim evidenciar maior nível desse poluente. Já durante o período seco, a concentração mais elevada de fluoranteno ocorreu no ponto 1, sugerindo a possibilidade de migração desse hidrocarboneto poliaromático de peso molecular intermediário pode estar ocorrendo no sentido do córrego Purgatório, carregado pela chuva, sem contudo ter sido detectado em suas águas. Nas campanhas em questão, os valores de concentração dos poluentes avaliados são muito superiores aos valores de investigação estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009.

Dessa forma, sugere-se que pesquisas focadas na migração do fluoranteno com o emprego de modelagem matemática de dispersão desse poluente sejam conduzidas para estimar a extensão provável da área de solo ainda contaminada, assim como a possibilidade de ocorrência de contaminação cruzada solo-água, de forma que se possa propor métodos de tratamento e medidas de descontaminação adequadas para a mitigação dos impactos potenciais associados aos poluentes persistentes apontados no presente trabalho.

Na campanha de período chuvoso, foi verificada na água coletada no córrego Purgatório a presença de um composto orgânico poliaromático de anéis isolados, considerado tóxico e com potencial para desregulação endócrina: a N-nitroso difenilamina. Contudo, estudos posteriores serão necessários para verificar se sua origem está associada à degradação de algum dos componentes do creosoto. A toxicidade da amina poliaromática reforça a necessidade de dar continuidade à presente investigação, dificultada por limitações financeiras das instituições interessadas, uma vez que envolveria análise laboratorial específica para averiguar a fonte deste composto, restando incerto a motivo de sua presença na água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, R. B. dos. Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

APRILL, W. et al. Assessing Detoxification and Degradation of Wood Preserving and Petroleum Wastes in Contaminated Soil. International Solid Waste Association. Waste Management Research, v.8, n. 45-65, 1980.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for n-nitrosodiphenylamine. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta, GA/U.S.:April, 1993.

BONILLA, N. B.; VIDAL, J. L. M.; FRENICH, A. G.; GONZÁLEZ, R. R. Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta*, v. 78, p. 156-164, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914008007984>> Acesso em: 21 jul 2017

BRASIL. Plano de Manejo da Reserva Biológica União: Resumo Executivo. Rio de Janeiro: MMA/ICMBIO, 2008.

BRASIL. Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira. Índice Monográfico 015. Óleo creosoto. ANVISA. Diário Oficial da União, Seção 3, p. 189, 15 maio 2002.

CAPUTO, V. Relatório referente ao passivo ambiental na Reserva Biológica União. Rio de Janeiro: UFRJ, 2006.

CETESB. Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI 6530, 1999.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO nº 420 de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 19 jul 2017.

CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT. Geneva: World Health Organization, v. 62, 2004. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm>> Acesso em: 17 mar. 2017.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. M. Contaminação de águas subterrâneas por Derramamentos de gasolina: O problema é grave? In: *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

CUNHA, S.B. 1995. Gestão de bacia hidrográfica: uma necessidade urgente para o rio São João-RJ. In: Encontro de Geomorfologia do Sudeste: Homenagem a Prof. Regina Mousinho de Meis, 1, Anais, Rio de Janeiro/RJ, p. 136-141.

FERREIRA, M. I. P. *et al.* Relatório Técnico de visita à Reserva Biológica União para avaliação de passivo ambiental relacionado à contaminação com “Creosoto”. Macaé/RJ: PPEA. IFFluminense, 2014. Disponível em: < <http://portal1.iff.edu.br/pesquisa-e-inovacao/pos-graduacao-stricto-sensu/mestrado-em-engenharia-ambiental/publicacoes/relatorios-e-trabalhos-tecnicos/rebio-uniao.pdf/view>> Acesso em: 04 ago 2017.

FRONZA, L. Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Rio Grande, RS. p.126, 2006.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Certificado de registro segundo a Portaria Interministerial nº 292, de 28/04/89 e a Instrução Normativa nº 5, de 20/10/92, que regulamenta a Lei nº 4797, de 20/10/65. 2015.

IUCN – International Union for Conservation of Nature. Guidelines for applying protected area management categories. 2008. Disponível em: <<https://portals.iucn.org/library/efiles/documents/PAPS-016.pdf>>. Acesso em: 31 jul. 2017.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. Unidades de Conservação: conservando a vida, os bens e os serviços ambientais. São Paulo, 2008. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/estruturas/pda/_arquivos/prj_mc_061_pub_car_001_uc.pdf> Acesso em: 31 jul. 2017.

MORESCHI, João Carlos. Biodegradação e preservação de madeira. Volume II – Preservativos de madeira. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Universidade Federal do Paraná. 4ª edição. Paraná, abr. 2013.

NETTO, A.D.P. *et al.* Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. Química Nova, São Paulo, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.

PELLIZZARO, P. C. *et al.* Gestão e manejo de áreas naturais protegidas: contexto

internacional. *Ambient. soc.* [online]. 2015, vol.18, n.1, pp.19-36. ISSN 1414-753X. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4422ASOC509V1812015en>.

SANIPLAN Engenharia e Administração de Resíduos. Destinação final de resíduos contaminados com creosoto: Avaliação de passivo ambiental. Relatório final de atividades, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, P. T. S. Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Recife/PE, 2007. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2007.

TAKIZAWA, F.H.1995. Levantamento Pedológico e Zoneamento Ambiental da Reserva Biológica de Poço das Antas. Piracicaba, Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. 176p.

U.S. EPA. - United States Environmental Protection Agency. Health Effects Assessment For Creosote, 1987.

US EPA. 1998. "Method 8270D (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)," Revision 4. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8270d.pdf>> Acesso em: 19 jul 2017.

VIANNA, F. V. Acumulação de HPA pela *Spartina alterniflora* cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica). Universidade Federal do Rio Grande. Programa de pós-graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica. Rio Grande/RS, agosto de 2008.

VIANNA, J. S. Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil. In: Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamago, Campos dos Goytacazes/RJ, v.10 n.2, p. 131-153, jul./dez. 2016.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA APRESENTAÇÃO

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. August, 1995.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for wood creosote, coal tar creosote, coal tar, coal tar pitch, and coal tar pitch volatiles. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. September, 2002.

BRASIL. Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira. Índice Monográfico 015. Óleo creosoto. ANVISA. Pág. 189. Seção 3. Diário Oficial da União (DOU) de 15 de Maio de 2002.

BRASIL. Plano de Manejo da Reserva Biológica União: Resumo Executivo. Rio de Janeiro: MMA/ICMBIO, 2008a.

CAPUTO, V. Relatório referente ao passivo ambiental na Reserva Biológica União. Rio de Janeiro: UFRJ, 2006.

CICAD - Concise International Chemical Assessment Document. Report 62. Coal tar creosote. International Programme on Chemical Safety. II. Series. ISBN 92 4 153062 6 (LC/NLM Classification: QV 633). ISSN 1020-6167. World Health Organization. Genebra – Suíça, 2004.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO nº 420 de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 19 jul 2017.

FERREIRA, M. I. P. *et al.* Relatório Técnico de visita à Reserva Biológica União para avaliação de passivo ambiental relacionado à contaminação com “Creosoto”. PPEA – IFFLUMINENSE. Macaé/RJ, 2014.

IAP - Instituto Ambiental do Paraná. Unidades de Conservação: Ações para valorizar a biodiversidade. Curitiba, 2005.

JANKOWSKY, I. P. Os creosotos na preservação de madeiras. ESALQ-USP, Departamento de Ciências Florestais. Piracicaba – SP, 1986. IPEF, n.34, p.5-14, dez.1986.

NESTLER, F. H. M. - The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis. Madison, Forest Products Laboratory, 1974, 31.p.

NEFF, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment – Sources, Fates and Biological Effects. London: Applied Science Publishers LTD, 1979. 261 p.

RESENDE, L. L. Monitoramento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e n-alcanos em amostras de água e tecidos de peixe da Baía de Guanabara- RJ. Pontifícia Universidade Católica – PUC RIO. Departamento de Química. LABMAM – Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais. Rio de Janeiro, 2012.

SANIPLAN Engenharia e Administração de Resíduos. Destinação final de resíduos contaminados com creosoto: Avaliação de passivo ambiental. Relatório final de atividades, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, P. T. S. Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Recife/PE, 2007. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2007.

U.S. EPA. - United States Environmental Protection Agency. Reregistration Eligibility Decision for Creosote (Case 0139). Prevention, Pesticides and Toxic Substances. EPA 739-R-08-007. September, 2008.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. "Method 8270D (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)," Revision 4. 1998. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8270d.pdf>> Acesso em: 19 jul 2017.

VIANNA, F. V. Acumulação de HPA pela *Spartina alterniflora* cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica). Universidade Federal do Rio Grande. Programa de pós-graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica. Rio Grande/RS, agosto de 2008.