

Série  
Cadernos de Referência  
Ambiental  
v. 12

# Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo*, Doutor

*Eduardo Macedo Barbosa*, Mestre

*Henry X. Corseuil*, Doutor

*Márcio R. Schneider*, Mestre

*Mônica Moreira Linhares*, Mestre



Apoio



PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.  
PETROBRAS

Salvador  
2002

**Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 12**

**Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**

Copyright © 2002 Centro de Recursos Ambientais - CRA

Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 5988 de 14/12/73.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida ou transmitida sem autorização prévia por escrito da Editora, sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos, gravações ou quaisquer outros.

**GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA**  
OTTO ALENCAR

**SECRETARIA DO PLANEJAMENTO,  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
JOSÉ FRANCISCO DE CARVALHO NETO

**CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA**  
FAUSTO AZEVEDO



**Catologação na Fonte do Departamento Nacional do Livro**

E19

Pedrozo, Maria de Fátima Menezes.  
Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo /  
Maria de Fátima Menezes Pedrozo...[et al.]. –  
Salvador : Centro de Recursos Ambientais, 2002.  
246 p. ; 15 x 21cm. - (Cadernos de referência  
ambiental ; v. 12)  
ISBN 85-88595-11-7

1. Petróleo - Aspectos ambientais - Brasil. I.  
Pedrozo, Maria de Fátima Menezes. II. Centro de  
Recursos Ambientais (BA). III. Título. IV. Série.

CDD: 363.73820981

**CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA**

Rua São Francisco, 1 - Monte Serrat  
42425-060 - Salvador - BA - Brasil  
Tel.: (0\*\*71) 310-1400 - Fax: (0\*\*71) 314-1414  
cra@cra.ba.gov.br / www.cra.ba.gov.br

## *SOBRE OS AUTORES*

### ***Maria de Fátima Menezes Pedrozo***

*(Coordenação Técnica)*

Farmacêutica-bioquímica formada pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Mestre em Análises Toxicológicas pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Doutor em Toxicologia - Saúde Pública - área de concentração - Saúde Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo. Desenvolveu trabalho de aperfeiçoamento no Laboratório de Toxicologia da Cattedra di Medicina del Lavoro dell'Università degli Studi di Brescia, Itália. Exerce a função de Perito Criminal Toxicologista, no Núcleo de Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo.

### ***Eduardo Macedo Barbosa***

Médico. Mestre em Toxicologia Ocupacional e Ambiental pela Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Doutorando em Saúde Pública pela FIOCRUZ/ENSP. Médico do Trabalho e Consultor em Toxicologia Ocupacional e Ambiental do Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS). Representante da PETROBRAS na Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNPBz). Representante da PETROBRAS para consultoria em Saúde Ocupacional da "Asociacion Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamerica y el Caribe (ARPEL)".

### ***Henry X. Corseuil***

Engenheiro civil. Ph.D. em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.



***Márcio R. Schneider***

Engenheiro sanitarista e ambiental. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina, Pesquisador/bolsista do CNPq, Doutorando em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

***Mônica Moreira Linhares***

Bióloga. Mestre em Microbiologia pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Bióloga e Consultora Técnica da PETROBRAS do SMS - Segurança, Meio Ambiente e Saúde.

*PRODUÇÃO DE MONOGRAFIA*

**InterTox**

www.intertox.com.br  
intertox@uol.com.br

*COORDENAÇÃO TÉCNICA*

Alice A. M. Chasin

*COORDENAÇÃO ADMINISTRATIVA*

Moysés Chasin

*TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO*

Marcus E. M. da Matta

*PRODUÇÃO EDITORIAL*

**AlQuimia**  
criações editoriais

*COORDENAÇÃO EDITORIAL*

*E PROJETO GRÁFICO*

Ricardo Baroud

*REVISÃO DE TEXTOS*

Helena Guimarães

*EDITORAÇÃO ELETRÔNICA*

Patrícia Chastinet

*PRODUÇÃO ARTÍSTICA*

*CONCEPÇÃO, COORDENAÇÃO  
E CAPA*

Magaly Nunesmaia

*CAPA E ILUSTRAÇÕES*

Antonello L'Abbate



## *Índice*

---

<b>1 Sinônimos .....</b>	<b>21</b>
<b>2 Ocorrência e uso industrial .....</b>	<b>23</b>
2.1 Formação e utilização ao longo da história .....	23
2.2 Atividades relacionadas ao petróleo .....	26
<b>3 Composição do petróleo .....</b>	<b>35</b>
<b>4 Propriedades físico-químicas dos componentes do petróleo</b>	<b>41</b>
<b>5 Contaminação ambiental .....</b>	<b>59</b>
5.1 Transporte ambiental e distribuição entre os diferentes meios .....	59
5.1.1 Solo .....	59
5.1.2 Água .....	67
5.1.3 Ar .....	67
5.1.4 Biota aquática e terrestre .....	68
5.1.5 Vegetação .....	74
5.2 Processos de degradação .....	78
5.2.1 Biodegradação .....	78
5.2.2 Degradação abiótica .....	85
5.3 Bioacumulação .....	85
<b>6 Níveis de contaminação ambiental .....</b>	<b>87</b>
<b>7 Efeitos nocivos à saúde .....</b>	<b>103</b>
7.1 Exposição respiratória .....	103
7.1.1 Efeitos agudos .....	103

7.1.2	Efeitos crônicos .....	108
7.2	Exposição dérmica .....	109
<b>8</b>	<b>Toxicocinética .....</b>	<b>111</b>
8.1	Absorção .....	112
8.1.1	Absorção por via respiratória .....	114
8.1.2	Absorção por via dérmica .....	116
8.1.3	Absorção por via oral .....	117
8.2	Distribuição e armazenamento .....	118
8.2.1	Distribuição segundo as frações específicas ....	119
8.3	Biotransformação .....	121
8.3.1	Biotransformação considerando-se as frações específicas .....	123
8.4	Excreção .....	131
8.4.1	Excreção pulmonar .....	131
8.4.2	Eliminação renal .....	132
<b>9</b>	<b>Toxicodinâmica .....</b>	<b>135</b>
<b>10</b>	<b>Reconhecimento da exposição da população em geral aos constituintes do petróleo .....</b>	<b>145</b>
<b>11</b>	<b>Aspectos regulatórios .....</b>	<b>149</b>
<b>12</b>	<b>Avaliação de risco ambiental .....</b>	<b>163</b>
12.1	Identificação do problema .....	165
12.1.1	Contaminantes .....	166
12.1.2	Definição dos cenários .....	170
12.2	Conceitos básicos e definições .....	171
12.2.1	Identificação do perigo .....	173
12.2.2	Avaliação da relação dose-resposta .....	173
12.2.3	Avaliação da exposição .....	175
12.2.4	Caracterização de risco .....	177
12.3	Caracterização da exposição e efeitos .....	177
12.4	Uso de modelos matemáticos na avaliação de risco ..	178
12.5	Gerenciamento de risco .....	181
12.5.1	Plano de contingência .....	183
12.5.2	Comunicação de risco .....	184



12.5.3	Remediação .....	186
12.5.3.1	Extração dos contaminantes voláteis presentes no solo.....	190
12.5.3.2	Bioventilação .....	191
12.5.3.3	Biopilhas .....	192
12.5.3.4	Biorremediação <i>in situ</i> .....	195
12.5.3.5	<i>Landfarming</i> .....	195
12.5.3.6	Extração multifásica .....	197
12.5.3.7	<i>Air sparging</i> .....	199
12.5.3.8	Incineração .....	202
12.5.3.9	Desorção térmica em baixa temperatura .....	202
12.5.3.10	<i>Air stripping</i> .....	203
12.5.3.11	Sistema de adsorção ao carvão ativado granular .....	203
12.5.3.12	Fitorremediação .....	205
12.5.3.13	Oxidação UV .....	209
12.5.3.14	Combinação de tecnologias .....	210
<b>13</b>	<b>Conclusões e recomendações para proteção à saúde e ao meio ambiente .....</b>	<b>213</b>
	<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>217</b>



## *Lista de Tabelas*

---

TABELA 1 – Diferenças entre os hidrocarbonetos em relação ao número de átomos de carbono e disposição estrutural molecular .....	36
TABELA 2 – Principais hidrocarbonetos componentes do óleo cru	38
TABELA 3 – Composição dos principais hidrocarbonetos nos petróleos doce e ácido .....	40
TABELA 4 – Composição e propriedades do petróleo de acordo com sua origem .....	42
TABELA 5 – Comparação das propriedades físico-químicas segundo a fração específica .....	53
TABELA 6 – Comparação da bioacumulação de fenantreno por minhocas e de sua mineralização por bactérias em solo conforme o tempo de contato .....	64
TABELA 7 – Propriedades dos principais componentes do querosene .....	65
TABELA 8 – Principais componentes do querosene determinados no solo no momento da aplicação e após 39 dias (µg/g de solo seco) .....	66
TABELA 9 – Parâmetros hematológicos e bioquímicos determinados em <i>Fullica americana</i> exposta a óleo cru e em aves não expostas .....	71

TABELA 10 – Efeitos do óleo cru sobre as espécies pantanosas costeiras do Golfo Americano .....	74
TABELA 11 – Efeitos do óleo cru sobre a vegetação costeira após a utilização de dispersantes e da adoção de procedimentos de limpeza do Golfo Americano .....	75
TABELA 12 – Efeito dos hidrocarbonetos derivados do petróleo nas espécies costeiras .....	77
TABELA 13 – Velocidade de degradação de vários óleos nos mares .....	80
TABELA 14 – Fatores de bioconcentração de poluentes específicos .....	86
TABELA 15 – Substâncias liberadas durante o refino de petróleo .....	88
TABELA 16 – Substâncias liberadas no processo de refino do petróleo (t/ano) .....	90
TABELA 17 – Concentrações atmosféricas de hidrocarbonetos saturados e aromáticos na área da refinaria de Corinto, Grécia (ppb) .....	93
TABELA 18 – Comparação dos valores médios obtidos para os hidrocarbonetos aromáticos e saturados no entorno da refinaria e no centro e subúrbios de Atenas e centro de Tessalônica (ppb) .....	93
TABELA 19 – Concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras de águas estuárias e nas frações hidrossolúveis diluídas, Aveiro, Portugal .....	96
TABELA 20 – Comparação da solubilidade de determinados hidrocarbonetos presentes em combustível de aviação .....	97

TABELA 21 – Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água, na presença de diversos produtos derivados do petróleo, em comparação com a solubilidade dessas substâncias puras .....	97
TABELA 22 – Determinação da concentração de alguns compostos aromáticos e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes no óleo derramado .....	99
TABELA 23 – Concentrações necessárias para obtenção do efeito euforizante e anestésico na exposição ao tolueno .....	104
TABELA 24 – Evolução da síndrome tóxica decorrente da inalação de hidrocarbonetos voláteis sobre o sistema nervoso central .....	139
TABELA 25 – Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em populações.....	142
TABELA 26 – Limites de exposição ocupacional para o petróleo e derivados adotados por diferentes instituições	150
TABELA 27 – Biomarcadores da exposição a alguns hidrocarbonetos constituintes do petróleo .....	153
TABELA 28 – Correlação das concentrações de <i>trans,trans</i> -mucônico urinário com benzeno no ar, obtidas a partir dos valores estabelecidos pelo DFG (1996), corrigidos para grama/grama de creatinina (admitida concentração média de 1,2 grama de creatinina por litro de urina) .....	154
TABELA 29 – Níveis de risco mínimo para alguns componentes das frações específicas do petróleo .....	155

TABELA 30 – Doses de referência de alguns hidrocarbonetos componentes do petróleo .....	156
TABELA 31 – Valores de intervenção para o solo, concentrações de risco para o ecossistema e para o homem com relação à contaminação do solo e de sedimentos	158
TABELA 32 – Valores de intervenção para as águas profundas, concentrações de risco do contaminante para o ecossistema e para o homem, concentrações máximas na água potável .....	159
TABELA 33 – Modelos usualmente empregados na predição do comportamento dos contaminantes no meio ambiente .....	181
TABELA 34 – Principais tecnologias recomendadas no derramamento de combustíveis, hidrocarbonetos voláteis e outros constituintes do petróleo .....	187

## *Lista de Figuras*

---

FIGURA 1 – Representação esquemática dos principais processos de transformação química do petróleo, gás natural e alguns dos seus respectivos derivados	31
FIGURA 2 – Correlação da solubilidade em água dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono .....	53
FIGURA 3 – Correlação da pressão de vapor dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono	54
FIGURA 4 – Correlação do coeficiente de adsorção à matéria orgânica dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono .....	54
FIGURA 5 – Correlação da difusão em ar e água dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono .....	55
FIGURA 6 – Correlação entre o fator de lixiviação e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de séries homólogas .....	55
FIGURA 7 – Correlação entre o fator de volatilização e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de séries homólogas .....	56

FIGURA 8 – Correlação entre o fator de lixiviação e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de frações representativas .....	56
FIGURA 9 – Correlação entre o fator de volatilização e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de frações representativas .....	57
FIGURA 10 – Processos de adsorção que determinam a persistência do fenantreno no solo .....	63
FIGURA 11 – Alterações na disponibilidade dos compostos orgânicos conforme o tempo de contato com o solo .....	63
FIGURA 12 – Etapas propostas para a degradação microbiana do carbozol .....	84
FIGURA 13 – Locais amostrados ao longo do canal de São Sebastião, São Paulo, Brasil, após o rompimento do duto de óleo, em 1995 .....	100
FIGURA 14 – Representação da cinética de um composto químico no organismo .....	112
FIGURA 15 – Vias de absorção, distribuição e eliminação das substâncias tóxicas .....	113
FIGURA 16 – Principais vias de biotransformação do xileno	124
FIGURA 17 – Principais vias de biotransformação do tolueno	125
FIGURA 18 – Principais vias de biotransformação do etilbenzeno	126
FIGURA 19 – Principais vias de biotransformação do benzeno	127
FIGURA 20 – Principais vias de biotransformação do naftaleno	128
FIGURA 21 – Principais vias de biotransformação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos .....	129



FIGURA 22 – Principais vias de biotransformação do <i>n</i> -hexano	130
FIGURA 23 – Formação do diol epóxido na biotransformação do benzo[a]pireno .....	143
FIGURA 24 – Regiões determinantes da carcinogenicidade dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos .....	144
FIGURA 25 – Modelo conceitual de exposição .....	171
FIGURA 26 – Avaliação de gerenciamento de risco .....	172
FIGURA 27 – Rotas de exposição típicas em um derramamento sobre o solo .....	179
FIGURA 28 – Gerenciamento de áreas impactadas: abordagens tradicional e baseada no risco .....	182
FIGURA 29 – Vias de transporte e acumulação de contaminantes em solo e águas .....	188
FIGURA 30 – Representação esquemática da tecnologia de extração de contaminantes voláteis presentes no solo .....	190
FIGURA 31 – Representação esquemática da tecnologia de bioventilação .....	191
FIGURA 32 – Fatores que interferem na eficácia da bioventilação .....	193
FIGURA 33 – Representação esquemática das biopilhas .....	194
FIGURA 34 – Representação esquemática da biorremediação <i>in situ</i> .....	196
FIGURA 35 – Representação esquemática do <i>landfarming</i> ....	197
FIGURA 36 – Representação esquemática de um poço para extração multifásica .....	200

FIGURA 37 – Representação esquemática do sistema de <i>air sparging</i> .....	201
FIGURA 38 – Representação esquemática da tecnologia de remediação <i>air stripping</i> .....	205
FIGURA 39 – Representação esquemática do sistema de adsorção ao carvão ativado granulado .....	206
FIGURA 40 – Mecanismo de fitorremediação de hidrocarbonetos do petróleo .....	207
FIGURA 41 – Combinação de tecnologias em áreas contaminadas com petróleo e derivados .....	211
FIGURA 42 – Vias de exposição da população nos derramamentos de petróleo .....	215

## *Lista de Quadros*

---

QUADRO 1 – Posição ocupada pelas diferentes companhias petrolíferas mundiais quanto à produção de petróleo e gás natural, em milhões de barris/dia, nos anos 2000 e 2001 .....	27
QUADRO 2 – Reservas brasileiras de petróleo e gás natural	29
QUADRO 3 – Classificação dos principais hidrocarbonetos do petróleo .....	37
QUADRO 4 – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos do petróleo .....	43
QUADRO 5 – Outras propriedades físico-químicas e número de identificação do <i>Chemical Abstract System</i> (CAS) dos hidrocarbonetos do petróleo .....	47
QUADRO 6 – Correlação entre a concentração de gás sulfídrico na atmosfera do ambiente de trabalho, tempo de exposição e efeitos observados .....	108
QUADRO 7 – Comparação entre as concentrações de hidrocarbonetos em tecidos de ratos submetidos a exposições repetidas de 100 ppm .....	119
QUADRO 8 – Valores orientadores para alguns constituintes do petróleo presentes no solo adotados pelo Estado de São Paulo, Brasil e por alguns países .....	160

QUADRO 9 – Valores orientadores para alguns constituintes do petróleo presentes em águas subterrâneas adotados pelo Estado de São Paulo, Brasil e por alguns países .....	161
QUADRO 10 – Vantagens e desvantagens da bioventilação ....	192
QUADRO 11 – Vantagens e desvantagens da biopilha .....	194
QUADRO 12 – Vantagens e desvantagens da biorremediação <i>in situ</i> .....	196
QUADRO 13 – Vantagens e desvantagens do <i>landfarming</i> ....	198
QUADRO 14 – Vantagens e desvantagens do sistema de extração bifásica utilizando bomba única .....	199
QUADRO 15 – Vantagens e desvantagens do sistema de <i>air sparging</i> .....	201
QUADRO 16 – Vantagens e desvantagens da tecnologia de remediação: desorção térmica em baixa temperatura .....	204
QUADRO 17 – Comparação entre a fitorremediação, atenuação natural, biorremediação e outras tecnologias	208

## 1 Sinônimos

A palavra “petróleo” vem da terminologia grega *petra*, que significa rocha, e do latim *oleum*, que quer dizer óleo. “Óleo da Rocha” é um dos sinônimos do petróleo que melhor expressam a sua origem a partir das rochas porosas, as quais funcionam como reservatório subterrâneo para o petróleo, por milhões e milhões de anos (IARC, 1989; DOMASK, 1984).

O petróleo também é conhecido como óleo cru, petróleo cru, nafta, gasolina, *seneca oil* (uso medicinal) e ouro negro.

Na EINECS (*European Inventory of Existing Chemical Substances*) é identificado como petróleo, sob o registro CAS (*Chemical Abstract Service Registry Number*) Nº 8002-05-9.



### **2.1 Formação e utilização ao longo da história**

O petróleo pode ser encontrado naturalmente em determinadas formações geológicas como um combustível fóssil, resultante da transformação e decomposição da matéria orgânica de plantas aquáticas e animais pré-históricos. Esses seres decompostos foram-se acumulando, ao longo de milhões de anos (de 15 a 500 milhões de anos), no fundo dos mares e dos lagos e pântanos; sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre, transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo.

O óleo cru não permanece na rocha em que foi gerado – a rocha matriz – mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar – as bacias sedimentares. Estas bacias são formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo aloja-se ali, ocupando os poros rochosos e acumula-se, formando jazidas. Na parte mais alta é encontrado o gás natural; petróleo e água, nas mais baixas (UNICAMP, 2001).

O petróleo tem sido utilizado pelo homem desde a Antiguidade. Nabucodonosor usou o betume como material de liga nas construções dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos (UNICAMP, 2001).

Só no século XVIII, porém, é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

farmacêutica e na iluminação. Como medicamento, serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, enquanto seu uso externo combatia dores, câimbras e outras moléstias, conhecido como óleo de sêneca.

Até a metade do século retrasado, não havia ainda a idéia, ousada para a época, da perfuração de poços petrolíferos. As primeiras tentativas aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake. Após meses de perfuração, lutando contra diversas dificuldades técnicas, Drake encontrou o petróleo, em 27 de agosto de 1859 (UNICAMP, 2001).

Passados cinco anos, achavam-se constituídos, nos Estados Unidos, nada menos que 543 companhias entregues ao novo e rendoso ramo de atividades. Na Europa floresceu, em paralelo à fase de Drake, uma reduzida indústria de petróleo, que sofreu a dura competição do carvão, linhita, turfa e alcatrão – matérias-primas então entendidas como nobre.

Naquela época, as zonas urbanas usavam velas de cera, lâmpadas de óleo de baleia e iluminação por gás e carvão. Enquanto isso, no campo, o povo despertava com o sol e dormia ao escurecer por falta de iluminação noturna. Assim, as lâmpadas de querosene, por seu baixo preço, abriram novas perspectivas ao homem do campo, principalmente, permitindo-lhe ler e escrever à noite (UNICAMP, 2001).

Ao longo do tempo, o petróleo se foi impondo como fonte de energia eficaz. A invenção dos motores a gasolina e a diesel, no século retrasado, fez com que outros derivados, até então desprezados, passassem a ter novas aplicações. Hoje, além de grande utilização dos seus derivados, com o advento da petroquímica, centenas de novos produtos foram surgindo; muitos deles diariamente utilizados, como os plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, dentre outros. Assim, o petróleo, além de produzir combustível e energia, tornou-se imprescindível para garantir as comodidades da vida cotidiana.

No Brasil, a história do petróleo começou na Bahia, no ano de 1858. O decreto n.º 2266, assinado pelo Marquês de Olinda, concedeu a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene de iluminação, em terrenos situados nas margens do Rio Maraú, na Província da Bahia. No ano seguinte, em 1859, o inglês Samuel Allport, durante a construção da Estrada de Ferro Leste Brasileiro,



observou o gotejamento de óleo em Lobato, no subúrbio de Salvador (UNICAMP, 2001).

Em 1930, setenta anos depois e após vários poços perfurados sem sucesso em alguns estados brasileiros, o Engenheiro Agrônomo Manoel Inácio Bastos, realizando uma caçada nos arredores de Lobato, tomou conhecimento de que os moradores usavam uma lama preta, oleosa para iluminar suas residências. A partir de então, retornou ao local várias vezes para pesquisas e coletas de amostras, com as quais procurou interessar pessoas influentes, porém sem sucesso, sendo considerado um “maníaco” (UNICAMP, 2001).

Em 1932 foi até o Rio de Janeiro, onde foi recebido pelo Presidente Getúlio Vargas, a quem entregou o relatório sobre a ocorrência de Lobato. Finalmente, em 1933 o Engenheiro Bastos conseguiu empolgar o Presidente da Bolsa de Mercadorias da Bahia, Oscar Cordeiro, o qual passou a empreender campanhas visando a definição da existência de petróleo em bases comerciais na área. Diante da polêmica formada, com apaixonantes debates nos meios de comunicação, o Diretor-Geral do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, Avelino Inácio de Oliveira, resolveu em 1937 autorizar a perfuração de poços na área de Lobato, sendo que os dois primeiros não obtiveram êxito (UNICAMP, 2001).

Em 29 de julho de 1938, já sob a jurisdição do recém-criado Conselho Nacional de Petróleo - CNP, foi iniciada a perfuração do poço DNPM-163, em Lobato, que viria a ser o descobridor de petróleo no Brasil, quando no dia 21 de janeiro de 1939, o petróleo apresentou-se ocupando parte da coluna de perfuração (UNICAMP, 2001).

O poço DNPM-163, apesar de ter sido considerado antieconômico, foi de importância fundamental para o desenvolvimento da atividade petrolífera no Estado da Bahia. A partir do resultado desse poço, houve uma grande concentração de esforços na Bacia do Recôncavo, resultando na descoberta da primeira acumulação comercial de petróleo do país, o Campo de Candeias, em 1941 (UNICAMP, 2001).

Desta forma, a história do petróleo nacional pode ser dividida em três fases distintas:

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

- 1ª - Até 1938, com as explorações sob o regime da livre iniciativa. Neste período, a primeira sondagem profunda foi realizada entre 1892 e 1896, no Município de Bofete, Estado de São Paulo, por Eugênio Ferreira Camargo.
- 2ª - Nacionalização das riquezas do nosso subsolo, pelo Governo e criação do Conselho Nacional do Petróleo, em 1938.
- 3ª - Estabelecimento do monopólio estatal, durante o Governo do Presidente Getúlio Vargas que, em 3 de outubro de 1953, promulgou a Lei 2004, criando a Petrobras. Foi uma fase marcante na história do nosso petróleo, pelo fato de a Petrobras ter nascido do debate democrático, atendendo aos anseios do povo brasileiro e defendido por diversos partidos políticos (UNICAMP, 2001).

O petróleo continua sendo descoberto e explorado na plataforma continental e nos mais distantes rincões do subsolo nacional; recentemente foram inauguradas as instalações de escoamento de petróleo no Campo do Rio Urucu, na longínqua Bacia do Alto Amazonas (UNICAMP, 2001).

## 2.2 Atividades relacionadas ao petróleo

Inicialmente, o petróleo era obtido a partir de poços naturais ou escavações manuais, em terras ou águas rasas, passando a ser comercialmente explorado e utilizado somente a partir de 1859, com a descoberta do primeiro poço produtor na Pensilvânia, nos Estados Unidos. Em 1886, a Pensilvânia era responsável por 60% da produção mundial de petróleo, o que correspondia a 28 milhões de barris por ano (CHILES, apud IARC, 1989).

Atualmente, o petróleo é obtido por métodos e processos mecânicos de perfuração e exploração de poços, cada mais complexos e sofisticados tecnologicamente, chegando a ser produzido, na costa brasileira, a partir de poços submarinos localizados em lâminas d'água de até 2.000 metros de profundidade. O Brasil, hoje, é o 12º país em produção de petróleo e gás natural, com uma produção média diária de aproximadamente 1 milhão e 500 mil barris (BARBOSA, 1997; UNEP, 1992).

A produção nacional de petróleo e gás natural, representada principalmente pela produção da PETROBRAS, ocupa atualmente o 6º lugar entre os principais produtores mundiais, com uma produção média diária de aproximadamente 1 milhão e 500 mil barris (EVALUATE ENERGY, 2000). O QUADRO 1 apresenta a produção diária de petróleo, em milhões de barris, pelas maiores companhias de petróleo do mundo, nos dois últimos anos.

**QUADRO 1** – Posição ocupada pelas diferentes companhias petrolíferas mundiais quanto à produção de petróleo e gás natural, em milhões de barris/dia, nos anos 2000 e 2001

<b>Companhia de petróleo</b>	<b>Produção em 2000 (milhões de barris/dia)</b>	<b>Produção em 2001 (milhões de barris/dia)</b>
EXXON-MOBIL	4.277	4.255
SHELL	3.643	3.722
BRITISH PETROLEUM	3.183	3.352
CHEVRON-TEXACO	2.741	2.695
TOTALFINA ELF	2.059	2.131
PETROBRAS	1.565	1.638
ENI (AGIP)	1.187	1.369
CONOCO	746	866
PHILLIPS	829	821

**FONTE** – EVALUATE ENERGY, 2000

O ponto de partida na busca do petróleo é a Exploração, que realiza os estudos preliminares para a localização de uma jazida. Nesta fase é necessário analisar muito bem o solo e o subsolo, mediante a aplicação de conhecimentos de Geologia e de Geofísica, entre outros (UNICAMP, 2001).

A geologia realiza estudos na superfície que permitem um exame detalhado das camadas de rochas onde possa haver acumulação de petróleo. Quando se esgotam as fontes de estudos e pesquisas de Geologia, iniciam-se, então, as explorações geofísicas no subsolo. A Geofísica, mediante o emprego de certos princípios da Física, faz uma verdadeira radiografia do subsolo (UNICAMP, 2001).

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

Um dos métodos mais utilizados é o da Sísmica. Compreende verdadeiros terremotos artificiais provocados, quase sempre, por meio de explosivos, produzindo ondas que se chocam contra a crosta terrestre e voltam à superfície, sendo captadas por instrumentos que registram determinadas informações de interesse do geofísico (UNICAMP, 2001).

Nos locais previamente determinados pelas pesquisas geológicas e geofísicas, inicia-se a perfuração. O Poço Pioneiro é perfurado mediante o uso de uma sonda (ou Torre de Perfuração). Esse trabalho é feito através de uma Torre, que sustenta a coluna de perfuração, formada por vários tubos. Na ponta do primeiro tubo encontra-se a broca, que, triturando a rocha, abre o caminho das camadas subterrâneas. Comprovada a existência de petróleo, outros poços são perfurados para avaliar-se a extensão da jazida. Essa avaliação vai determinar se é comercialmente viável, ou não, produzir o petróleo descoberto. Caso positivo, o número de poços perfurados forma um Campo de Petróleo (UNICAMP, 2001).

Revelando-se comercial, começa a fase da Produção naquele Campo. Nesta fase, o óleo pode vir à superfície espontaneamente, impelido pela pressão interna dos gases. Nesses casos temos os chamados Poços Surgentes.

Para controlar esse óleo usa-se, então, um conjunto de válvulas denominado Árvore de Natal. Quando, entretanto, a pressão fica reduzida, são empregados processos mecânicos, como o Cavalo de Pau, equipamento usado para bombear o petróleo para a superfície, além de outros (UNICAMP, 2001).

Os trabalhos em mar seguem os mesmos critérios aplicados em terra, mas utilizam equipamentos especiais de perfuração e produção: as Plataformas e os Navios-Sonda.

Junto à descoberta do petróleo pode ocorrer, também, a do Gás Natural. Isso acontece, principalmente, nas bacias sedimentares brasileiras, onde o gás natural, muitas vezes, encontra-se dissolvido no petróleo, sendo separado durante as operações de produção. Tecnicamente denomina-se Gás Associado ao Petróleo (UNICAMP, 2001).

O petróleo e o gás descobertos não são totalmente produzidos. Boa parte deles fica em disponibilidade para futuras produções, em determinado momento. São chamadas Reservas de Petróleo e de Gás (UNICAMP, 2001). O QUADRO 2 apresenta as reservas brasileiras de petróleo e gás natural.

**QUADRO 2 – Reservas brasileiras de petróleo e gás natural**

TM	UNIDADE DA FEDERAÇÃO	PETRÓLEO E CONDENSADO							
		RESERVA PROVADA			RESERVA TOTAL				
		31/12/2001 (milhões de m <sup>3</sup> )	31/12/2000 (milhões de m <sup>3</sup> )	31/12/2001 (milhões de barris)	31/12/2001 (milhões de m <sup>3</sup> )	31/12/2001 (milhões de barris)	31/12/2000 (milhões de barris)		
TERRA	Amazonas	20,947	131,757	20,483	128,838	23,981	150,84	24,96	156,998
	Ceará	1,057	6,649	0,419	2,636	2,483	15,618	3,629	22,826
	R. G. Norte	43,047	270,766	45,023	283,195	54,869	345,126	61,232	385,149
	Alagoas	2,039	12,825	1,474	9,271	3,447	21,682	2,899	18,235
	Sergipe	33,403	210,105	28,432	178,837	37,285	234,523	34,29	215,684
	Bahia	33,092	208,149	30,344	190,864	43,696	274,848	39,82	250,468
	Espírito Santo	10,935	68,781	9,628	60,56	27,348	172,019	27,727	174,403
	Paraná								
	Subtotal Terra	<b>144,52</b>	<b>909,031</b>	<b>135,803</b>	<b>854,201</b>	<b>193,109</b>	<b>1.214,66</b>	<b>194,557</b>	<b>1.223,76</b>
	MAR	Ceará	10,288	64,712	14,418	90,689	11,431	71,901	32,856
R. G. Norte		10,918	68,674	10,39	65,353	17,727	111,503	19,157	120,498
Alagoas		0,226	1,422	0,328	2,063	0,405	2,547	0,539	3,39
Sergipe		4,438	27,915	5,841	36,741	9,385	59,032	12,021	75,614
Bahia		0,22	1,384	3,13	19,688	0,715	4,497	3,564	22,418
Espírito Santo		0,982	6,177	0,537	3,378	1,701	10,699	1,58	9,938
Rio de Janeiro		1,172,60	7,375,64	1,171,09	7,366,13	1,817,62	11,432,86	1,785,96	11,233,70
São Paulo		0,828	5,208	0,921	5,793	0,828	5,208	0,921	5,793
Paraná		3,98	25,034	3,292	20,707	10,989	69,121	9,461	59,51
Subtotal Mar		<b>1,204,48</b>	<b>7,576,17</b>	<b>1,209,94</b>	<b>7,610,54</b>	<b>1,870,81</b>	<b>11,767,36</b>	<b>1,866,06</b>	<b>11,737,52</b>
Total Nacional	<b>1,349,00</b>	<b>8,485,20</b>	<b>1,345,75</b>	<b>8,464,74</b>	<b>2,063,91</b>	<b>12,982,02</b>	<b>2,060,62</b>	<b>12,961,28</b>	

FONTE – BRASIL, 2001



*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

Dos campos de produção, seja em terra ou mar, o petróleo e o gás seguem para o parque de armazenamento, onde ficam estocados. Este parque é uma grande área na qual se encontram instalados diversos tanques interligados por tubulações. O transporte na indústria petrolífera se realiza por Oleodutos, Gasodutos, Navios Petroleiros e Terminais Marítimos (UNICAMP, 2001).

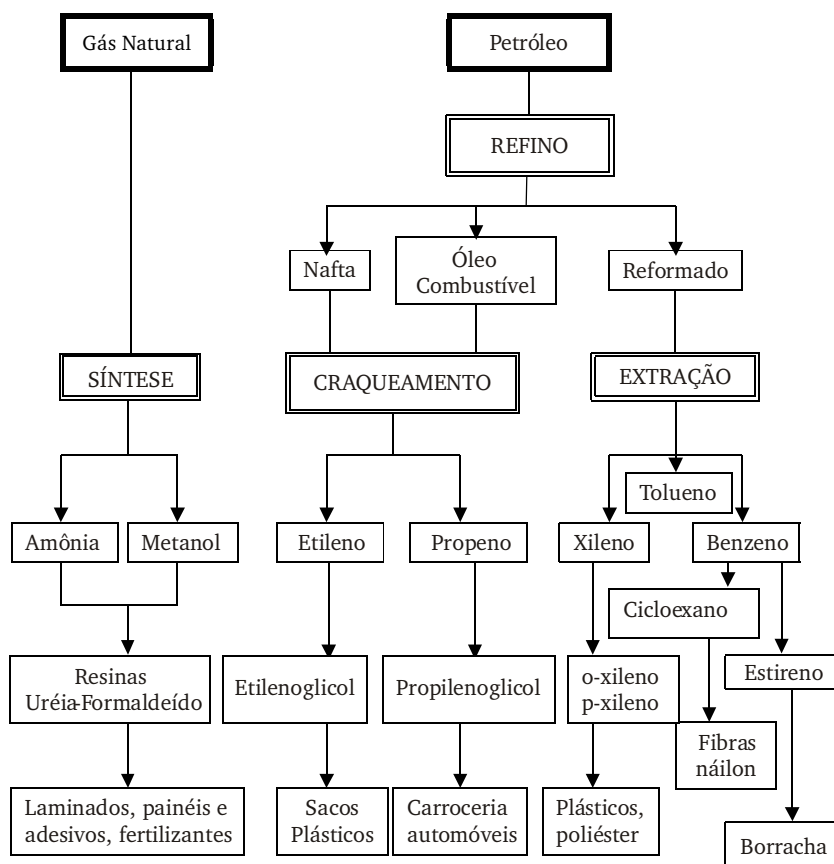
O petróleo e seus inúmeros produtos e derivados têm diversas aplicações na produção de energia e lubrificação. O petróleo e o gás natural são responsáveis por aproximadamente 50 % da energia empregada em todo o mundo. Estes produtos são desenvolvidos pela indústria de transformação química e petroquímica, mediante refino (CONCAWE, 2001).

Nos primeiros anos de refinação, o óleo cru era separado simplesmente para a obtenção de querosene, utilizando-se alambiques de bateladas. Com o advento do automóvel e de outros motores à combustão, gasolinas aprimoradas, óleos combustíveis e lubrificantes tornaram-se uma necessidade. As refinarias foram, então, modificadas para efetuar o craqueamento das frações mais pesadas de óleo cru e produzir misturas mais leves destinadas à obtenção de gasolinas para automóveis e aviação. Ao mesmo tempo, a indústria de produtos químicos estava aumentando a sua demanda de derivados do petróleo, como benzeno, cumeno, nafta e olefinas, dentre outros (BURGESS, 1997; CONCAWE, 2001).

Atualmente, o petróleo serve como matéria-prima para a produção anual de cerca de três bilhões de toneladas de produtos químicos, como combustíveis, solventes, óleos lubrificantes, parafinas, asfaltos e outros derivados. Diferentes tipos de processos de síntese e transformação petroquímica são necessários para a produção dos mais diversos produtos derivados do petróleo e do gás natural (FIGURA 1) (BURGESS, 1997; CONCAWE, 2001).

Antes de estar pronto o óleo cru para a etapa do refino devem-se remover impurezas, como a areia e o sal. Ao mesmo tempo, o teor de água é reduzido utilizando-se filtros, agentes desemulsificantes e floculantes. A especificação de óleo cru na linha é de menos de 5% de água. A retirada da água é feita no próprio local de exploração e repetida em cada local de recepção ou armazenamento para quebrar a emulsão

óleo-água formada durante o transporte na linha. Em alguns casos, as refinarias utilizam terra diatomácea ou cristobalita (sílica formada na calcinação mineral) (BURGESS, 1997).



**FIGURA 1** – Representação esquemática dos principais processos de transformação química do petróleo, gás natural e alguns dos seus respectivos derivados

**FONTE** – NEIVA, 1983

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

A concentração do enxofre no óleo varia de 0,2% (Golfo Pérsico) a 4% (México e Venezuela). O enxofre advém de mercaptanas, dissulfetos e ácido sulfídrico que lixiviaram para o óleo. Óleos com elevada concentração de enxofre têm maior impacto nas operações da refinaria devido aos seus efeitos corrosivos. As mercaptanas têm limite olfativo de ppb e representam um sério problema ambiental (BURGESS, 1997).

Por muitos anos, utilizou-se ácido sulfúrico para extrair compostos à base de enxofre, gerando lodo ácido, que exigia tratamento prévio à disposição. O ácido sulfúrico foi substituído por ácido fluorídrico. Esses métodos ácidos estão sendo substituídos por técnicas catalíticas usando níquel, cobalto, e catalisadores à base de molibdênio em grânulos, *pellets* ou pó (dessulfuração catalítica ou hidrotreatamento) (BURGESS, 1997).

Depois da retirada de água e dessalinização, o óleo é processado em caldeiras para a vaporização parcial. É aquecido a 340-345°C antes do fracionamento. O óleo aquecido entra na torre de destilação em duas frações: parte sobe e a outra parte resfria-se a medida que ascende. As frações de peso molecular mais alto condensam-se nos pratos mais baixos. O resto do vapor que não se condensou é levado para uma planta de tratamento. Esse vapor contém alta porcentagem de hidrocarbonetos recuperáveis com líquido. Esta destilação primária é realizada, primeiramente, à pressão atmosférica. As frações mais pesadas sofrem, então, processo de destilação a vácuo (BURGESS, 1997).

O gás (gasóleo) proveniente da destilação simples e a vácuo pode ser processado no craqueamento catalítico para produzir olefinas, diolefinas, hidrocarbonetos aromáticos e nafteno. O óleo pesado e o gasóleo vão para o craqueador catalítico, a 470-550°C e 10-30 psi, e através da interação com os catalisadores (zeolitas, alumina-silicatos, argila em *pellets* ou pó), 50 a 80% é craqueado em gasolina e em óleo combustível leve e pesado. Uma característica da operação é a formação de elevada porcentagem de compostos de aromáticos. A superfície do catalisador fica recoberta de depósitos de carbono leve e deve ser regenerada mediante aquecimento a 540-650°C em contato com o ar (BURGESS, 1997).

Os destilados e o querosene cru são tratados na planta de hidrogenação para conversão destas matrizes em produtos de ponto de ebulição mais baixos. No primeiro estágio da operação, a 300°C e pressão



3.000 psi, enxofre e nitrogênio são removidos. O craqueamento ocorre no segundo estágio, no berço catalítico de cobalto-molibdênio ou cobalto-níquel, em temperatura de 315°C e pressão de 1.500 psi. Produtos apresentando larga faixa de ebulição são formados e podem ser fracionados em produtos úteis (querosene, óleo diesel, óleo combustível leve) (BURGESS, 1997).

A nafta pesada, contendo naftenos e parafinas, é processada através de unidades de reforma catalítica que convertem o material a hidrocarbonetos aromáticos. Este processo é conduzido em elevada temperatura, utilizando-se como catalisador platina ou paládio, ou níquel-cobalto. O produto é utilizado diretamente na refinaria para melhorar a octanagem da gasolina ou vendido para petroquímicas (BURGESS, 1997).

A fração de menor ponto de ebulição, saída da destilação primária, é primeiramente processada na planta de gás, onde os hidrocarbonetos líquidos encontrados na fase de vapor são separados dos gases combustíveis, como propano e butano. Alguns dos hidrocarbonetos podem ir diretamente para a unidade de gasolina, porém outros podem sofrer processo de alquilação. No processo, olefinas (etileno, propileno e butileno) passam através de um catalisador ácido e formam nafta e outros hidrocarbonetos. A corrente é fracionada por destilação e os produtos são isolados. Os catalisadores mais utilizados são ácidos fosfórico, sulfúrico e fluorídrico em suporte granular (BURGESS, 1997).

O resíduo da destilação a vácuo é levado para uma torre de fracionamento para retirar todos os componentes leves. O material restante irá para reatores chamados tambores de coqueamento. Os subprodutos desses processos incluem os asfaltos, óleos combustíveis pesados ou tipo *bunker* e o coque (BURGESS, 1997).

Devido ao enorme aumento na escala de produção, transporte e utilização mundial, o petróleo tem-se tornado um dos principais contaminantes de vários ecossistemas, especialmente dos oceanos. Anualmente, de uma produção mundial de 3,2 bilhões de toneladas de petróleo, aproximadamente 3,2 milhões de toneladas contaminam o meio ambiente marinho. Isto significa que é despejado um barril de petróleo nos oceanos para cada 1.000 barris produzidos ao ano, e nos permite estimar que nos próximos 75 anos, 2 bilhões de barris poderão atingir, inadvertidamente, o Meio Ambiente (UNEP, 1992).



### **3 Composição do petróleo**

A composição química e a natureza física do petróleo podem variar significativamente. A relação entre a composição química do petróleo e sua origem e idade geológica não está, ainda, totalmente esclarecida, embora já tenha sido constatado que o petróleo americano geologicamente mais velho é constituído principalmente por hidrocarbonetos parafínicos, enquanto os mais novos são ricos em compostos naftênicos. A composição natural do petróleo pode variar entre os diferentes reservatórios dos países produtores. Geralmente, a classificação mais adequada para qualquer tipo de petróleo deve ser realizada com base na identificação do campo e poço produtor (IARC, 1989).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, assim como baixas concentrações de compostos orgânicos metálicos, principalmente níquel e vanádio.

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos exclusivamente de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono, dispostas em diversas configurações estruturais. A partir da identificação do primeiro hidrocarboneto, em 1857, os estudos sobre a composição e as propriedades físico-químicas do petróleo evoluíram bastante. Atualmente, podem ser identificados mais de 270 tipos distintos de hidrocarbonetos na composição dos diferentes derivados do petróleo (CONCAWE, 2001; OPS, 1996; WHO, 1982).

De forma geral, encontram-se três principais grupos de hidrocarbonetos no petróleo: parafínicos, naftênicos e aromáticos.

A TABELA 1 apresenta alguns diferentes exemplos de hidrocarbonetos que, apesar de possuírem o mesmo número de átomos de carbono, têm diferentes estruturas moleculares e, conseqüentemente, propriedades e características físico-químicas também distintas.

**TABELA 1** – Diferenças entre os hidrocarbonetos em relação ao número de átomos de carbono e disposição estrutural molecular

Nº Átomos de Carbono	Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos
C6	n-Hexano	Cicloexano	Benzeno
C7	n-Heptano	Metilcicloexano	Tolueno
C8	n-Octano	1,2-Dimetilcicloexano	o-Xileno
C9	n-Nonano	1,2,4-Trimetilcicloexano	1,2,4-Trimetilbenzeno
C10	n-Decano	t-Butilcicloexano	t-Butilbenzeno

No petróleo podem ser encontrados hidrocarbonetos saturados e insaturados, dependendo do respectivo grau de saturação dos átomos de carbono pelos átomos de hidrogênio, em sua estrutura molecular.

**Hidrocarbonetos saturados.** Os hidrocarbonetos saturados contêm um número suficiente de átomos de hidrogênio capazes de saturar todos os átomos de carbono, apresentando, portanto, somente ligações simples entre estes. As moléculas dos hidrocarbonetos saturados podem apresentar-se dispostas sob a forma de cadeias abertas, conhecidos como hidrocarbonetos parafínicos ou alifáticos e, em forma de anel, chamados de hidrocarbonetos naftênicos ou ciclo-parafínicos.

Os hidrocarbonetos saturados são identificados através do sufixo “ano”, conhecidos como alcanos e cicloalcanos, respectivamente, como o pentano e o ciclopentano (POTTER, SIMMONS, 1998).

Os hidrocarbonetos parafínicos ou alifáticos saturados, também chamados de alcanos, podem ser classificados em parafinas normais (normal-parafinas) ou seus respectivos isômeros, as isoparafinas. Os isômeros são definidos como compostos com a mesma fórmula química, isto é, com o mesmo número e tipo de átomos, mas com diferenças quanto à sua disposição estrutural e, conseqüentemente, quanto às suas características físico-químicas, como densidade e ponto de ebulição, por exemplo (DOMASKI, 1984).

Os alcanos de cadeia retilínea são identificados pela letra *n* precedendo o seu nome, e os de cadeia ramificada pelo prefixo *iso*, como o butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) em *n*-butano e isobutano, por exemplo.

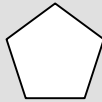

**Hidrocarbonetos insaturados.** Os hidrocarbonetos insaturados não contêm átomos de hidrogênio em quantidade suficiente para saturar todos os seus carbonos. Os hidrocarbonetos insaturados podem também ter sua estrutura disposta em cadeias abertas ou em forma de anel benzênico.

Os hidrocarbonetos insaturados de cadeia benzênica, conhecidos como aromáticos, caracterizam-se por possuírem um ou mais anéis benzênicos, nos quais grupos de seis moléculas de carbono-hidrogênio estão dispostos sob a forma de um hexágono, através de duplas ligações alternadas.

Enquanto os de cadeia aberta, com uma ou mais duplas ligações, são conhecidos como alcenos. Um alceno é a forma insaturada do seu alcano correspondente, como o buteno (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) em relação ao butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), por exemplo. Para identificar os alcenos com uma dupla ligação, também chamados de olefinas, é utilizado o sufixo “eno”, e para aqueles com duas duplas ligações, ou diolefinas, o sufixo “dieno”, como o butadieno (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>).

O QUADRO 3 apresenta alguns dos principais hidrocarbonetos presentes no petróleo, e algumas das respectivas estruturas moleculares.

**QUADRO 3** – Classificação dos principais hidrocarbonetos do petróleo

	<b>Parafínicos (Alcanos)</b>	normal-Parafinas (cadeia retilínea)	n-Pentano	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
<b>Saturados</b>		Isoparafinas (cadeia ramificada)	Isopentano	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>
	<b>Naftênicos</b>	Cicloalcanos	Ciclopentano	
<b>Insaturados</b>	<b>Aromáticos</b>	Benzeno		

**FONTES** – POTTER, SIMMONS, 1998; GÓES, 1997

A TABELA 2 apresenta os principais hidrocarbonetos presentes no óleo cru.

**TABELA 2** – Principais hidrocarbonetos componentes do óleo cru

<b>Composto</b>	<b>Nº de carbonos</b>	<b>EC</b>	<b>% de peso</b>
<b>Alcanos de cadeia aberta</b>			
n-Hexano	6	6	0,7-1,8
n-Heptano	7	7	0,8-2,3
n-Octano	8	8	0,9-1,9
n-Nonano	9	9	0,6-1,9
n-Decano	10	10	1,8
n-Undecano	11	11	1,7
n-Dodecano	12	12	1,7
<b>Alcanos ramificados</b>			
2,2-Dimetilbutano	6	5,37	0,04
2,3-Dimetilbutano	6	5,68	0,04-0,14
2-Metilpentano	6	5,72	0,3-0,4
3-Metilpentano	6	5,85	0,3-0,4
3-Etilpentano	7		0,05
2,4-Dimetilpentano	7	6,31	0,05
2,3-Dimetilpentano	7	6,69	0,1-0,6
2,2,4-Trimetilpentano	8	6,89	0,004
2,3,3-Trimetilpentano	8	7,58	0,006
2-metil-3-etilpentano	8	7,66	0,04
2-Metilexano	7	6,68	0,7
3-Metilexano	7	6,76	0,19-0,5
2,2-Dimetilexano	8	,25	0,01-0,1
2,3-Dimetilexano	8	7,65	0,06-0,16
2,4-Dimetilexano	8	7,38	0,06
2,5-dimetilexano	8	7,36	0,06
3,3-Dimetilexano	8	7,45	0,03
2,3-Dimetileptano	9	8,64	0,05
2,6-Dimetileptano	9	8,47	0,05-0,25
2-Metiloctano	9		0,4
3-Metiloctano	9	8,78	0,1-0,4
4-Metiloctano	9	8,71	0,1
<b>Cicloalcanos</b>			
Ciclopentano	5	5,66	0,05
Metilciclopentano	6	6,27	0,3-0,9

(continua)

Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Composto	Nº de carbonos	EC	% de peso
1,1-Dimetilciclopentano	7	6,72	0,06-0,2
1-trans-2-Dimetilciclopentano	7	6,87	0,15-0,5
1-cis-3-Dimetilciclopentano	7	6,82	0,2
1-trans-3-Dimetilciclopentano	7	6,85	0,2-0,9
1,1,2-Trimetilciclopentano	8	7,67	0,06
1,1,3-Trimetilciclopentano	8	7,25	0,3
1-trans-2-cis-3-Trimetilciclopentano	8	7,51	0,3-0,4
1-trans-2-cis-4-Trimetilciclopentano	8		0,2
1-trans-2-Dimetilcicloexano	8	7,94	0,3
Etilcicloexano	8	8,38	0,2
Cicloexano	6	6,59	0,7
1-trans-2-trans-4-Trimetilcicloexano	9		0,2
<b>Alquilbenzenos</b>			
Benzeno	6	6,5	0,04-0,4
Tolueno	7	7,58	0,09-2,5
Etilbenzeno	8	8,5	0,09-0,31
<i>o</i> -Xileno	8	8,81	0,03-0,68
<i>m</i> -Xileno	8	8,6	0,08-2,0
<i>p</i> -Xileno	8	8,61	0,09-0,68
1-Metil-4-etilbenzeno	9	9,57	0,03-0,13
1-Metil-2-etilbenzeno	9	9,71	0,01-0,09
1-Metil-3-etilbenzeno	9	9,55	0,04-0,4
1,2,3-Trimetilbenzeno	9	10,06	0,1
1,2,4-Trimetilbenzeno	9	9,84	0,13-0,69
1,3,5-Trimetilbenzeno	9	9,62	0,05-0,18
1,2,3,4-Tetrametilbenzeno	10	11,57	0,2
Bifenila	12	14,26	0,006-0,04
<b>Benzonaftenos</b>			
Indano	9	10,27	0,07
Tetraidronaftaleno	10	11,27	0,03
5-Metil-hidronaftaleno	11		0,08
6-Metil-hidronaftaleno	11		0,09
Fluoreno	13	16,55	0,003-0,06
<b>Alquilnaftalenos</b>			
Naftaleno	10	11,69	0,02-0,09
<b>Aromáticos polinucleares</b>			
Fenantreno	14	19,36	0,003-0,05

FONTE – GUSTAFSON et al., 1997

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

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

Apesar de cada petróleo obtido de um diferente campo ou poço produtor ser considerado uma mistura única, o *American Petroleum Institute* reconhece, de acordo com a composição dos seus hidrocarbonetos e, principalmente, dos compostos sulfúricos, dois tipos de petróleo característicos. Este tipo de classificação é muito utilizado na identificação do petróleo, e muito importante sob o ponto de vista da saúde e segurança, classifica o petróleo em doce ou ácido. O petróleo doce apresenta, em sua composição, concentrações muito pequenas de enxofre e seus compostos. No petróleo doce encontramos até 6 ppm de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), enquanto no óleo ácido, o gás sulfídrico pode atingir concentrações atmosféricas da ordem de 50 a 180 mil ppm (PETROBRAS, 1994).

A composição dos principais hidrocarbonetos presentes nesses dois tipos de petróleo é apresentada na TABELA 3, considerando sua diferença quanto à concentração dos compostos sulfúricos.

**TABELA 3** – Composição dos principais hidrocarbonetos nos petróleos doce e ácido

<b>Composição percentual dos hidrocarbonetos</b>		
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>Óleo doce (0,2% de enxofre)</b>	<b>Óleo ácido (2,5 % de enxofre)</b>
Parafínicos (alcanos)	8-18 %	55-70 %
Naftênicos (cicloalcanos)	70-75 %	20-23 %
Aromáticos	7-22 %	10-22 %

**FONTE** – IARC, 1989



## 4 Propriedades físico-químicas dos componentes do petróleo

As propriedades físico-químicas do petróleo são determinadas por sua composição total e características de cada um dos seus constituintes. As características físicas, como densidade específica, viscosidade e ponto de ebulição, dependem dessas mesmas propriedades relativas a cada um dos compostos do petróleo.

A densidade específica do petróleo é expressa em graus API, de acordo com uma escala estabelecida pelo *American Petroleum Institute*. A relação entre densidade específica e graus API é definida como: **densidade específica =  $141,5 / (131,5 + \text{graus API})$**  (OVERTON et al., 1994).

O petróleo pode ser classificado, de acordo com sua densidade relativa, em leve, médio e pesado. O petróleo considerado leve apresenta uma densidade inferior a 0,82; o médio pode variar entre 0,82 e 0,97; e o pesado tem uma densidade superior a 0,97.

Na TABELA 4 são apresentadas algumas características e propriedades físico-químicas do petróleo de acordo com a sua origem geográfica.

Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo podem apresentar-se sob diferentes formas físicas. Sob condições normais de temperatura e pressão, os hidrocarbonetos podem apresentar-se sob as formas gasosa, líquida ou sólida, dependendo do número e disposição dos átomos de carbono nas suas moléculas.

Os hidrocarbonetos com estruturas moleculares de até quatro átomos de carbono apresentam-se sob a forma de gás, como o gás natural liquefeito (GLP), por

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

exemplo. Os hidrocarbonetos de 5 a 25 átomos de carbono apresentam-se sob a forma líquida, como o hexano, e sob a forma sólida aqueles com mais de 25 átomos, como os constituintes da graxa e parafina (GÓES, 1997).

**TABELA 4** – Composição e propriedades do petróleo de acordo com sua origem

Propriedades	Baía Prudhoe	Louisiana	Kuwait	Bacia de Campos
Densidade (°API)	27	37	31,4	19,6
Densidade relativa (g/ml) a 20°C	0,893	0,840	0,869	0,9331
Saturados (% p/p)* (% m/m)**	61,2 *	65,19 *	50,2 *	41,3 **
Aromáticos	35,6	26,3	28,4	32,9
Asfaltenos	1,2	0,2	3,5	2,1
Vanádio (mg/kg)	20	1,9	28	29
Níquel (mg/kg)	10	2,2	7,7	21
Enxofre (% p/p)	0,94	0,25	2,44	0,67 **
Nitrogênio (% p/p)	0,23	0,69	0,14	0,43 **

**FONTES** – CONCAWE, 2001; CENPES, 2001; OVERTON et al., 1994

\* peso/peso

\*\* massa/massa

Dependendo do tipo de formação geológica do campo produtor, a consistência e coloração do petróleo podem variar de líquido amarelo-amarronzado a preto viscoso e semi-sólido. Esta variação está diretamente relacionada com o tipo de hidrocarboneto predominante.

O petróleo constituído basicamente por hidrocarbonetos de cadeia pequena poderá apresentar-se na forma líquida e conter grande quantidade de gás dissolvido, enquanto aquele contendo uma proporção maior de hidrocarbonetos de cadeia longa será altamente viscoso, com nenhuma ou pouca presença de gás (WHO, 1982).

A interação dos hidrocarbonetos entre si e a sua solubilidade na água dependerão da polaridade de suas moléculas. Geralmente, quanto maior a sua polaridade maior será a sua solubilidade na água e o seu ponto de ebulição. Os hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis na água e menos voláteis do que os hidrocarbonetos parafínicos com o mesmo número de átomos de carbono correspondentes.

Os QUADROS 4 e 5 apresentam as propriedades físico-químicas dos principais componentes do petróleo.

Considerando a persistência dos hidrocarbonetos do petróleo no meio ambiente, uma característica física muito importante desses compostos é o conhecimento do seu ponto de ebulição. Geralmente a persistência dos hidrocarbonetos está diretamente relacionada ao seu respectivo ponto de ebulição. Quanto maior a temperatura de ebulição, tanto maior será a permanência de um hidrocarboneto no meio ambiente (WHO, 1982).

O ponto de ebulição de um hidrocarboneto depende do número de átomos de carbono presentes em sua molécula. Para os hidrocarbonetos parafínicos pode-se dizer que há um aumento de 20°C no seu ponto de ebulição, para cada átomo de carbono acrescentado no comprimento de sua cadeia.

**QUADRO 4** – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos do petróleo

Composto	Nº C	EC	PM	S/mg	DS	PV	H c/c	log K <sub>ow</sub>
<b>Alquilbenzenos</b>								
Benzeno	6	6,50	78,11	1780	0,8765	1,25E-01	2,25E-01	2,13
Tolueno	7	7,58	92,13	515	0,8669	3,75E-02	2,74E-02	2,69
Etilbenzeno	8	8,50	106,2	152	0,867	1,25E-02	3,58E-01	3,13
m-Xileno	8	8,60	106,2	160	0,8842	1,09E-02	2,95E-01	3,20
p-Xileno	8	8,61	106,2	215	0,8611	1,15E-02	2,33E-01	3,18
o-Xileno	8	8,81	106,2	220	0,8802	1,15E-02	2,28E-01	3,15
Estireno	8	8,83	104,14	300	0,906	7,90E-03	1,23E-01	3,05
Isopropilbenzeno	9	9,13	120,2	50	0,8618	6,02E-03	5,92E-01	3,63
n-Propilbenzeno	9	9,47	120,2	52	0,862	4,44E-03	4,20E-01	3,69
1-Metil-3-etilbenzeno	9	9,55	120,2		0,8645	3,86E-03		3,63
1-Metil-4-etilbenzeno	9	9,57	120,2	95	0,8614	3,90E-03	2,02E-01	3,63
1,3,5-Trimetilbenzeno	9	9,62	120,2	50	0,8652	3,21E-03	3,15E-01	3,58
1-Metil-2-etilbenzeno	9	9,71	120,2	75	0,8867	3,26E-03	2,14E-01	3,63
1,3,4-Trimetilbenzeno	9	9,84	120,2	57	0,8758	2,66E-03	2,30E-01	3,60
t-Butilbenzeno	10	9,84	134,22	30	0,8665	2,82E-03	5,17E-01	4,11
Isobutilbenzeno	10	9,96	134,22	10,1	0,8532	2,47E-03	1,34E+00	4,01
Sec-Butilbenzeno	10	9,98	134,22	17	0,8621	2,37E-03	7,63E-01	4,10
1,2,3-Trimetilbenzeno	9	10,06	120,2	70	0,8944	1,97E-03	1,38E-01	3,55
1-Metil-3-Isopropilbenzeno	10	10,09						4,10
1-Metil-4-Isopropilbenzeno	10	10,13	134,22	34	0,857	2,01E-03	3,25E-01	4,10
1,3-Dietilbenzeno	10	10,40						4,10
1,4-Dietilbenzeno	10	10,46						4,10
N-Butilbenzeno	10	10,50	134,22	13,8	0,8601	1,35E-03	5,38E-01	4,26
1,3-Dimetil-5-etilbenzeno	10	10,51						4,14
1,2-Dietilbenzeno	10	10,52						4,10
1,4-Dimetil-2-etilbenzeno	10	10,68						4,14
1,2-Dimetil-4-etilbenzeno	10	10,75						4,14
1,3-Dimetil-2-etilbenzeno	10	10,81						4,14

(continua)

(continuação)

Composto	Nº C	EC	PM	S/mg	DS	PV	H c/c	log K <sub>H,O</sub>
1-Metil-4-t-etilbenzeno	11	10,92						4,73
1,2-Dimetil-3-etilbenzeno	10	10,93						4,14
1,2,4,5-Tetrametilbenzeno	10	11,05	134,22	3,48	0,838	6,51E-04	1,03E+00	4,10
1,2,3,5-Tetrametilbenzeno	10	11,09	134,22		0,8585	6,12E-04		4,04
n-Pentilbenzeno	11	11,49	148,25	3,85	0,8585	4,34E-01	6,84E-01	4,90
1,2,3,4-Tetrametilbenzeno	10	11,57	134,22		0,9052	4,44E-04		3,90
1,3,5-Trietilbenzeno	12	12,10						5,23
1,2,4-Trietilbenzeno	12	12,29						5,23
n-Hexilbenzeno	12	12,50	162,28	1,02	0,861	1,34E-	8,74E-01	5,52
4-Metilbifenila	13	14,92	168,24	4,05	1,105			4,63
4,4-Dimetilbifenila	14	16,55	182,27	0,175	0,917			5,09
Isopentilbenzeno	11							4,90
1,3-Dimetil-5-t-butilbenzeno	12							5,23
Fenilcicloexano	12							4,99
1-t-Butil-3,4,5-trimetilbenzeno	13							5,72
n-Heptilbenzeno	13	5,82	8,62E+04					
n-Octilbenzeno	14	6,34						
Xileno (mistura de isômeros)	8		106,2	180		5,76E+00		
1-Metil-2-n-propilbenzeno	10							4,10
1-Metil-3-n-propilbenzeno	10							4,10
1-Metil-2-isopropilbenzeno	10							4,10
1,3-Dimetil-4-etilbenzeno	10							4,14
1-Metil-3-t-butilbenzeno	11							4,73
<b>Alquilnaftaleno</b>								
1,4,5-Trimetilnaftaleno	13	10,60	176,2	2,1		1,64E-05	2,31E-02	5,00
Naftaleno	10	11,69	128,19	31	1,03	3,63E-04	1,74E-02	3,37
2-Metilnaftaleno	11	12,84	142,2	25	10,058	1,11E-04	2,07E-02	3,86
1-Metilnaftaleno	11	12,99	142,2	28	1,022	8,72E-05	1,81E-02	3,87
1,5-Dimetilnaftaleno	12	13,87	156,23	3,1				4,38
2-Etilnaftaleno	12	13,99	156,23	8	0,992	3,95E-05	3,15E-02	4,40
1-Etilnaftaleno	12	14,41	156,23	10,1	10,082	2,48E-05	1,57E-02	4,40
2,6-Dimetilnaftaleno	12	14,60	156,23	1,7	1,142	9,15E-02	5,19E-02	4,31
1,4-Dimetilnaftaleno	12	14,60	156,23	11,4	10,166	2,24E-05	1,26E-02	4,37
1-3-Dimetilnaftaleno	12	14,77	156,23	8	10,144			4,42
2,3-Dimetilnaftaleno	12	15,00	156,23	2,5	1,003	6,09E-05	2,52E-02	4,40
1-Fenilnaftaleno	16							5,06
<b>Aromáticos Polinucleares</b>								
Fenantreno	14	19,36	178,2	1,1	1,03	1,12E-06	1,31E-03	4,57
Antraceno	14	19,43	178,2	0,045	1,283	7,68E-03	1,60E-03	4,54
9-Metilantraceno	15	20,45	192,26	0,261	1,065		4,30E-02	5,07
2-Metilantraceno	15	20,73	192,26	0,03	1,81			5,15
1-Metilfenantreno	15	20,73	192,26	0,27				5,14
Pireno	16	20,80	202,3	0,132	1,271	1,17E-07	3,71E-04	5,18
Benz(a)antraceno	18	26,37	228,3	0,011	12,544	5,98E-09	2,34E-04	5,91
Trifenileno	18	26,61	228,3	0,043	1,302	1,19E-09	4,84E-06	5,49
Criseno	18	27,41	228,3	0,0015	1,274	1,06E-09	1,80E-04	5,79
Benz(e)pireno	20	31,17	252,3	0,004		2,38E-10	8,07E-06	6,44
Benz(a)pireno	20	31,34	252,3	0,0038		2,10E-10	1,86E-05	6,04
Pirileno	20	31,34	252,32	0,0004	1,35		1,21E-06	6,25
1,2,5,6-Dibenzantraceno	22	33,92	278,4	0,0005	1,28	1,33E-08	3,07E-06	6,75
Benz(ghi)perileno	21	34,01	268,36	0,0003		2,22E-10	3,03E-05	6,50
Coroneno	24	34,01	300,36	0,0001				6,75
3-metilcolantreno	21		268,36	0,0019	1,28	3,41E-10	5,85E-05	6,42
Pireno	22		278,3	0,0004				7,19
2-Etilantraceno	16		206,3	0,03				5,15
9,10-Dimetilantraceno	16		206,3	0,056				5,25
1-Metilpireno	17							5,45
5-Metilcriseno	19		242,1	0,0073				6,42

(continua)

Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Composto	Nº C	EC	PM	S/mg	DS	PV	H c/c	log K <sub>H2O</sub>
<b>Alcanos de cadeia aberta</b>								
Propano	3	3,00	44,09	62,4	0,58	8,50E+00	2,89E+01	2,36
n-Butano	4	4,00	58,13	61,4	0,5786	2,40E+00	3,87E+01	2,89
n-Pentano	5	5,00	72,15	38,5	0,6262	6,75E-01	5,17E+01	3,45
n-Hexano	6	6,00	86,17	9,5	0,6593	1,99E-01	7,39E+01	4,11
n-Heptano	7	7,00	100,21	2,93	0,6837	6,03E-02	8,43E+01	5,00
n-Octano	8	8,00	114,23	0,66	0,7027	1,78E-02	1,26E+02	5,15
n-Nonano	9	9,00	128,26	0,22	0,7177	5,64E-03	1,34E+02	5,65
n-Decano	10	10,00	142,29	0,052	0,7301	1,73E-03	1,93E+02	6,25
n-Undecano	11	11,00	156,32	0,04	0,7402	5,15E-04	7,49E+01	6,94
n-Dodecano	12	12,00	170,33	0,0037	0,7487	1,55E-04	3,17E+02	7,24
n-Tridecano	11	11,00	156,32	0,04	0,7402	5,15E-04	7,49E+01	6,94
n-Tetradecano	14	14,00	198,4	0,0007		3,83E-05	1,56E+02	7,20
n-Pentadecano	15	15,00	212,42		0,769	1,53E-05		8,63
n-Hexadecano	16	16,00	226,4	5,00E-05	0,7749	6,30E-06	1,57E+02	8,25
n-Heptadecano	17	17,00	240,4		0,778	2,68E-06		9,69
n-Octadecano	18	18,00	254,4	4,00E-06	0,777	1,14E-06	2,51E+02	9,32
n-Nonadecano	19	19,00	268,53		0,777	4,99E-07		10,74
n-Elcosano	20	20,00	282,6	3,00E-07	0,788	2,23E-07	8,00E+01	11,27
n-Henelcosano	21	21,00						
n-Hexacosano	26	26,00	366,7	1,00E-10			8,10E+00	
<b>Alcanos de cadeia ramificada</b>								
Isobutano	4	3,67	58,13	48,9	0,5571	3,52E+00	4,86E+01	2,80
Meopentano	5	4,32	72,15	33,2	0,591	1,70E+00	8,87E+01	3,11
Isopentano	5	4,75	72,15	13,8	0,6193	9,04E-01	1,93E+02	3,21
2,2-Dimetilbutano	6	5,37	86,17	18,4	0,6492	4,20E-01	8,05E+01	3,82
2,3-Dimetilbutano	6	5,68	86,17	19,1	0,6616	3,16E-01	5,83E+01	3,85
2-Metilpentano	6	5,72	86,17	13,8	0,6532	2,78E-01	7,00E+01	3,74
3-Metilpentano	6	5,85	86,17	12,8	0,6643	2,50E-01	6,87+01	3,60
2,2-Dimetilpentano	7	6,25	100,21	4,4	0,6739	1,38E-01	1,29E+02	4,14
2,4-Dimetilpentano	7	6,31	100,21	4,06	0,6727	1,29E-01	1,30E+02	4,14
2,2,3-Trimetilbutano	7	6,36	100,21	4,38	0,6901	1,35E-01	1,26E+02	4,03
3,3-Dimetilpentano	7	6,55	100,21	5,94	0,6936	1,08E-01	7,45E+01	4014
2-Metilexano	7	6,68	100,21	2,54	0,6786	8,67E-02	1,40E+02	3,16
2,3-Dimetilpentano	7	6,69	100,21	5,25	0,6951	9,06E-02	7,07E+01	4,14
3-Metilexano	7	6,76	100,21	3,3	0,6871	8,10E-02	1,01E+02	4,27
3-Etilpentano	78	6,86	100,21					4,27
2,2,4-Trimetilpentano	8	6,89	114,23	2,44	0,6919	6,47E-02	1,24E+02	4,54
2,2-Dimetilexano	8	7,25						4,67
2,2,3,3-Tetrametilbutano	8	7,30	114,23		0,8242	2,74E-02		4,40
2,5-Dimetilexano	8	7,36	114,23		0,694			4,67
2,2,3-Trimetilpentano	8	7,37						4,54
2,4-Dimetilexano	8	7,38	115,67		0,705			4,67
3,3-Dimetilexano	8	7,45						4,67
2,3,4-Trimetilpentano	8	7,55	114,23	2	0,7191	3,55E-02	8,303-02	4,54
2,3,3-Trimetilpentano	8	7,58						4,54
2,3-Dimetilexano	8	7,65	115,67	0,13	0,72			4,67
2-Metil-3-etilpentano	8	7,66						4,54
2-Metileptano	8	7,71	114,23	0,85	0,698	2,57E-02	1,41E+02	4,80
4-Metileptano	8	7,72						4,80
3,4-Dimetilexano	8	7,74						4,67
3-Metileptano	8	7,78	114,2	0,792	0,708	2,58E-02	1,52E+02	4,80
3-Etilexano	8	7,79						4,80
2,2,5-Trimetilexano	9	7,87	128,26	1,15	0,7072	2,18E-02	9,95E+01	5,06
2,2,4-Trimetilexano	9	7,93						5,06
2,4,4-Trimetilexano	9	8,07						5,06
2,3,5-Trimetilexano	9	8,24						5,06
2,2-Dimeteptano	9	8,28	128,26		0,71			5,20

(continua)



Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

(continuação)

Composto	Nº C	EC	PM	S/mg	DS	PV	H c/c	log K <sub>H,0</sub>
2,4-Dimetileptano	9	8,34						5,20
3,3-Dimetileptano	9	8,42						5,20
2,5-Dimetileptano	9	8,47	128,26		0,715			5,20
2,6-Dimetileptano	9	8,47						5,20
3,4-Dimetileptano	9	8,62						5,20
2,3-Dimetileptano	9	8,64						5,20
4-Etilheptano	9	8,69						5,32
4-Metiloctano	9	8,71	128,3	0,115	0,7199	8,90E-03	4,06E+02	5,32
3-Etileptano	9	8,77						5,32
3-Metiloctano	9	8,78	128,3	1,42	0,714	8,12E-03		5,32
2,6-Dimetiloctano	10	9,32						5,85
2-Metilonano	10	9,72						5,85
3-Metilonano	10	9,78						5,85
2,2,4-Trimetileptano	10							5,60
3,3,5-Trimetileptano	10							5,60
4-Metilonano	10							5,85
2,4,6-Trimetileptano	10							5,60
4-Metildecano	11							6,38
2-Metildecano	11							6,38
2-Metilundecano	12							6,78
2,6-Dimetildecano	12							6,78
2,6-Dimetilundecano	13							7,31
2,4-Dimetil-3-etilpentano	9							5,06
2-Metil-3-etilexano	9							5,20
2,3,3-Trimetilexano	9							5,06
2-Metiloctano	9							5,32
<b>Alcenos de cadeia ramificada</b>								
3-Metil-1-butano	5	4,57	70,14	130	0,6272	1,18E+00	2,21E+01	2,66
2-Metil-1-butano	5	4,96						2,66
2-Metil-2-butano	5	5,21						2,66
4-Metil- <i>cis</i> -2-pentano	6	5,69						3,19
2,3-Dimetil-1-butano	6	5,70						3,30
4-Metil- <i>trans</i> -2-pentano	6	5,73						3,19
2-Metil-1-pentano	6	5,89	84,16	78	0,6799	2,57E-01	1,13E+01	3,20
2-Metil-2-pentano	6	6,07						3,19
3-Metil- <i>cis</i> -2-pentano	6	6,22						3,19
4,4-Dimetil- <i>trans</i> -2-pentano	7	6,23						3,59
4,4-Dimetil- <i>cis</i> -2-pentano	7	6,47						3,59
2,4-Dimetil-1-pentano	7	6,48						3,59
3-Etil-2-pentano	7	7,07						3,72
2,3-Dimetil-1-pentano	7							3,59
4,4-Dimetil-1-pentano	7							3,59
<b>Cicloalcanos</b>								
Ciclopentano	5	5,66	70,14	156	0,7454	4,18E-01	7,69E+00	3,00
Metilciclopentano	6	6,27	84,16	42	0,7486	1,81E-01	1,48E+01	3,37
Cicloexano	6	6,59	84,16	55	0,7786	1,25E-01	7,84E+00	3,44
1,1-Dimetilciclopentano	7	6,72						3,83
1- <i>cis</i> -3-Dimetilciclopentano	7	6,82						3,83
1- <i>trans</i> -3-Dimetilciclopentano	7	6,85						3,83
1- <i>trans</i> -2-Dimetilciclopentano	7	6,87						3,83
n-Propilciclopentano	8	7,10	112,21	2,04	0,7763	1,62E-02	3,64E+01	4,37
1- <i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-Trimetilciclopentano	8	7,19	112,21		0,7665	5,30E-02		4,35
1- <i>cis</i> -2-Dimetilciclopentano	7	7,21						3,83
Metilcicloexano	7	7,22	98,18	14	0,7694	6,10E-02	1,75E+01	3,88
1,1,3-Trimetilciclopentano	8	7,25	112,21	3,73	0,7703	5,23E-02	6,44E+01	4,35
Etilciclopentano	7	7,34	98,19		0,7665	5,25E-02		3,84

(continua)

Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Composto	Nº C	EC	PM	S/mg	DS	PV	H c/c	log K <sub>H2O</sub>
1-trans-2-cis-3-Trimetilciclopentano	8	7,51	112,21					4,35
1,1,2-Trimetilciclopentano	8	7,67	112,21					4,35
1-cis-3-Dimetilcicloexano	8	7,75	112,21					4,39
1-trans-4-Dimetilcicloexano	8	7,80	112,2	3,84	0,763		3,56E+01	4,39
1-trans-2-Dimetilcicloexano	8	7,94	112,21	3,73	0,776	2,55E-02	3,14E+01	4,39
1-trans-3-Dimetilcicloexano	8	7,99	112,21					4,39
Etilcicloexano	8	8,38	112,2		0,7879			4,40
1,1,3-Trimetilcicloexano	9	8,45	126,24	1,77	7664	1,05E+01	4,26E+01	4,91
Pentilciclopentano	10	10,37	140,26	0,115	0,7912	1,50E-03	7,48E+01	5,39
1-Metil-cis-2-Etilciclopentano	8							4,36
1-Metil-trans-3-Etilciclopentano	8							4,36
1-trans-2-trans-4-Trimetilcicloexano	8							4,91
1-Metil-2-etilcicloexano	9							4,92
1-Metil-3-etilcicloexano	9							4,92
1,3,5-trimetilcicloexano	9							4,91
1-Metil-4-etilcicloexano	9							4,92
n-Propilcicloexano	9							4,93
n-Butilcicloexano	10							5,46
Hexilcicloexano	12							6,52
Heptilcicloexano	13							7,12
1-trans-2-cis-4-Trimetilciclopentano	8		112,21					4,35
Isopropilciclopentano	8		112,21					4,37

FONTE – GUSTAFSON et al., 1997

Nº C = número de carbonos; EC = equivalente de carbono; PM = peso molecular; S = solubilidade em água; DS = densidade; PV = pressão de vapor; Hc/c = constante da lei de Henry (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>); log K<sub>H2O</sub> = coeficiente de partição octanol-água

QUADRO 5 – Outras propriedades físico-químicas e número de identificação do *Chemical Abstract System* (CAS) dos hidrocarbonetos do petróleo\*

Composto	Koc	PE (°C)	Dar	DH <sub>2O</sub>	CAS	LF	FV
<b>Alquilbenzenos</b>							
Benzeno	8,12E+01	80,1	8,80E-02	9,80E-06	71-43-2	9,00E-02	5,61E-04
Tolueno	2,34E+02	110,6	8,70E-02	8,60E-06	108-88-3	3,37E-02	2,53E-04
Etilbenzeno	5,37E+02	136,2	7,50E-02	7,80E-06	100-41-4	1,50E-02	1,27E-04
m-Xileno	6,12E+02	139	7,00E-02	7,80E-06	108-36-3	1,32E-02	8,60E-05
p-Xileno	5,90E+02	138			106-42-3	1,38E-02	
o-Xileno	5,57E+02	144	8,70E-02	1,00E-05	95-47-6	1,45E-02	9,09E-05
Estireno	4,61E+02	145,2	7,10E-02	8,00E-06	100-42-5	1,76E-02	4,84E-05
Isopropilbenzeno	1,38E+03	154,2	6,50E-02	7,10E-06	98-82-8	5,92E-03	7,17E-05
n-Propilbenzeno	1,54E+03	159,2	5,98E-02	7,83E-06	103-65-1	5,30E-03	4,19E-05
1-Metil-3-etilbenzeno	1,38E+03	161,5	5,65E-02		620-14-4		
1-Metil-4-etilbenzeno	1,38E+03	162	5,76E-02		622-96-8	5,94E-03	

(continua)



(continuação)

Composto	Koc	PE (°C)	Dar	DH <sub>2</sub> O	CAS	LF	FV
1,3,5-Trimetilbenzeno	1,25E+03	164,7	6,28E-02	7,85E-06	108-67-8	6,52E-03	4,06E-05
1-Metil-2-etilbenzeno	1,38E+03	165,2	5,83E-02		611-14-3	5,94E-03	
1,3,4-Trimetilbenzeno	1,30E+03	169,4	6,04E-02	7,85E-02	95-63-6	6,29E-03	2,75E-05
t-Butilbenzeno	3,41E+03	169	6,27E-02	7,29E-06	98-06-6	2,41E-03	2,46E-05
Isobutilbenzeno	2,83E+03	170	5,98E-02		538-93-2	2,89E-03	
Sec-Butilbenzeno	2,83E+03	173	8,27E-02	7,29E-06	135-98-8	2,90E-03	4,37E-05
1,2,3-Trimetilbenzeno	1,19E+03	176,1	6,02E-02		526-73-8	6,91E-03	
1-Metil-3-Isopropilbenzeno	3,35E+03						
1-Metil-4-Isopropilbenzeno	3,35E+03	177,1			99-87-6	2,46E-03	
1,3-Dietilbenzeno	3,35E+03						
1,4-Dietilbenzeno	3,35E+02		5,94E-02				
N-Butilbenzeno	4,53E+03	183	5,98E-02		104-51-8	1,82E-03	
1,3-Dimetil-5-etilbenzeno							
1,2-Dietilbenzeno	3,35E+03						
1,4-Dimetil-2-etilbenzeno	3,61E+03						
1,2-Dimetil-4-etilbenzeno	3,61E+03						
1,3-Dimetil-2-etilbenzeno	3,61E+03						
1-Metil-4-t-etilbenzeno	1,10E+04						
1,2-Dimetil-3-etilbenzeno	3,61E+03						
1,2,4,5-Tetrametilbenzeno	3,35E+03	196,8	5,61E-02		95-93-2	2,45E-03	
1,2,3,5-Tetrametilbenzeno	2,99E+03	198			527-53-7		
n-Pentilbenzeno	1,52E+04	205,4			538-68-1	5,44E-04	
1,2,3,4-Tetrametilbenzeno	2,30E+03	205			48-23-3		
1,3,5-Trietilbenzeno	2,83E+04						
1,2,4-Trietilbenzeno	2,83E+04						
n-Hexilbenzeno	4,89E+04	226			1077-16-3	1,69E-04	
4-Metilbifenila	9,11E+03	267,5			644-08-6		
4,4-Dimetilbifenila	2,17E+04	295			613-33-2		
Isopentilbenzeno	1,52E+04						
1,3-Dimetil-5-t-butylbenzeno	2,83E+04						
Fenilcicloexano	1,80E+04						
1-t-Butil-3,4,5-trimetilbenzeno	7,14E+04						
n-Heptilbenzeno	3,35E+02						
n-Octilbenzeno	2,30E+05						
Xileno (mistura de isômeros)	2,40E+02		7,22E+02	8,50E-E2	1330207		
1-Metil-2-n-propilbenzeno	3,35E+03						
1-Metil-3-n-propilbenzeno	3,35E+03						
1-Metil-2-isopropilbenzeno	3,35E+03						
1,3-Dimetil-4-etilbenzeno	3,61E+03						
1-Metil-3-t-butylbenzeno	1,10E+04						
<b>Alquilnaftaleno</b>							
1,4,5-Trimetilnaftaleno	1,83E+04	185			2131-41-1	4,50E-04	
Naftaleno	8,44E+02	218	5,90E-02	7,50E-06	91-20-03	9,70E-03	3,13E-06
2-Metilnaftaleno	2,13E+03	241,9	5,60E-02	7,84E-06	91-57-6	3,86E-03	1,41E-06
1-Metilnaftaleno	2,17E+03	244,6	5,70E-02		90-12-0	3,79E-03	
1,5-Dimetilnaftaleno	5,68E+03	249			571-61-9		
2-Etilnaftaleno	5,90E+03	251,2			939-27-5	1,40E-03	

(continua)



Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Composto	Koc	PE (°C)	Dar	DH <sub>2</sub> O	CAS	LF	FV
1-Etilnaftaleno	5,90E+03	258,7			1127-76-0	1,40E-03	
2,6-Dimetilnaftaleno	4,98E+03	262			581-40-2	1,66E-03	
1,4-Dimetilnaftaleno	5,58E+03	262			571-58-4	1,48E-03	
1-3-Dimetilnaftaleno	6,13E+03	265			575-41-7		
2,3-Dimetilnaftaleno	5,90E+03	269			581-40-8	1,40E-03	
1-Fenilnaftaleno	2,05E+04						
<b>Aromáticos Polinucleares</b>							
Fenantreno	8,14E+03	339	3,30E-02	7,47E-06	85-01-8	1,01E-03	1,40E-08
Antraceno	7,69E+03	340	3,24E-02	7,74E-06	120-12-7	1,07E-03	1,77E-08
9-Metilantraceno	2,09E+04	355			779-02-2	3,95E-04	
2-Metilantraceno	2,43E+04	359			613-12-7		
1-Metilfenantreno	2,39E+04	359			832-69-6		
Pireno	2,57E+04	360	2,70E-02	7,24E-06	129-00-0	3,21E-04	1,07E-09
Benz(a)antraceno	1,02E+05	435	5,10E-02	9,00E-06	56-55-3	8,08E-05	3,22E-10
Trifenileno	4,62E+04	438			217-59-4	1,79E-04	
Criseo	8,14E+04	448	2,48E-02	6,21E-06	218-01-9	1,01E-04	1,58E-10
Benz(e)pireno	2,78E+05	493			192-97-2	2,97E-05	
Benz(a)pireno	1,31E+05	495	4,30E-02	9,00E-06	50-32-8	6,32E-05	2,96E-11
Pirileno	1,94E+05	495			198-55-0	4,25E-05	
1,2,5,6-Dibenzantraceno	4,99E+05	524	2,00E-02	5,24E-06	53-70-3	1,66E-05	2,40E-12
Benz(ghi)perileno	3,11E+05	525	4,90E-02	5,56E-06	191-24-2	2,65E-05	1,59E-11
Coroneno	4,99E+05	525			191-07-1		
3-metilcolantreno	2,68E+05				56-49-5	3,09E-05	
Pireno	1,14E+06						
2-Etilantraceno	2,43E+04						
9,10-Dimetilantraceno	2,94E+04				781-43-1		
1-Metilpireno	4,29E+04						
5-Metilcriseo	2,68E+05						
<b>Alcanos de cadeia aberta</b>							
Propano	1,25E+02	-42	1,09E-01		74-98-6	1,44E-02	
n-Butano	3,41E+02	-0,5	9,57E-02		106-97-8	8,78E-03	
n-Pentano	9,82E+02	36,07	8,17E-02		109-66-0	4,64E-03	
n-Hexano	3,41E+03	68,95	2,00E-01	7,77E-06	110-54-3	1,81E-03	8,45E-03
n-Heptano	1,83E+04	98,42	6,59E-02	7,59E-06	142-82-5	4,21E-04	7,37E-04
n-Octano	2,433+04	125,7	5,98E-02	7,13E-06	111-65-9	3,15E-04	7,45E-04
n-Nonano	6,25E+04	150,8	5,30E-02	5,97E-06	111-84-2	1,28E-04	2,87E-04
n-Decano	1,94E+05	174,1	5,00E-02	5,62E-06	124-18-5	4,19E-05	1,28E-04
n-Undecano	7,14E+05	195,9	4,70E-02	5,31E-06	1120-21-4	1,15E-05	1,28E-05
n-Dodecano	1,26E+06	216,3	4,50E-02	5,06E-06	112-40-3	6,54E-06	2,94E-05
n-Tridecano	7,14E+05	195,9	4,70E-02	5,31E-06	1120-21-4	1,15E-05	1,28E-05
n-Tetradecano	1,17E+06	252	4,00E-02	4,60E-06		7,06E-06	1,39E-05
n-Pentadecano	1,74E+07	270	3,90E-02	4,43E-06			
n-Hexadecano	8,47E+06	287	3,70E-02	4,20E-06	544763	9,74E-07	1,78E-06
n-Heptadecano	1,28E+08	303	3,60E-02	4,09E-06			
n-Octadecano	6,39E+07	317	3,30E-02	3,75E-06		1,29E-07	3,37E-07
n-Nonadecano	9,33E+08	330	3,10E-02	3,58E-06			
n-Elcosano	2,54E+09		3,10E-02	3,61E-06		3,25E-09	2,54E-09
n-Henelcosano							
n-Hexacosano							
<b>Alcanos de cadeia ramificada</b>							
Isobutano	2,88E+02	-11,7	9,11E-02		78-78-4	7,95E-03	
Meopentano	5,17E+02	9,5	8,10E-02	8,66E-06	109-66-0	4,39E-03	9,94E-03

(continua)



Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

(continuação)

Composto	Koc	PE (°C)	Dar	DH <sub>2</sub> O	CAS	LF	FV
Isopentano	6,24E+02	27,8	8,17E-02		78-78-4	2,30E-03	
2,2-Dimetilbutano	1,97E+03	49,74	7,20E-02	7,78E-06	75-83-2	2,57E-03	4,69E-03
2,3-Dimetilbutano	2,09E+03	58	7,10E-02	7,80E-06	79-29-8	2,76E-03	3,60E-03
2-Metilpentano	1,70E+03	60,27	7,11E-01		107-83-5	2,96E-03	
3-Metilpentano	1,30E+03	83,28	7,00E-02	7,68E-06	96-14-0	3,50E-03	5,30E-03
2,2-Dimetilpentano	3,61E+03	79,2	6,50E-02	7,10E-06	590-35-2	1,48E-03	3,89E-03
2,4-Dimetilpentano	3,61E+03	80,5	6,40E-02	7,07E-06	108-08-7	1,47E-03	3,87E-03
2,2,3-Trimetilbutano	2,93E+03	80,9	6,60E-02	7,30E-06	464-06-2	1,70E-03	4,44E-03
3,3-Dimetilpentano	3,61E+03	86,06	6,50E-02	7,12E-06	562-49-2	1,74E-03	2,65E-03
2-Metilexano	5,68E+02	90	1,87E-01	7,10E-06	591-76-4	3,04E-02	2,51E-02
2,3-Dimetilpentano	3,61E+03	89,9	6,60E-02	7,35E-06	565-59-3	1,76E-03	2,58E-03
3-Metilexano	4,62E+03	92	6,50E-02	7,23E-06	589-34-4	1,34E-03	2,76E-03
3-Etilpentano	4,62E+03		6,40E-02	7,10E-06			
2,2,4-Trimetilpentano	7,69E+03	99,2	6,00E-02	6,59E-06	540-84-1	8,61E-04	2,02E-03
2,2-Dimetilexano	9,83E+03		5,90E-02	6,50E-06			
2,2,3,3-Tetrametilbutano	5,90E+03	106,5	6,00E-02	6,65E-06	594-82-1		
2,5-Dimetilexano	9,83E+03		5,90E-02	6,47E-06			
2,2,3-Trimetilpentano	7,69E+03		6,20E-02	6,89E-06			
2,4-Dimetilexano	9,83E+03	109	6,17E-02				
3,3-Dimetilexano	9,83E+03		6,10E-02	6,82E-06			
2,3,4-Trimetilpentano	7,69E+03	113,4	6,00E-02	6,65E-06	565-75-3	9,21E-04	1,44E-03
2,3,3-Trimetilpentano	7,69E+03		6,00E-02	6,71E-06			
2,3-Dimetilexano	9,83E+03	116	5,90E-02	6,59E-06			
2-Metil-3-etilpentano	7,40E+03		6,10E-02	6,82E-06			
2-Metileptano	1,26E+04	117,6	5,80E-02	6,42E-06	562-27-6	5,61E-04	1,45E-03
4-Metileptano	1,26E+04		5,90E-02	6,52E-06			
3,4-Dimetilexano	9,83E+03		5,90E-02	6,61E-06			
3-Metileptano	1,26E+04	115	6,00E-02	6,63E-06		5,55E-04	1,59E-03
3-Etilexano	1,26E+04		6,00E-02	6,71E-06			
2,2,5-Trimetilexano	3,48E+04	124	5,50E-02		3522-94-9	2,27E-04	
2,2,4-Trimetilexano	2,05E+04		6,08E-02				
2,4,4-Trimetilexano	2,05E+04						
2,3,5-Trimetilexano	2,05E+04						
2,2-Dimetileptano	2,67E+04	130					
2,4-Dimetileptano	2,67E+04						
3,3-Dimetileptano	2,67E+04						
2,5-Dimetileptano	2,67E+04	136					
2,6-Dimetileptano	2,67E+04						
3,4-Dimetileptano	2,67E+04						
2,3-Dimetileptano	2,67E+04						
4-Etileptano	3,35E+04						
4-Metiloctano	3,35E+04	142,4				2,08E-04	
3-Etileptano	3,35E+04						
3-Metiloctano	3,35E+04	143			2216-33-3		
2,6-Dimetiloctano	9,12E+04						
2-Metilnonano	9,12E+04						
3-Metilnonano	9,12E+04						
2,2,4-Trimetileptano	5,69E+04						
3,3,5-Trimetileptano	5,69E+04						
4-Metilnonano	9,12E+04						
2,4,6-Trimetileptano	5,69E+04						
4-Metildecano	2,48E+05						
2-Metildecano	2,48E+05						

(continua)

Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Composto	Koc	PE (°C)	Dar	DH <sub>2</sub> O	CAS	LF	FV
2-Metilundecano	5,28E+05						
2,6-Dimetildecano	5,28E+05						
2,6-Dimetilundecano	1,44E+06						
2,4-Dimetil-3-etilpentano	2,05E+04						
2-Metil-3-etilhexano	2,67E+04						
2,3,3-Trimetilhexano	2,05E+04						
2-Metiloctano	3,35E+04						
<b>Alcanos de cadeia ramificada</b>							
3-Metil-1-butano	2,21E+02	20,1	8,14E-02		563-45-1	1,46E-02	
2-Metil-1-butano	2,21E+02						
2-Metil-2-butano	2,21E+02						
4-Metil- <i>cis</i> -2-pentano	6,01E+02						
2,3-Dimetil-1-butano	7,40E+02						
4-Metil- <i>trans</i> -2-pentano	6,01E+02						
2-Metil-1-pentano	6,12E+02	60,7			76-20-3	1,04E-02	
2-Metil-2-pentano	6,01E+02						
3-Metil- <i>cis</i> -2-pentano	6,01E+02						
4,4-Dimetil- <i>trans</i> -2-pentano	1,28E+03						
4,4-Dimetil- <i>cis</i> -2-pentano	1,28E+03						
2,4-Dimetil-1-pentano	1,28E+03						
3-Etil-2-pentano	1,63E+03						
2,3-Dimetil-1-pentano	1,28E+03						
4,4-Dimetil-1-pentano	1,28E+03						
<b>Cicloalcanos</b>							
Ciclopentano	4,20E+02	49,3	8,57E-02	9,54E-06	287-92-3	1,52E-02	3,15E-03
Metilciclopentano	8,44E+02	71,8	7,52E-02	8,39E-06	96-37-7	7,66E-03	2,69E-03
Ciclohexano	9,63E+02	80,7	8,39E-02	9,10E-06	110-83-8	7,57E-03	1,57E-03
1,1-Dimetilciclopentano	2,01E+03						
1- <i>cis</i> -3-Dimetilciclopentano	2,10E+03						
1- <i>trans</i> -3-Dimetilciclopentano	2,01E+03						
1- <i>trans</i> -2-Dimetilciclopentano	2,01E+03						
n-Propilciclopentano	5,58E+03	101	6,18E-02	7,00E-06	2040-96-2	1,34E-03	9,53E-04
1- <i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-Trimetilciclopentano	5,37E+03	103,5					
1- <i>cis</i> -2-Dimetilciclopentano	2,01E+03						
Metilciclohexano	2,21E+03	100,9	6,66E-02	7,66E-06	108-87-2	3,32E-03	1,22E-03
1,1,3-Trimetilciclopentano	5,37E+03	104,9			4516-69	1,3E-03	
Etilciclopentano	2,05E+03	103,5	6,74E-02		164-89-7		
1- <i>trans</i> -2- <i>cis</i> -3-Trimetilciclopentano	5,37E+03						
1,1,2-Trimetilciclopentano	5,37E+03						
1- <i>cis</i> -3-Dimetilciclohexano	5,79E+03						
1- <i>trans</i> -4-Dimetilciclohexano	5,79E+03	119,4				1,30E-03	
1- <i>trans</i> -2-Dimetilciclohexano	5,79E+03	124			6876-23-9	1,32E-03	

(continua)



(continuação)

Composto	Koc	PE (°C)	Dar	DH <sub>2</sub> O	CAS	LF	FV
1- <i>trans</i> -3-Dimetilcicloexano	5,79E+03			6,88E-06			
Etilcicloexano	5,90E+03	131,8			1678-91-7		
1,1,3-Trimetilcicloexano	1,55E+04	138,94		6,77E-06	3073-66-3	5,12E-04	
Pentilciclopentano	3,83E+04	180			3741-00-2	2,09E-04	
1-Metil- <i>cis</i> -2-Etilciclopentano	5,47E+03						
1-Metil- <i>trans</i> -3-Etilciclopentano	5,47E+03						
1- <i>trans</i> -2- <i>trans</i> -4-Trimetilcicloexano	1,55E+04						
1-Metil-2-etilcicloexano	1,58E+04						
1-Metil-3-etilcicloexano	1,58E+04						
1,3,5-trimetilcicloexano	1,55E+04						
1-Metil-4-etilcicloexano	1,58E+04						
n-Propilcicloexano	1,61E+04						
n-Butilcicloexano	4,37E+04						
Hexilcicloexano	3,23E+05						
Heptilcicloexano	1,00E+06						
1- <i>trans</i> -2- <i>cis</i> -4-Trimetilciclopentano	5,37E+03						
Isopropilciclopentano	5,58E+03						

FONTE – GUSTAFSON et al., 1997

\* continuação do QUADRO 4

Koc = coeficiente de partição carbono orgânico; PE = ponto de ebulição; Dar = difusão no ar; DH<sub>2</sub>O = difusão na água; CAS = *Chemical Abstract System Registry Number*; LF = fator de lixiviação; FV = fator de volatilização

Agrupando-se os componentes em frações específicas, como ilustra a TABELA 5, pode-se representar as propriedades físico-químicas segundo o número equivalente de carbono (EC).

As FIGURAS 2, 3, 4 e 5 ilustram, respectivamente, a correlação da solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de adsorção, difusão em ar e água com o número equivalente de carbono.

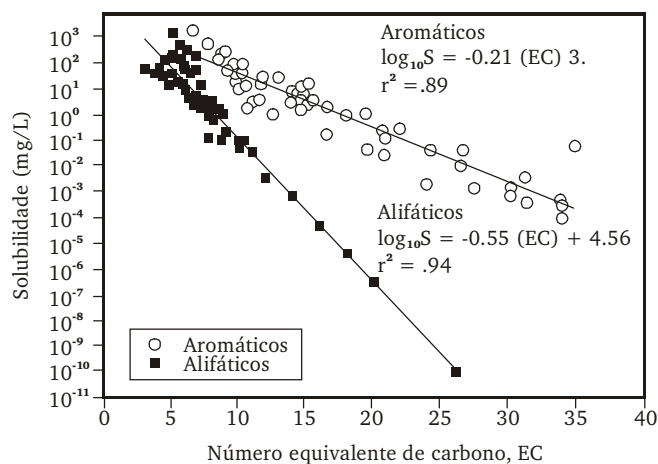
As FIGURAS 6, 7, 8 e 9 apresentam, respectivamente a correlação entre o fator de lixiviação e de volatilização e o número equivalente de carbono, respectivamente dos hidrocarbonetos da série homóloga e por frações representativas.

**TABELA 5** – Comparação das propriedades físico-químicas segundo a fração específica

FRAÇÃO	PE (°C)	EC	PM (g/mol)	S (mg/L)	PV (atm)	H (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	log K
<b>ALIFÁTICOS</b>							
EC 5-6	5.1E+01	5.5E+00	8.1E+01	3.6E+01	3.5E-01	3.3E+01	2.9E+00
EC > 6-8	9.6E+01	7.0E+00	1.0E+02	5.4E-00	6.3E-02	5.0E+01	3.6E+00
EC > 8-10	1.5E+02	9.0E+00	1.3E+02	4.3E-01	6.3E-03	8.0E+01	4.5E+00
EC > 10-12	2.0E+02	1.1E+01	1.6E+02	3.4E-02	6.3E-04	1.2E+02	5.4E+00
EC > 12-16	2.6E+02	1.4E+01	2.0E+02	7.6E-04	4.8E-05	5.2E+02	6.7E+00
EC > 16-21	3.2E+02	1.9E+01	2.7E+02	2.5E-06	1.1E-06	4.9E+03	8.8E+00
<b>AROMÁTICOS</b>							
Benzeno (EC 5.7)a	8.0E+01	6.5E+00	7.8E+01	1.8E+03	1.3E-01	2.3E-01	1.9E+00
Tolueno (EC > 7-8)a	1.1E+02	7.6E+00	9.2E+01	5.2E+02	3.8E-02	2.7E-01	2.4E+00
EC > 8-10	1.5E+02	9.0E+00	1.2E+02	6.5E+01	6.3E-03	4.8E-01	3.2E+00
EC > 10-12	2.0E+02	1.1E+01	1.3E+02	2.5E+01	6.3E-04	1.4E-01	3.4E+00
EC > 12-16	2.6E+02	1.4E+01	1.5E+02	5.8E+00	4.8E-05	5.3E-02	3.7E+00
EC > 16-21	3.2E+02	1.9E+01	1.9E+02	6.5E-01	1.1E-06	1.3E-02	4.2E+00
EC > 21-35	3.4E+02	2.8E+01	2.4E+02	6.6E-03	4.4E-10	6.7E-04	5.1E+00

**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997

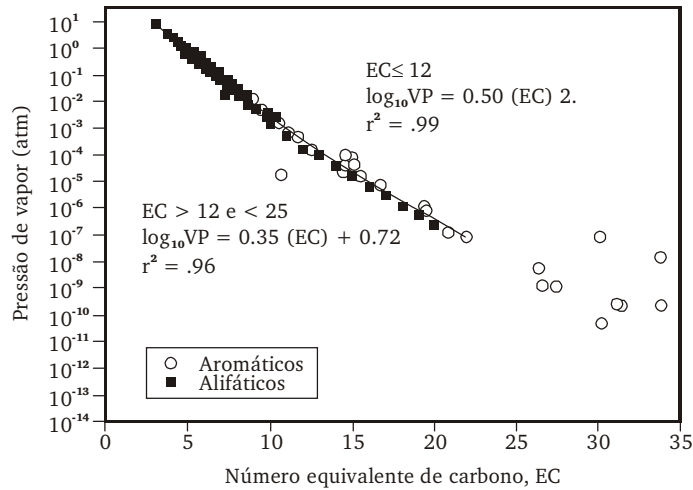
PE = ponto de ebulição; EC = equivalente de carbono; PM = peso molecular; S = solubilidade; PV = pressão de vapor; H = constante da lei de Henry; log K = coeficiente de partição octanol-água



**FIGURA 2** – Correlação da solubilidade em água dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono

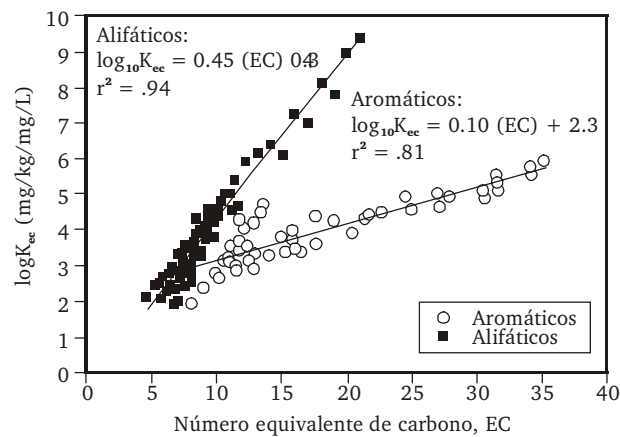
**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
 Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares



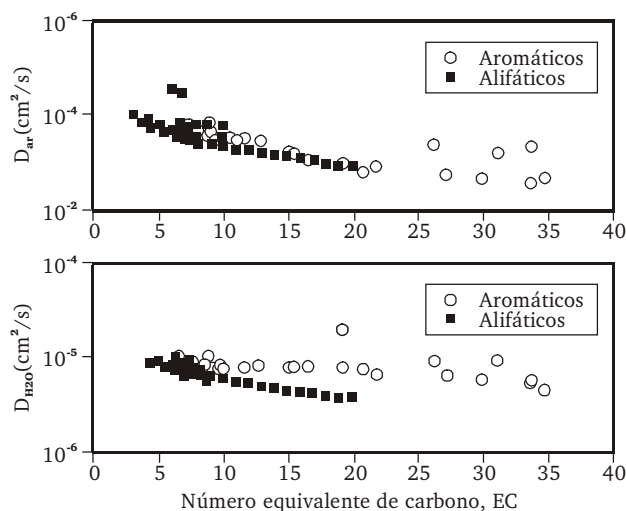
**FIGURA 3** – Correlação da pressão de vapor dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono

FONTE – GUSTAFSON et al., 1997



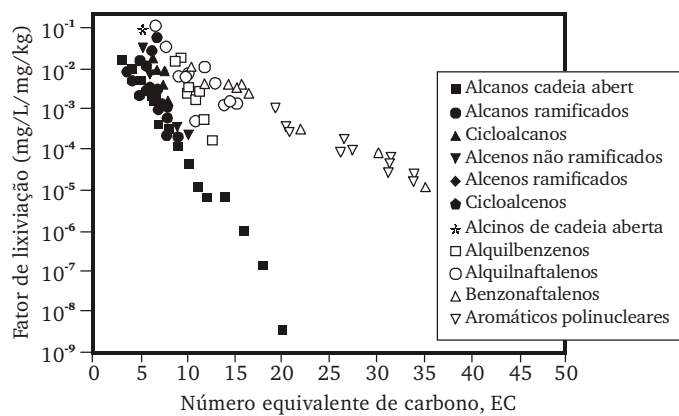
**FIGURA 4** – Correlação do coeficiente de adsorção à matéria orgânica dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono

FONTE – GUSTAFSON et al., 1997



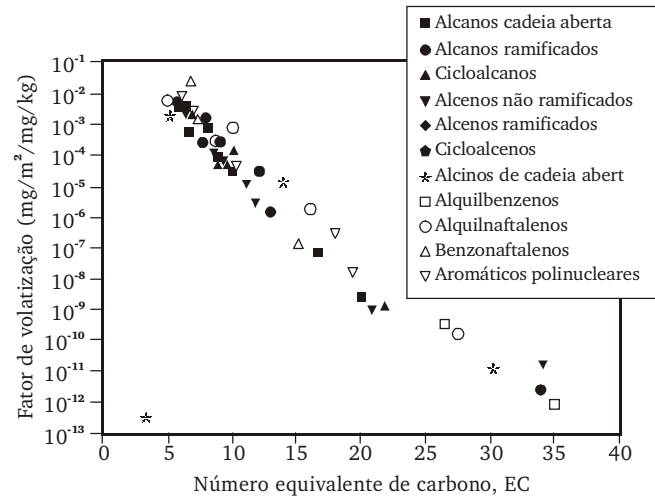
**FIGURA 5** – Correlação da difusão em ar e água dos hidrocarbonetos do petróleo com o número equivalente de carbono

**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997



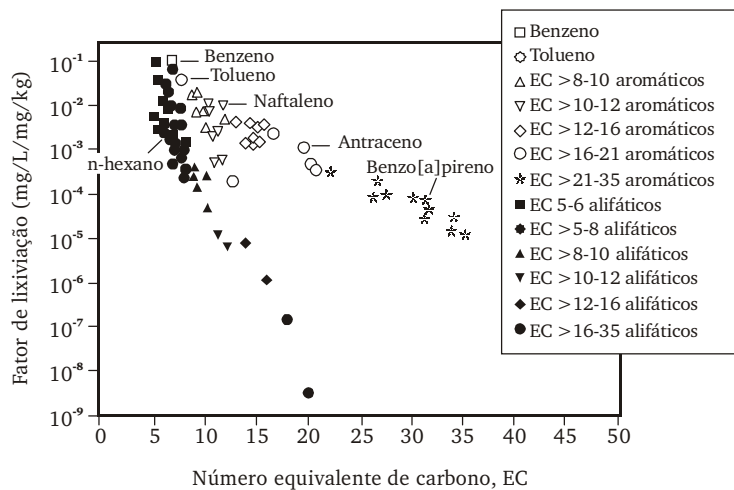
**FIGURA 6** – Correlação entre o fator de lixiviação e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de séries homólogas

**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997



**FIGURA 7** – Correlação entre o fator de volatilização e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de séries homogêneas

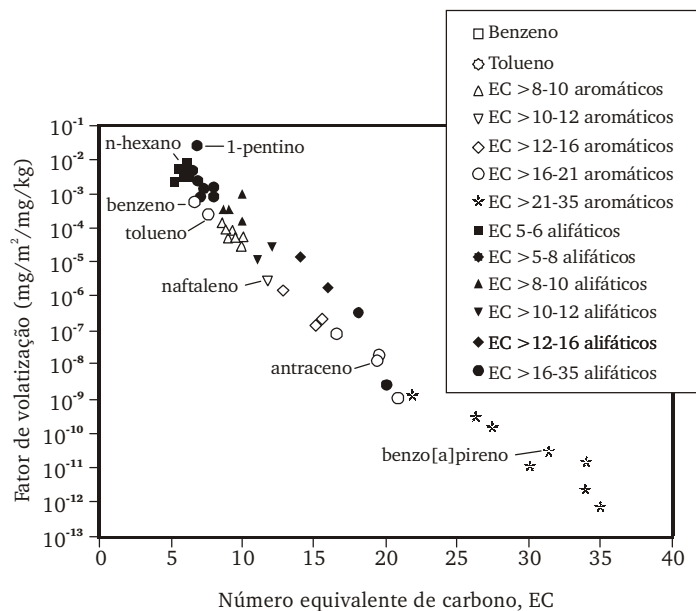
**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997



**FIGURA 8** – Correlação entre o fator de lixiviação e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de frações representativas

**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997





**FIGURA 9** – Correlação entre o fator de volatilização e o número equivalente de carbono dos hidrocarbonetos do petróleo de frações representativas

**FONTE** – GUSTAFSON et al., 1997



## **5.1 Transporte ambiental e distribuição entre os diferentes meios**

O petróleo e seus produtos são liberados para o meio ambiente através de acidentes durante carga, descarga, transporte ou produção de subprodutos. A compreensão do comportamento dos diferentes componentes do petróleo no solo, água e ar é muito importante na avaliação dos efeitos à saúde e à biota decorrentes dessa exposição.

O transporte dos componentes do petróleo através do meio ambiente envolve vários processos como a volatilização, hidrólise, fotólise, biodegradação, biotransformação, degradação física e dissolução. A relevância e a velocidade de cada um desses processos variam de acordo com a situação, tornando-se muito difícil prever acuradamente a composição dos subprodutos de degradação a partir do conhecimento da composição inicial do petróleo, bem como equacionar a potencial toxicidade dos mesmos.

### **5.1.1 Solo**

Os produtos do petróleo liberados para o meio ambiente migram através do solo por dois mecanismos gerais: (1) como uma massa de óleo que se infiltra no solo por ação da força da gravidade e da capilaridade, e (2) como compostos individuais que se separam da mistura de componentes, dissolvendo-se na água ou no ar (ATSDR, 1999; REID et al., 2000).

Quando a massa de óleo flui, resulta em pouca ou nenhuma separação dos componentes individuais

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

e a velocidade de infiltração é, geralmente, mais rápida que a velocidade de dissolução. Muitos compostos, insolúveis e imóveis na água, migram através do solo solubilizados na massa de óleo. Os fatores que afetam a velocidade de infiltração da massa de óleo incluem o teor de água do solo, a vegetação, a geologia do local, o clima, o tamanho das partículas do solo (areia x argila), a velocidade de liberação do óleo e a viscosidade do produto (ATSDR, 1999; REID et al., 2000).

Enquanto a massa de óleo migra através da coluna do solo, uma pequena quantidade é retida pelas partículas do solo constituindo a fração residual de saturação. Dependendo das características do produto, esta fração pode persistir no solo por anos. Esta fração residual determina o grau de contaminação do solo e pode ser fonte de contaminação da água e do ar (ATSDR, 1999).

Quando a quantidade de produto liberada para o meio ambiente é relativamente pequena em relação ao volume de solo disponível, todo o produto se torna resíduo de saturação e dificilmente atingirá as águas subterrâneas. Estas águas podem ser atingidas, entretanto, se houver a infiltração de águas de chuva nestes solos contaminados, favorecendo a migração dos componentes individuais da massa de óleo residual (ATSDR, 1999).

Nas grandes quantidades do produto liberado para o meio ambiente, a migração da massa de óleo cessa quando os espaços entre os poros do solo apresentam-se saturados com água. Se a densidade do produto for inferior à da água, o produto tende a flutuar através da interface entre as zonas saturadas e insaturadas de água e espalha-se horizontalmente formando uma camada fina, geralmente em direção às águas subterrâneas (ATSDR, 1999).

Se a densidade do produto for superior à da água, o óleo continuará a migrar em direção do aquífero sob influência da gravidade. A migração cessa quando o produto é convertido em fração residual saturada ou quando encontra uma superfície impermeável.

Os componentes individuais da mistura podem separar-se durante a migração da massa de óleo através do solo e percolar individualmente. As seguintes propriedades químicas determinam quais os componentes que provavelmente migrarão separadamente da mistura (ATSDR, 1999; ROSATO, 1997):

- **Volatilidade.** A velocidade de volatilização está primeiramente relacionada à pressão de vapor da substância e, secundariamente, a temperaturas elevadas do ar e do solo, umidade, velocidade dos ventos, tipo de solo, composição do óleo, radiação solar e espessura da camada de óleo.

Como os produtos do petróleo são misturas complexas de centenas de componentes, aqueles que apresentam elevada pressão de vapor tendem a volatilizar-se. A composição da fase de vapor depende da composição do produto original. Em geral, compostos que apresentam pressão de vapor superior a  $10^{-2}$  mm de Hg encontram-se preferentemente na fase gasosa do que na líquida. Aqueles que apresentam uma pressão de vapor menor do que  $10^{-7}$  mm de Hg tendem a associar-se à fase líquida.

As frações mais leves (< C18) são, geralmente, mais voláteis. A volatilidade de uma fração pode ser predita através da lei de Henry, que relaciona pressão de vapor com solubilidade e peso molecular.

- **Solubilidade.** A solubilidade, em geral, diminui com o tamanho da molécula do hidrocarboneto. Dentre os compostos que apresentam peso molecular semelhante, os aromáticos e não ramificados são mais hidrossolúveis do que os alifáticos ou ramificados. É importante ressaltar que o comportamento de um composto orgânico pode ser afetado pela presença de outros hidrocarbonetos nas camadas subsuperficiais. Por exemplo, a solubilidade do benzeno puro na água é de 1.780 mg/L, mas a concentração máxima detectada em aquífero localizado abaixo de um local contaminado com gasolina foi de 62 mg/L.
- **Coefficiente de partição carbono orgânico-água.** A mobilidade química pode ser determinada com base neste coeficiente. Quanto maior o coeficiente maior a ligação da substância à matéria orgânica e menor a sua mobilidade. Ao contrário, se a adsorção à matéria orgânica é pequena, seu coeficiente é baixo, e a substância apresenta maior probabilidade de ser transportada por grandes distâncias, estando mais disponível para interagir com o homem e a biota (ATSDR, 1999; REID, 2000).

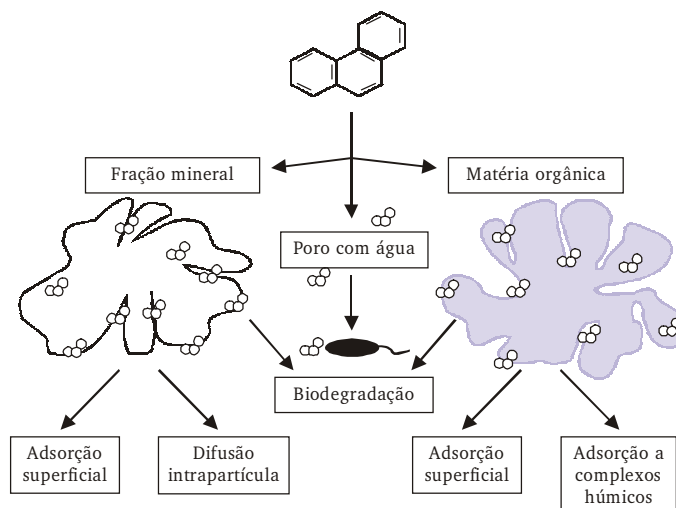
O grau de adsorção afeta também o transporte e distribuição no meio ambiente. As substâncias que se adsorvem fortemente a

substratos orgânicos apresentam menor probabilidade de se volatilizarem ou de serem biodegradadas. As que apresentam valores de  $K_{oc} < 50$  L/kg, entre 50 e 150 L/kg e entre 150 e 500 L/kg são consideradas, respectivamente, muito móveis, móveis e intermediariamente móveis. Utilizando este sistema, o benzeno ( $K_{oc} = 60$  L/kg) é classificado como móvel, enquanto o tolueno, etilbenzeno e xilenos totais ( $K_{oc} = 182$  mg/kg,  $K_{oc} = 363$  L/kg e  $K_{oc} = 400$  L/kg, respectivamente) apresentam mobilidade intermediária. E, ainda, a mobilidade baixa é observada para o fluoreno, fenantreno, pireno, benzantraceno, benzo[a]pireno e fluoranteno; mobilidade intermediária é apresentada pelo naftaleno e dimetilbenzenos, e mobilidade elevada é evidenciada para a quinolina, cresol e fenol (ATSDR, 1999).

Conseqüentemente, as interações no solo são influenciadas pela quantidade e natureza da matéria orgânica, pelos constituintes inorgânicos, com particular referência ao tamanho do poro e estrutura, pela população de microrganismos e pela concentração do poluente. A adsorção aos constituintes do solo favorece a persistência do componente nesta matriz. A FIGURA 10 ilustra os processos de persistência de compostos orgânicos no solo (REID et al., 2000).

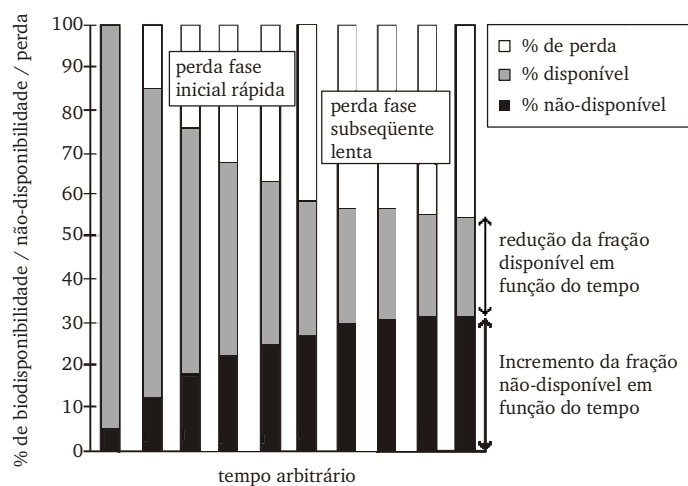
A disponibilidade dos componentes hidrofóbicos do petróleo diminui com o tempo de contato com o solo, como mostra a FIGURA 11, e pode ser organismo e espécie-específica como evidenciado na TABELA 6. Espécies diferentes de bactérias (*Pseudomonas putrida* ATCC 17484 e a gram-negativa isolada do solo, NP-ALK) apresentam velocidades de mineralização do naftaleno bastante diferentes; após 225 horas aproximadamente 32 e 18% da substância foi mineralizada pelas duas bactérias, respectivamente. Os organismos foram utilizados em densidades semelhantes nos ensaios realizados (REID et al., 2000).

Em geral, os produtos leves do petróleo, como a gasolina, apresentam maior hidrossolubilidade e volatilidade e menor potencial de adsorção do que os mais pesados como os óleos combustíveis. Os dados obtidos em derramamentos de gasolina demonstraram que essas frações leves migram prontamente através do solo podendo atingir as águas subterrâneas. Em contrapartida, as frações de maior peso molecular são mais persistentes devido à baixa solubilidade em água, volatilidade e elevada capacidade de adsorção (ATSDR, 1999).



**FIGURA 10** – Processos de adsorção que determinam a persistência do fenantreno no solo

FONTE – REID et al., 2000



**FIGURA 11** – Alterações na disponibilidade dos compostos orgânicos conforme o tempo de contato com o solo

FONTE – GUSTAFSON et al., 1997

**TABELA 6** – Comparação da bioacumulação de fenantreno por minhocas e de sua mineralização por bactérias em solo\* conforme o tempo de contato

<b>Tempo de contato (dias)</b>	<b>Bioacumulação pelas minhocas (<i>Eisenia foetida</i>) (%)</b>	<b>Mineralização (<i>Pseudomonas</i> linhagem R) (%)</b>
0	3,6	26,5
88	1,5	12,3
155	0,7	6,5

**FONTE** – REID et al., 2000

\* silte argiloso, pH 6,4, teor de matéria orgânica 4,5%

Várias investigações foram realizadas para verificar a redistribuição e atenuação natural de misturas de hidrocarbonetos de petróleo em solo. Estas misturas migram no solo até que um equilíbrio entre a pressão, a gravidade e as forças de capilaridade seja atingido. Como mencionado, as propriedades físicas e químicas de cada componente da mistura de hidrocarbonetos influenciam a velocidade de migração e destino.

DROR et al. (2001) avaliaram o transporte dos componentes de querosene derramado em solo de composição predeterminedada. Os principais componentes do querosene estão apresentados na TABELA 7. As alterações temporais na concentração e composição do querosene residual nas camadas subsuperficiais do solo durante lixiviação pela irrigação com 500 mm de água foram determinadas experimentalmente a uma profundidade de 100 cm. Os principais processos envolvidos foram volatilização e redistribuição, dependendo da profundidade. As frações mais solúveis e móveis da mistura volatilizaram-se imediatamente após a aplicação. Como consequência, os constituintes pesados apresentaram um incremento relativo na composição do querosene residual, como evidenciado na TABELA 8.

O teor de umidade do solo no momento da aplicação do querosene afetou o comportamento do querosene. Teores elevados de umidade retardaram a infiltração da mistura favorecendo a evaporação dos hidrocarbonetos de baixa pressão de vapor. A



lixiviação foi reduzida, nestas condições, pela redução no volume de poros livres para o transporte no solo úmido. Nos solos secos, a lixiviação foi maior com inicial aumento do grupo do *n*-alcanos nas camadas subsuperficiais pela volatilização dos componentes de menor pressão de vapor. A subsequente diminuição dos alcanos totais pode ser explicada pela biodegradação. A presença das frações não solúveis nas camadas mais profundas do solo sugere seu transporte como microemulsões ou como uma fase em separado. A redistribuição individual dos componentes solúveis ocorreu de acordo com as suas propriedades físico-químicas, permanecendo os compostos mais pesados nas camadas mais superficiais do solo (DROR et al., 2001).

A distribuição dos derivados de petróleo depende da hidrogeologia do local de contaminação. Áreas hidrogeológicas inclinadas com alta permeabilidade favorecem a pluma de hidrocarbonetos, especialmente na estação seca, e a contaminação das águas subterrâneas (LEE et al., 2001).

**TABELA 7** – Propriedades dos principais componentes do querosene

<b>Componentes</b>	<b>Solubilidade (mg/L)</b>	<b>Peso molecular</b>	<b>Densidade (g/mL)</b>	<b>Pressão de vapor (Pa)</b>
p-xileno	216	107	0,861	1498,5
trimetilbenzeno	92	120	0,894	408,0
n-propilbenzeno	521	120	0,862	621,3
n-nonano	0,5	128	0,718	825,2
n-decano	0,14	142	0,730	318,6
naftaleno	31	128	Sólido	18,7
tetrametilbenzeno	25	134	0,891	78,2
n-undecano	0,05	156	0,740	74,7
metilnaftaleno	27	142	1,001	
n-dodecano	0,015	170	0,748	30,7
n-tridecano	0,0076	184	0,755	1,3
n-tetradecano	0,0023	198	0,762	0,4
n-pentadecano	0,0007	212	0,769	0,1

**FONTE** – DROR et al., 2001

**TABELA 8** – Principais componentes do querosene determinados no solo no momento da aplicação e após 39 dias ( $\mu\text{g/g}$  de solo seco)

Componente	Aplicação (calculado)	Após 39 dias					
		Irrigado (500 mm)			Seco		
Profundidade do solo (cm)	0-10	0-10	20-30	60-80	0-10	20-30	60-80
Xileno	132	2,77	3,54	0,00	0,06	0,00	0,00
Nonano	485	12,95	25,52	0,29	1,66	1,0,3	0,00
Trimetilbenzeno	146	3,19	3,52	0,05	4,95	3,47	0,00
Decano	1.623	75,47	109,78	1,59	50,35	34,61	0,28
C <sub>9</sub> alceno	370	43,26	41,19	0,64	7,96	0,29	0,12
Undecano	1.630	150,89	153,30	2,80	138,93	93,60	1,08
C <sub>10</sub> alceno	332	40,55	32,09	0,63	31,18	21,11	0,21
Dodecano	1.271	156,95	129,23	2,83	158,95	106,59	2,12
Alceno C <sub>12</sub>	108	28,19	17,91	0,54	39,75	26,69	0,68
Tridecano	1.134	157,80	110,89	2,76	166,86	109,29	2,91
Tetradecano	687	101,53	66,08	1,91	118,25	73,72	2,72
<b>Total</b>	<b>15.990</b>	<b>1.993,90</b>	<b>1.626,51</b>	<b>195,49</b>	<b>1.584,23</b>	<b>1.053,00</b>	<b>36,18</b>

FONTE – DROR et al., 2001

### **5.1.2 Água**

O petróleo liberado na água espalha-se quase que imediatamente. Os componentes polares e de baixo peso molecular solubilizam-se e são lixiviados para fora da mancha de óleo; os componentes voláteis presentes na superfície da água sofrem evaporação. Ao mesmo tempo, o óleo se emulsifica em óleo-água ou água-óleo. A perda por evaporação depende:

- da área exposta, a qual aumenta com a ampliação da mancha;
- da pressão de vapor da fase oleosa, que decresce com o tempo, conforme as moléculas menores se evaporam. Os componentes que apresentam pressão de vapor maior do que o *n*-octano evaporam rapidamente da superfície da mancha de óleo, enquanto os de pressão de vapor inferior ao *n*-octadecano persistem e formam um resíduo viscoso que retarda a volatilização dos demais constituintes;
- do coeficiente de transferência de massa óleo-ar, o qual está relacionado à velocidade dos ventos e à difusibilidade do hidrocarboneto;
- da formação de emulsões ou de uma “crosta” na superfície da água (ATSDR, 1999; ROSATO, 1997; USEPA, 1999a).

Com relação à ecotoxicidade, a dissolução dos óleos derramados é o processo mais representativo, ainda que menos importante quanto à perda de massa. Os estudos realizados com diferentes óleos combustíveis e gasolina em água evidenciaram a aceleração da dissolução dos compostos presentes nestes óleos, após um período inicial. Este aumento na velocidade de dissolução se deve às modificações químicas – por oxidação ou degradação microbiana – dos compostos constituintes destes óleos. Estes processos são conhecidos como intemperismo químico e biológico. Durante o intemperismo químico, pode ocorrer a auto-oxidação dos *n*-alcanos presentes no óleo (ATSDR, 1999; ROSATO, 1997; USEPA, 1999a).

### **5.1.3 Ar**

Os componentes do óleo de menor peso molecular volatilizam-se rapidamente, sendo encontrados na fase gasosa da atmosfera. Aí são degradados fotoquimicamente por radicais hidroxilas e outras espécies

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

presentes no período de horas a dias, resultando em monóxido de carbono, dióxido de carbono e compostos oxigenados (ATSDR, 1999).

O dióxido de carbono, formado em associação à emissão de metano durante a produção e refino de petróleo, contribui para o efeito estufa. Ainda que as concentrações atmosféricas de metano sejam 200 vezes inferiores às do CO<sub>2</sub> e que sua meia-vida seja menor que a deste último, ele é responsável por 19% do efeito estufa contra os 54% do CO<sub>2</sub>. Suas emissões para a atmosfera devem, portanto, ser controladas, tanto nas fontes naturais como nas antropogênicas.

#### 5.1.4 Biota aquática e terrestre

O vazamento e derramamento de petróleo e derivados pode afetar a biota aquática e terrestre. A velocidade com que o petróleo se espalha determina seu efeito no ambiente. Em geral, os óleos derramados tendem a se espalhar sobre a superfície da água formando um filme de espessura de 0,1 mm. Os fatores que afetam a habilidade do óleo se espalhar incluem a tensão superficial, gravidade específica e viscosidade. Quanto maior a tensão superficial menor a área de espalhamento. Como a temperatura reduz a tensão superficial do líquido, águas mais quentes favorecem o espalhamento do óleo. Com relação à densidade, como a maioria dos componentes do petróleo é menos densa que a água, tende a flutuar na superfície. No entanto, com a evaporação das substâncias mais leves, a densidade tende a aumentar e os óleos mais pesados podem afundar e formar *bolas de asfalto (TAR balls)* ou interagir com rochas e sedimentos no fundo do corpo d'água (USEPA, 1999b).

O óleo derramado, além de se movimentar, pode evaporar, ser degradado e emulsificar-se, reduzindo a severidade do dano e acelerando a recuperação da área afetada. Estes processos ocorrem de forma diferenciada na água doce e salgada. O impacto do derramamento na água doce pode ser mais severo devido à pouca movimentação da água neste habitat. Em águas paradas, o óleo tende a empoçar, podendo permanecer no ambiente por longo período. Nos rios e córregos, o óleo tende a ser coletado pelas plantas e gramíneas que crescem nas margens, ou interage com os sedimentos afetando os organismos que ali vivem ou que se alimentam destes sedimentos e plantas (USEPA, 1999b).

No mar aberto, peixes e baleias podem nadar para longe da mancha de óleo. Já tartarugas e golfinhos que vivem próximo às enseadas apresentam maior risco de contaminação. A contaminação de recifes por petróleo afeta diretamente os organismos aquáticos que ali vivem como camarões, ouriços e pequenos peixes.

Os peixes podem-se expor ao óleo derramado através de diferentes vias: pelo contato direto com a contaminação de suas guelras; pela absorção de compostos tóxicos presentes na coluna d'água pelos seus ovos e larvas; pela ingestão de alimento contaminado. Os peixes expostos ao petróleo podem apresentar alterações cardíacas, respiratórias, hepatomegalia, redução no crescimento, diversas alterações bioquímicas, celulares, reprodutivas e comportamentais. A exposição crônica a alguns componentes do petróleo pode provocar anomalias genéticas e carcinoma em espécies sensíveis (USEPA, 1999b).

Nos estudos de campo, os biomarcadores de efeito são preferíveis aos de exposição, entretanto, parâmetros fisiológicos como o consumo de oxigênio e alterações bioquímicas – tais como a atividade das enzimas citocromo-C-oxidase, que se correlaciona com o consumo de O<sub>2</sub> tissular e a lactato-desidrogenase, ativa na glicólise que se encontra elevada em alterações do crescimento e metabolismo – foram pouco estudadas. Através destas determinações, COHEN et al. (2001) determinaram que a utilização de dispersantes na remediação de áreas contaminadas eleva o estresse do cardume de perca australiana, *Macquaria novemaculeata*, por aumentar a concentração de hidrocarbonetos em solução, provocando a maior atividade destas enzimas e do consumo de oxigênio. A degradação natural do óleo derramado na superfície da água parece exercer menor efeito sobre os peixes do que o uso de dispersantes químicos nos derramamentos. O uso dos dispersantes pode favorecer a contaminação de peixes e moluscos, o que pode afetar o homem em áreas de pesca comercial ou recreacional.

O estudo realizado com salmão exposto à baixa concentração de óleo revelou a persistência na alteração da lactato-desidrogenase, demonstrando a sua significância como biomarcador de efeito nesta exposição (GAGNON, HOLDWAY, 1999).

Além dos peixes, aves e mamíferos podem ser afetados pelo óleo derramado por meio de:

- **Contato físico direto.** As penas e pelos perdem sua propriedade isolante colocando os animais sob risco de congelamento. Para as aves, o contato com o óleo aumenta o risco de afogamento, danificando a complexa estrutura de suas penas que lhes permite flutuar e voar.
- **Exposição aos vapores de substâncias tóxicas.** Como vários componentes do petróleo evaporam rapidamente, algumas espécies suscetíveis podem apresentar efeitos nocivos em nível do sistema nervoso central, coração e pulmões. Os animais também podem ingerir o óleo, possibilitando o comprometimento das células do trato gastrointestinal, reduzindo a sua habilidade de digestão.
- **Destruição do habitat e de fontes de alimento.**
- **Problemas reprodutivos** (USEPA, 1999b).

Os derramamentos de óleo são relatados desde o final do século XIX. Os primeiros estudos de aves expostas ao óleo datam de 1920 (CAMPHUYSEN, HEUBECK, 2001). Nos últimos 30 anos ou mais, ao menos 30.00 a 40.000 aves expostas a óleo cru foram liberadas após reabilitação; entretanto, estudos recentes demonstraram que quase todas as espécies expostas, exceto os pingüins, não apresentaram a longevidade esperada (OKA, OKUYIAMA, 2000). As aves mais afetadas são aquelas que permanecem na área, as que mergulham ou se alimentam de água, como os patos, os mergulhões, as gaivotas, os pelicanos, as tordas, as garças, os galeirões e as águias-pescadeiras (USEPA, 1999b).

A suscetibilidade à toxicidade do petróleo derramado e seu impacto sobre a reabilitação das aves aquáticas dependem da espécie, do tipo de petróleo derramado, de fatores ambientais associados à localização geográfica do derramamento, da estação do ano, da condição preexistente das aves, dos recursos e do pessoal treinado na recuperação das aves contaminadas. Estudos pós-recuperação foram realizados para avaliar a resposta de várias espécies de aves. Parâmetros hematológicos e bioquímicos foram determinados pré (valores de referência) e pós-exposição permitindo a inferência do impacto do derramamento sobre o estado de saúde destas aves.

NEWMAN et al. (2000) utilizaram os parâmetros hematológicos e bioquímicos como indicadores de saúde de *Fullica americana* (ave

aquática da família das fuliculárias) após reabilitação de 96 delas, atingidas pelo derramamento de 7.800 barris de óleo cru no rio San Gabriel, na praia de Huntington na Califórnia, Estados Unidos, em fevereiro de 1995. Diferenças significativas foram observadas um mês após a exposição (TABELA 9), sugerindo que as aves expostas sofreram alterações biológicas atribuídas à exposição ao petróleo, à reabilitação, ao cativeiro prolongado, ao estresse ou a uma combinação desses fatores quando comparadas a aves da mesma espécie não expostas ao petróleo.

**TABELA 9** – Parâmetros hematológicos e bioquímicos determinados em *Fulica americana* exposta a óleo cru e em aves não expostas\*

Análito	Dias após a exposição	Aves expostas	Aves não expostas
Leucócitos (/ $\mu$ L)	56	14.448 $\pm$ 8033	9.264 $\pm$ 5.507
Hemoglobina celular média (pg)	56	33,2 $\pm$ 9,6	42,6 $\pm$ 13,4
Concentração de hemoglobina celular (g/dl)	56	23,5 $\pm$ 2,7	25,9 $\pm$ 1,7
Fosfatase alcalina (UI/L)	56	515 $\pm$ 314	807 $\pm$ 445
ALT (UI/L)	56	34 $\pm$ 56	78 $\pm$ 62
AST (UI/L)	56	536 $\pm$ 621	744 $\pm$ 567
CK (UI/L)	56	1.137 $\pm$ 375	4.602 $\pm$ 4.156
CK (UI/L)	140	1.981 $\pm$ 1.411	669 $\pm$ 987
Creatinina (mg/dl)	56	0,6 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1
PT (g/dl)	56	5,3 $\pm$ 0,8	5,7 $\pm$ 1,0
Globulina (g/dl)	56	3,7 $\pm$ 0,6	4,2 $\pm$ 0,9
A:G	56	0,44 $\pm$ 0,10	0,37 $\pm$ 0,10
Ca (mg/dl)	56	10,4 $\pm$ 1,2	9,3 $\pm$ 0,8

**FONTE** – NEWMAN et al., 2000

\* aves não expostas ao óleo cru foram utilizadas como referência no estudo

ALT = alanina-aminotransferase; AST = aspartato-aminotransferase; CK= creatina-quinase; PT = proteína total; A:G = albumina:globina; Ca = cálcio

As diferenças detectadas entre as aves expostas e as não expostas, vivas ou mortas, indicaram que os leucócitos, hemácias, volume corpuscular e hemoglobina, razão albumina:globina e concentrações de glicose, proteínas totais, globina e sódio são parâmetros valiosos no exame das causas de mortalidade pós-liberação das aves. Estas diferenças não persistiram nas

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

aves sobreviventes após dois meses da exposição. Não obstante, baseado nos resultados dos exames hematológicos e nos achados de necropsia, a inflamação, infecção e utilização de ferro (depósito de hemossiderina no fígado e baço) ou alterações metabólicas induziram mecanismos patofisiológicos que contribuíram para a mortalidade das aves expostas. A diminuição da sobrevivência destas aves foi predita pela elevação do colesterol e da concentração de cloretos. Os mecanismos envolvidos nestas alterações também podem ter contribuído para a elevada mortalidade.

OKA, OKUYAMA (2000) avaliaram o estado nutricional de 44 tordas – mergulhadeiras (*Cerorhinca monocerata*) – encontradas mortas após a exposição a óleo derramado na costa do Japão. Os resultados foram comparados com 19 tordas mortas acidentalmente. Todas as aves expostas ao óleo encontravam-se mal-nutridas, apresentando perda de 60% da massa hepática e 1/3 da massa muscular. Consumiram 90% do tecido adiposo subcutâneo e abdominal e mais da metade da gordura armazenada nos músculos e outros órgãos. A medula óssea foi quase que totalmente substituída por água.

Estas aves aparentemente tornaram-se incapazes de se alimentar devido às condições marinhas causadas pelo derramamento, bem como à incapacidade decorrente do óleo aderido ao seu corpo, resultando em aumento de sua flutuabilidade e desequilíbrio. Em contrapartida, podem ter perdido a capacidade termorreguladora, o que promoveu uma elevação na velocidade metabólica. Esta velocidade está relacionada à quantidade e ao tipo de óleo que entrou em contato com a ave, à temperatura da água, ao tipo de plumagem e tempo de exposição. Essas aves foram a óbito por exaustão nutricional. Os autores recomendam que os processos de reabilitação iniciem-se no mesmo dia do derramamento para evitar as alterações mencionadas. Como a reabilitação é incipiente, realizada na maioria das vezes por voluntários, CAMPHUYSEN, HEUBECK (2001) sugerem a padronização dos procedimentos para evitar o sofrimento e elevar a sobrevida das aves.

Nos centros de reabilitação, as aves são primeiramente submetidas a um exame físico, checando-se a temperatura corpórea, frequência respiratória e cardíaca, além de se verificar a presença de abrasões, queimaduras ou ossos quebrados. São limpas com tecidos absorventes,



administrando-se por via oral Pepto bismol™ ou Toxiban™ para evitar a absorção gastrointestinal do óleo e removê-lo, se ingerido. São mantidas aquecidas em área silenciosa e reidratadas e nutridas (peixes, vitaminas e sais minerais) enquanto são lavadas. Necessitam de cinco dias para reidratação e tonificação antes de serem lavadas com detergentes e enxaguadas abundantemente para garantir o sucesso da reabilitação. Quando as condições da ave apresentam-se estáveis, ela é colocada numa piscina de recuperação. A ave começa a limpar e alisar as penas com o bico, realinhando-as, o que as torna à prova d'água novamente. Observa-se a sua flutuabilidade, comportamento e peso – que se deve encontrar próximo ao da espécie. É, então, exposta a temperaturas semelhantes às do clima da época para ser, finalmente, liberada em habitat apropriado (USEPA, 1999b).

Nos derramamentos, alguns mamíferos podem ser atingidos como as lontras de água doce e marinha, os castores, os ursos polares, as focas, os leões-marinhos e as morsas e os golfinhos, os botos e as baleias. A sensibilidade desses mamíferos ao óleo derramado é altamente variável. O dano parece estar relacionado à importância dos pêlos e gordura na termorregulação. As lontras, castores, ursos polares e outros mamíferos terrestres necessitam dos pêlos limpos para permanecerem aquecidos (USEPA, 1999b)

A exposição direta ao óleo pode resultar na irritação da mucosa ocular. A ingestão do óleo pode provocar sangramentos intestinais e dano hepático e renal, representando um maior risco para as espécies que se limpam com a boca, como as lontras marinhas e ursos polares. A inalação dos vapores pode provocar alterações no sistema nervoso e distúrbios do comportamento (USEPA, 1999b).

A captura e a limpeza destes mamíferos, em geral, não são possíveis. Desta forma, não se desenvolveram procedimentos de limpeza para estas espécies, exceto lontras e, em menor extensão, ursos polares. Estes procedimentos podem machucá-los mais do que o óleo derramado. Por exemplo, os *manatees* são particularmente suscetíveis às infecções secundárias por fungos e bactérias após a captura e transporte (USEPA, 1999b).

As focas, os leões-marinhos e as morsas pertencem à família dos pinipédios e os golfinhos, os botos e as baleias à família dos cetáceos. Exceto as focas, tanto os pinipédios como os cetáceos apresentam uma camada de

gordura isolante e não dependem do pêlo para permanecerem aquecidos. Esta característica os torna menos suscetíveis aos derramamentos de óleo do que outros mamíferos. Os pinipédios reproduzem-se em terra e habitam rochas e praias em várias épocas do ano. Desta forma, estão mais expostos ao risco dos derramamentos do que os cetáceos, mais nômades.

O contato com o óleo tem efeitos similares nos pinipédios e cetáceos. Quando vêm à superfície para respirar inalam os vapores dos hidrocarbonetos, o que pode provocar dano pulmonar; o contato do óleo com as membranas oculares e outras mucosas pode produzir irritações. Os filhotes podem ingerir óleo durante a amamentação pela contaminação das tetas maternas com o material derramado. Efeitos crônicos podem ser observados, decorrentes da migração do óleo com as marés e correntes marinhas (USEPA, 1999b).

### 5.1.5 Vegetação

Numerosos estudos de campo e experimentais foram realizados para avaliar os efeitos do petróleo derramado em vegetação costeira e pantanosa, como mostram as TABELAS 10 e 11.

**TABELA 10** – Efeitos do óleo cru sobre as espécies pantanosas costeiras do Golfo Americano

Exposição	Espécie	Efeitos	Referência
0,25 L/m <sup>2</sup> derramados na vegetação	<i>Spartina alterniflora</i>	Pequeno dano às variedades existentes	DE LA CRUZ et al., 1981
0,28 L/m <sup>2</sup> derramados na vegetação	<i>Spartina alterniflora</i> e <i>S. patens</i>	Decréscimo de 64% da cobertura de espécies variadas	MENDELSSOHN et al., 1990.
2 L/m <sup>2</sup> de óleo na vegetação	<i>S. alterniflora</i>	Decréscimo da fixação de CO <sub>2</sub> no sexto dia e recuperação no décimo terceiro; nenhuma alteração significativa na biomassa acima do solo	SMITH, 1984
2 L/m <sup>2</sup> na folhagem, estudo de cinco semanas	<i>S. alterniflora</i>	Óleo cobrindo 100% da folha: sem fotossíntese; cobertura parcial: decréscimo de 50 a 80% da fotossíntese	PEZESHKI, DELAUNE, 1993

(continua)

Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Exposição	Espécie	Efeitos	Referência
8 L/m <sup>2</sup> ou >, na estufa	<i>S. alterniflora</i>	Não houve crescimento no ano após a aplicação do óleo	LIN, MENDELSSOHN, 1996
8 L/m <sup>2</sup> ou >, na estufa	<i>S. patens</i>	Redução significativa na taxa fotossintética, biomassa acima do solo; nenhum crescimento da vegetação no ano após a aplicação do óleo	LIN, MENDELSSOHN, 1996
Exposição crônica a uma mistura de hidrocarbonetos a uma taxa de 3,3-33,3 g C/m <sup>2</sup> /dia	<i>S. alterniflora</i>	Resposta não-linear; estimulação do crescimento da planta e da atividade microbiana em níveis baixos e inibição em níveis elevados	LI et al., 1990
5 L/m <sup>2</sup> somente ao sedimento	<i>S. patens</i>	Redução significativa na fotossíntese	HESTER et al., 1998
8 L/m <sup>2</sup> somente ao sedimento	<i>S. alterniflora</i>	Variação significativa na resposta intra-específica	HESTER et al., 1998.

FONTE – PEZESHKI et al., 2000

**TABELA 11** – Efeitos do óleo cru sobre a vegetação costeira após a utilização de dispersantes e da adoção de procedimentos de limpeza do Golfo Americano

Exposição	Espécie	Efeitos	Referência
2 L/m <sup>2</sup> de óleo + dispersante na vegetação	<i>Spartina alterniflora</i>	Nenhuma diferença significativa na biomassa acima do solo ou na fixação de CO <sub>2</sub>	SMITH, 1984
2 L/m <sup>2</sup> estudo de campo	<i>Spartina alterniflora e</i>	Nenhuma diferença significativa na biomassa acima do solo ou na fixação de CO <sub>2</sub>	DeLAUNE et al., 1984
Óleo + descarga d'água	<i>S. alterniflora</i>	Nenhuma diferença significativa na biomassa acima do solo ou na fixação de CO <sub>2</sub>	DeLAUNE et al., 1984
Óleo + limpeza mecânica	<i>S. alterniflora</i>	Nenhuma diferença significativa na biomassa acima do solo ou na fixação de CO <sub>2</sub>	DeLAUNE et al., 1984

(continua)



(continuação)

Exposição	Espécie	Efeitos	Referência
Óleo + dispersante concentrado	<i>S. alterniflora</i>	Decréscimo de 75% na biomassa acima do solo e algum decréscimo na fixação de CO <sub>2</sub>	DeLAUNE et al., 1984
Óleo + agentes de limpeza	<i>S. alterniflora</i>	Decréscimo temporário na troca gasosa das plantas e no crescimento	PEZESHKI et al., 1995.
Óleo + agentes de limpeza	<i>S. alterniflora</i>	Melhora na troca gasosa das plantas e regeneração atribuídas ao uso do agente de limpeza	PEZESHKI et al., 1997.
Óleo + remoção da vegetação	<i>S. alterniflora</i>	Decréscimo significativo na biomassa e recuperação lenta > 2 anos	DeLAUNE et al., 1984.

FONTE – PEZESHKI et al., 2000

Os efeitos adversos do óleo sobre as plantas, decorrentes da exposição em curto prazo, variam da redução na transpiração e fixação de carbono à morte. A morte de *Spartina alterniflora* foi relatada quando níveis elevados de óleo acumularam-se no solo ou na vegetação remanescente por períodos extensos. Efeitos diretos do óleo na planta são resultantes de efeitos físicos e da toxicidade química e dependem de inúmeras variáveis incluindo o tipo de óleo, como ilustra a TABELA 12. Os óleos podem ser classificados em cinco categorias segundo a sua densidade: (1) muito leve como a gasolina automotiva e de aviação; (2) leve como o diesel, óleo nº 7 e petróleo leve; (3) intermediário como a maioria do óleo cru; (4) pesado como o óleo combustível nº 6, *Bunker C* e óleos pesados; e (5) muito pesados como o óleo pesado nº 6 que não flutua na água (PEZESHKI et al., 2000).

Os impactos físicos do óleo derramado sobre as plantas incluem a cobertura das folhagens e da superfície do solo. O óleo presente nas folhas pode bloquear a transpiração e reduzir a fotossíntese pela restrição na entrada de CO<sub>2</sub>, devido ao bloqueio dos poros dos estômatos. A redução nestes processos depende da área da planta coberta pelo óleo, que por sua vez está relacionado à quantidade de óleo derramada, velocidade dos ventos, tipo e dispersão do óleo. Com o bloqueio dos estômatos, a difusão de oxigênio para a raiz decresce elevando aí o estresse de oxigênio, principal fator limitante do crescimento da vegetação pantanosa. Do mesmo modo, o óleo derramado, cobrindo a superfície do solo, restringe a movimentação

de oxigênio no solo, favorecendo as condições anaeróbicas e exacerbando o estresse de oxigênio nas raízes das plantas, destruindo as membranas da raiz e a seletividade iônica (PEZESHKI et al., 2000).

**TABELA 12** – Efeito dos hidrocarbonetos derivados do petróleo nas espécies costeiras

Exposição	Espécie	Efeito	Referência
Óleo combustível nº 2	<i>Spartina alterniflora</i>	Perda completa ou parcial da biomassa acima do solo	WEBB et al., 1985
Óleo combustível nº 2, 1 L/m <sup>2</sup>	<i>S. alterniflora</i>	Rápido crescimento (1 ano)	BURGER, 1994
Óleo combustível nº 2, 1 L/m <sup>2</sup> sobre o sedimento	<i>S. alterniflora</i>	Redução da biomassa acima do solo após 5 e 12 meses	ALEXANDER, WEBB, 1985b
Óleo combustível nº 2, 1,5 L/m <sup>2</sup> sobre o sedimento e partes baixas da plantas	<i>S. alterniflora</i>	Redução da biomassa acima do solo após 1, 5 e 12 meses	ALEXANDER, WEBB, 1985b
Óleo combustível nº 2, 2 L/m <sup>2</sup> sobre o sedimento e cobertura total da planta	<i>S. alterniflora</i>	Nenhuma vida acima do solo após 1 mês; redução da biomassa acima do solo após 5 e 12 meses.	ALEXANDER, WEBB, 1985b
Óleo combustível nº 6	<i>S. alterniflora</i>	Incremento do crescimento da planta exposta	HERSHNER, MOORE, 1977; STEBBINGS, 1970
Óleo combustível nº 6, sobre o sedimento e planta	<i>S. alterniflora</i>	Redução temporária (1 mês) da biomassa acima do solo	ALEXANDER, WEBB, 1985b
Liberação contínua da refinaria (concentração do óleo = 30 ppm)	<i>Spartina anglica</i>	Mortalidade resultante do filme de óleo recobrimdo as plantas	BAKER, 1971b

**FONTE** – PEZESHKI et al., 2000

O impacto químico do óleo sobre a vegetação varia muito com o tipo de óleo. Por exemplo, certos óleos crus como o árabe, libriano, mexicano e o óleo combustível nº 6 parecem apresentar poucos efeitos sobre a *Spartina alterniflora*. Em contrapartida, os óleos leves, refinados, aparentemente penetram na planta impedindo a regeneração das folhas e brotos. As diferenças na sensibilidade da exposição ao óleo dependem da espécie. A *Sagittaria lancifolia*, uma espécie dominante em água doce, é altamente resistente podendo apresentar velocidades fotossintéticas mais

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

elevadas após a exposição a óleo cru da Louisiana. A *Spartia patens* é mais sensível ao óleo do que a *Sagittaria lancifolia* e *Spartina alterniflora*. Ecotipos de *S. patens* e *alterniflora* coletados no Golfo Americano apresentaram variações intra-espécies significativas na resposta ao óleo derramado (PEZESHKI et al., 2000).

Maiores estudos são necessários para avaliar os efeitos específicos dos óleos nos processos vegetais, bem como as diferenças de resposta da vegetação exposta ao óleo, saudáveis ou estressadas por outros fatores, como inundações, salinidade e deficiências nutricionais (PEZESHKI et al., 2000).

A limpeza física do óleo derramado pode favorecer a penetração no sedimento, destruição da raiz da planta provocando a sua morte ou dificultando a sua recuperação. Efeitos indiretos na comunidade microbiana e ciclicação dos nutrientes devem ser considerados no gerenciamento e restauração da vegetação. As atividades de recuperação são benéficas em derramamentos de grande extensão (LINDAU et al., 1999; PEZESHKI et al., 2000).

## 5.2 Processos de degradação

### 5.2.1 Biodegradação

Microrganismos encontrados no solo, águas subterrâneas e superficiais são capazes de degradar compostos orgânicos utilizando-os como fonte de energia. Em ambiente marinho foram listados 25 gêneros de bactérias, um de algas e 27 de fungos; os mais comuns são: *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Arthrobacter*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Vibrio*, *Acinetobacter*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Cândida*, *Rhodotorula*, *Saccharomyces*, *Rhodosporidium* e *Sporobolomyces*. No solo, foram registrados 22 gêneros de bactérias e 31 de fungos; os fungos como *Penicillium* e *Cunninghamella* sp apresentam maior capacidade de degradação do que a *Flavobacterium*, *Brevibacterium* e *Arthrobacter* sp (ROSATO, 1997). Ao contrário de outros processos, a biodegradação elimina os contaminantes sem dispersá-los através dos meios. Os produtos finais desta degradação são dióxido de carbono, água e a biomassa microbiana (ATSDR, 1999; MAACHI, 2001).

A velocidade de biodegradação dos hidrocarbonetos depende da composição química do produto liberado para o meio ambiente, associado aos fatores ambientais específicos do local de contaminação. Geralmente, os hidrocarbonetos não substituídos e aromáticos são degradados mais rapidamente do que os compostos alifáticos altamente ramificados. Os *n*-alcanos, *n*-alquil aromáticos e os aromáticos na faixa entre C<sub>10</sub> e C<sub>22</sub> são os prontamente biodegradados; os *n*-alcanos, *n*-alquil aromáticos e os aromáticos na faixa entre C<sub>5</sub> e C<sub>9</sub> são biodegradados a baixas concentrações de alguns microrganismos, porém, geralmente, são preferentemente removidos por volatilização, tornando-se indisponíveis para a população microbiana do meio; *n*-alcanos na faixa entre C<sub>1</sub> e C<sub>4</sub> são biodegradados por uma estreita categoria de microrganismos; e os *n*-alcanos, *n*-alquil aromáticos e os aromáticos acima de C<sub>22</sub> não estão usualmente disponíveis para a biodegradação (ATSDR, 1999).

Hidrocarbonetos com anéis condensados, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) com mais de quatro anéis, têm-se apresentado relativamente resistentes à biodegradação. HAPs com dois ou três anéis, como o naftaleno e antraceno, são mais facilmente biodegradados. Grande parte da fração hidrossolúvel do petróleo pode ser degradada conforme os compostos se solubilizam. Como resultado, o produto remanescente apresenta-se rico em componentes alicíclicos, alifáticos altamente substituídos e HAPs com polianéis (ATSDR, 1999). A variabilidade na velocidade de degradação é ilustrada na TABELA 13 que apresenta os dados obtidos em estudos laboratoriais ou na contaminação marinha.

A biodegradação dos *n*-alcanos (fração saturada) inicia-se normalmente por um ataque monoterminar com formação de um álcool primário, seguido por um aldeído e um ácido monocarboxílico. O ácido é, então, degradado via β-oxidação com a formação de ácidos graxos com dois carbonos a menos e formação da acetilcoenzima A, com liberação eventual de CO<sub>2</sub>. Os ácidos graxos, alguns tóxicos, podem-se acumular durante o processo de biodegradação (ROSATO, 1997).

Outras vias podem ser encontradas em alguns casos. Os alcanos altamente ramificados, como o pristano, sofrem uma β-oxidação com formação de ácidos dicarboxílicos, como a via degradativa mais comum.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil / Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

Os grupos metila aumentam a resistência dos hidrocarbonetos ao ataque microbiano (ROSATO, 1997).

**TABELA 13** – Velocidade de degradação de vários óleos nos mares

Tipo de óleo	Constituintes do óleo	Fração degradada (%)	Período	Meio
Óleo combustível n° 5	Aromáticos	58-98	2 semanas	suspensão
	Totais	88-99	5 semanas	sedimento
	Naftaleno	75	2 semanas	sedimento
	Fenantreno	72,5	2 semanas	sedimento
Óleo cru da baía de Prudhoe	Fluoreno	86	2 semanas	sedimento
	Aromáticos e Saturados	50-100	290 dias	sedimento
	Docosano	97,9		
	Naftaleno	99	270 dias	sedimento
Óleo cru do Alaska	Fenantreno	97,4	270 dias	sedimento
	Aromáticos Totais	30	30 dias	sedimento
Óleo combustível n° 2, óleo cru do Kuwait, óleo cru da S. Lousiana	Naftalenos	56-94	96 horas	fração hidrossolúvel

FONTE – MDEP, 1994

Os cicloalcanos são particularmente resistentes à biodegradação. No máximo seis anéis condensados podem ser degradados. A degradação de cicloalcanos substituídos parece ocorrer mais facilmente do que nas formas não substituídas. Em tais casos, o ataque microbiano inicia-se na porção substituída (ROSATO, 1997).

Quanto à fração aromática, há linhagens capazes de degradar compostos com até cinco anéis aromáticos. A degradação bacteriana envolve, usualmente, a ação de uma dioxigenase com formação de um diol e conseqüente clivagem, originando um diácido como o ácido *cis-cis*-mucônico. Em eucariotos, entretanto, a oxigenação por uma monoxigenase leva à formação de um *trans*-diol. Os resultados indicam que somente um átomo do oxigênio molecular é incorporado ao núcleo aromático. Em fungos *Cunninghamella elegans* há a formação de *trans*-7,8-diidroxibenzopireno, proveniente da oxidação do benzopireno. As cianobactérias são capazes de oxidar o naftaleno somente no claro, utilizando diferentes mecanismos para iniciar a oxidação (ROSATO, 1997).



Os passos metabólicos para a degradação da fração asfáltica são menos compreendidos. Melhor compreensão da biodegradação destas moléculas tem sido dificultada pela ausência de métodos analíticos mais precisos. Assim, pouco se conhece sobre a degradabilidade das moléculas desta fração, supondo-se que sejam inertes à biodegradação (ROSATO, 1997).

Os fatores ambientais que afetam a velocidade de biodegradação são:

- **teor de oxigênio.** Em quase todos os casos, a presença de oxigênio é fundamental para a efetiva biodegradação do óleo, uma vez que as etapas iniciais do catabolismo envolvem a oxidação dos substratos por oxigenases. A decomposição anaeróbica de hidrocarbonetos do petróleo ocorre muito lentamente. Alguns compostos, como benzoato, hidrocarbonetos clorados, benzeno, tolueno, xileno, naftaleno e acenafteno são degradados na ausência de oxigênio (ATSDR, 1999; OUDOT, 1998; ROSATO, 1997);
- **pH.** O pH ideal para a biodegradação é próximo do neutro (6 a 8). Para a maioria das espécies, o pH ótimo é ligeiramente alcalino, ou seja, maior que 7;
- **teor de água.** O teor de água do solo contaminado afeta a biodegradação dos óleos devido à dissolução dos componentes residuais, a ação dispersora da água e pelo fato de ser necessária para o metabolismo microbiano. Este teor afeta, também, a locomoção microbiana, a difusão do soluto, o suprimento do substrato e a remoção dos produtos do metabolismo. A umidade excessiva limita o suprimento de oxigênio. A maioria dos estudos indica que os teores ótimos de umidade encontram-se entre 50 a 70% da capacidade retentora de água (FRANKENBERGER, 1992, apud ATSDR, 1999);
- **temperatura.** Todas as transformações biológicas são afetadas pela temperatura. Em geral, conforme a temperatura se eleva, a atividade biológica tende a aumentar até a temperatura em que ocorre denaturação enzimática. A temperatura também influencia a biodegradação pelo efeito na natureza física e química do petróleo. Ocorre numa faixa de temperatura

relativamente grande, de 0 a 70°C. Em geral, à baixa temperatura, a viscosidade do óleo aumenta, a volatilização dos hidrocarbonetos de cadeia curta é reduzida, havendo redução na atividade enzimática e na velocidade de biodegradação. No inverno, detecta-se a presença de um maior número de microrganismos capazes de crescer a 5°C do que no verão. A temperatura ótima para biodegradação varia de 18°C a 30°C. No solo, a presença de óleo deve elevar a temperatura, particularmente em sua superfície (OUDOT, 1998; ROSATO, 1997);

- **concentração de nutrientes.** Há pelo menos onze macro e micronutrientes essenciais que devem estar presentes no solo em quantidades, formas e relações adequadas para manter o crescimento microbiano. São eles: nitrogênio, fósforo, potássio, sódio, enxofre, cálcio, magnésio, ferro, manganês, zinco e cobre. O nitrogênio é o principal nutriente limitante determinando a velocidade de decomposição dos hidrocarbonetos do petróleo. Não obstante, pequenas quantidades de fósforo fertilizante podem ser necessárias para estimular a biodegradação. No solo, o ajuste do balanço C/N/P pode ser facilmente efetuado pela adição de fertilizantes. Entretanto, no ambiente aquático, o ajuste deste balanço oferece maiores problemas, devendo ser efetuado de forma a não ser dissipado da interface óleo-água. Duas estratégias têm sido utilizadas: o encapsulamento do fertilizante numa matriz que permita a flutuação e liberação lenta ou o uso de componentes oleofílicos que permaneçam na interface. Entre os fertilizantes oleofílicos podem ser empregados as uréias parafinadas, octilfosfato, octoato férrico, fosfato duplo de amônia e magnésio parafinado, que podem estimular a biodegradação em ecossistemas aquáticos (OUDOT, 1998; ROSATO, 1997);
- **e a microbiota.**

A velocidade de biodegradação também é afetada pelo volume de produto liberado para o meio ambiente. A velocidade de

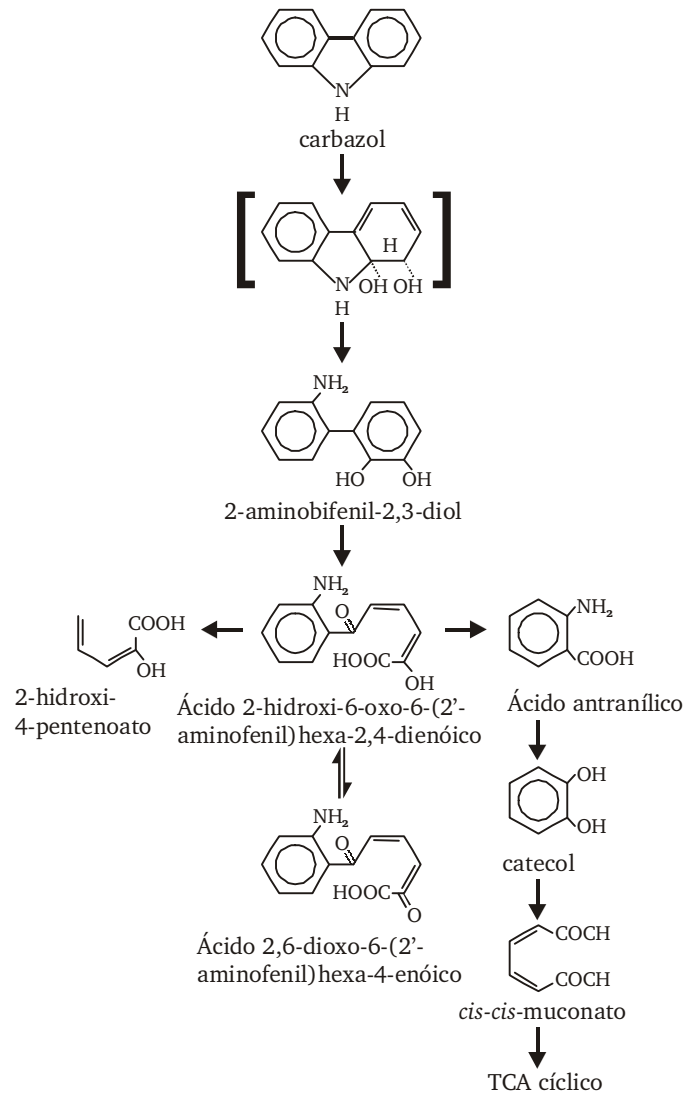
biodegradação no solo é razoavelmente independente da concentração do óleo, quando o volume derramado representa 0,5 a 1% do volume de solo. Entretanto, conforme as concentrações de óleo aumentam, a velocidade de degradação de primeira ordem diminui e a meia vida da biodegradação do óleo se eleva. Finalmente, quando a concentração do óleo atinge condições de saturação no solo (30 a 50% de óleo), a biodegradação cessa (EASTCOTT et al., 1989). BORDEN et al. (1986) confirmaram estes achados quando verificaram a biodegradação de traços de hidrocarbonetos presentes nas margens da pluma contaminada na presença de oxigênio, mas não no centro da pluma onde as concentrações eram elevadas.

Outros fatores inibidores incluem a formação de compostos intermediários orgânicos tóxicos. Por exemplo, a degradação de hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno, pode resultar em intermediários como o ácido benzóico e compostos fenólicos, os quais em concentrações elevadas apresentam atividade biocida (FRANKENBERGER, 1992).

Metais pesados podem influenciar a biodegradação de substâncias orgânicas por alterar a atividade ou a população microbiana. Vários elementos, como o chumbo, cádmio, níquel, cromo, cobre e zinco, foram estudados demonstrando esta ação. O fato deve ser considerado nas operações de *landfarming*, uma vez que a aplicação repetida de lodo de óleo pode acumular metais em níveis que reduzam a biodegradação (FRANKENBERGER, 1992).

O petróleo apresenta em sua constituição 3% de compostos aromáticos nitrogenados. A remoção destes compostos do óleo cru é importante, uma vez que a sua combustão leva à formação e liberação de óxidos de nitrogênio, favorecendo as chuvas ácidas, a presença de compostos aromáticos nitrogenados, como o carbozol que interfere na refinação catalítica, além de promoverem a corrosão dos equipamentos de refino. Acredita-se que a transformação microbiana de compostos heteroaromáticos nitrogenados possa aliviar a inibição catalítica. O carbozol, por exemplo, pode ser completamente degradado a CO<sub>2</sub> ou convertido a ácido antranílico (FIGURA 12). Várias bactérias como *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Comamonas*, *Mycobacterium*, dentre outras, podem biodegradar esses compostos (BENEDIK et al., 1998).

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
 Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares



**FIGURA 12** – Etapas propostas para a degradação microbiana do carbazol

**FONTE** – BENEDIK et al., 1998

### 5.2.2 Degradação abiótica

O estudo realizado por BORBINGER, ANDERSSON (1998) demonstrou que a degradação fotoquímica dos componentes monometilbenzotiofênicos do petróleo resultam em ácido sulfobenzóico devido à ruptura do anel heterocíclico. Os ácidos sulfônicos são ácidos fortes, diminuindo o pH do meio drasticamente. Grupos metila ligados ao anel tiofênico não inibiram a sua clivagem. Os grupos metila ligados ao anel benzênico também são oxidados, mas a clivagem do anel benzênico só foi demonstrada para o 2-, 4-, 5- e 7-metilbenzo[b]tiofeno. Os átomos de carbono próximos ao anel são oxidados a carbonila. Os produtos desta degradação diferiram dos obtidos pela oxidação bacteriana. O anel benzotiofênico permanece intacto na biodegradação (BORBINGER, ANDERSSON, 1998).

A oxidação abiótica induz a clivagem das ligações C-C e C-S, transformando os compostos lipídicos componentes do petróleo em constituintes mais hidrossolúveis e, portanto, biodegradáveis. Não obstante, estes podem ser mais tóxicos ao ecossistema por serem mais facilmente absorvidos pela biota (DUHAUT et al., 2000).

### 5.3 Bioacumulação

Poucos dados estão disponíveis quanto à bioacumulação do petróleo propriamente dito. Estudos realizados com outros óleos mostraram a bioconcentração de hidrocarbonetos em organismos aquáticos. Como diversos componentes do petróleo apresentam coeficiente de partição octanol/água elevado, espera-se que a sua bioacumulação seja elevada. Os fatores de bioconcentração estimados são, entretanto, inferiores aos previstos devido à velocidade de degradação elevada dos componentes de baixo peso molecular, como o benzeno, e pela solubilidade limitada e elevado tamanho da molécula dos componentes de peso molecular maior.

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

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

A acumulação de óleo combustível nº 2 foi estudada em vários organismos. Quando este óleo, contendo 38% de aromáticos, foi adicionado a uma lagoa de criação de crustáceos, a concentração de naftalenos nos camarões, ostras e moluscos excedeu as concentrações do meio em 38 dias. A depuração em água limpa ocorreu após 10 dias para os camarões e 47-96 dias para as ostras. A meia vida biológica dos componentes do óleo combustível nº 2 em mexilhões foi, respectivamente, de 0,2 e 0,8 dias para os hidrocarbonetos alifáticos  $C_{16}$  e  $C_{23}$ ; 0,9 e 1,5 dias para os alquilnaftalenos  $C_2$  e  $C_3$ ; de 2,1 dias para o fenantreno (WHO, 1996).

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

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

Não há dados disponíveis quanto aos efeitos do petróleo na cadeia alimentar.

A TABELA 14 apresenta os fatores de bioconcentração para alguns poluentes específicos.

**TABELA 14** – Fatores de bioconcentração de poluentes específicos

<b>Poluente</b>	<b>Fator de bioconcentração (L/kg)</b>
Naftaleno	426
Fluoreno	30
Fenantreno	2.630
Fenol	1,4
Mercúrio	5.500
Cobre	36
Chumbo	49

**FONTE** – USEPA, 2001

## 6 Níveis de contaminação ambiental

### *Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*

O óleo cru é o produto primário utilizado nas refinarias de petróleo, no entanto, grande número de substâncias químicas é utilizado e gerado neste local, podendo ser liberado para o ar, efluentes aquosos ou como resíduo sólido. Os poluentes tipicamente gerados são os hidrocarbonetos voláteis, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, material particulado, amônia, sulfeto de hidrogênio, metais, ácidos utilizados e numerosos compostos tóxicos. A TABELA 15 apresenta os principais poluentes liberados nas principais etapas do processo de refino. Além do risco químico, nas operações de refino de petróleo os riscos físicos (calor e ruído) são bastante relevantes.

As refinarias de petróleo liberam 75% dos contaminantes para o ar, 24% para a água (incluindo 20% para a água subterrânea e 4% para a superficial) e 1% para o solo. De acordo com os dados do *Toxic Release Inventory System (TRI)*, de 1999, as refinarias americanas liberaram 32,3 toneladas de poluentes, constituídos de 103 substâncias químicas diferentes, o que representa cerca de 11% do total de substâncias químicas liberadas naquele ano. De modo geral, a emissão de poluentes pelas refinarias de petróleo vem declinando; entre 1991 e 1993, o decréscimo foi de 6,7% (MDEP, 1994).

Das dez substâncias tóxicas freqüentemente relatadas pelo TRI, seis são hidrocarbonetos aromáticos voláteis, a saber: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, cicloexano, 1,2,4-trimetilbenzeno. Estes hidrocarbonetos são constituintes do petróleo cru e de muitos derivados. A amônia é a nona substância mais relatada e é liberada em grandes

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil / Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

quantidades nas refinarias. É encontrada em concentrações elevadas nos efluentes aquosos oriundos do processo de destilação e nos gases emitidos. A TABELA 16 apresenta as substâncias químicas liberadas durante o refino do petróleo, nos Estados Unidos da América, em 1999.

Os aditivos misturados à gasolina (metanol, etanol e metil terc-butil éter) e as substâncias químicas derivadas do petróleo (propileno, etileno e naftaleno) também são liberados devido a sua volatilidade.

**TABELA 15 – Substâncias liberadas durante o refino de petróleo**

Processo	Substâncias emitidas para a atmosfera	Efluentes aquosos (características e substâncias presentes)	Resíduos gerados
Dessalinização do óleo cru	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	Óleo, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , fenol, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos, alta demanda bioquímica de oxigênio, alta temperatura	Óleo cru/argila dessalinizadora (corrosão, argila, areia, água, óleo emulsificado e cera, metais)
Destilação primária	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	de óleo, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , sólidos em suspensão, cloretos, mercaptanas, fenol, pH elevado	Pouco ou nenhum resíduo gerado
Destilação a vácuo	CO, SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , hidrocarbonetos e material particulado		
Craqueamento térmico	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	Óleo, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , fenol, sólidos em suspensão, pH alto, elevada demanda de oxigênio e de carbono orgânico	Pouco ou nenhum resíduo gerado
Coqueamento	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	pH elevado, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , sólidos em suspensão	Poeira de coque (partículas de carbono e hidrocarbonetos)
Craqueamento catalítico	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	Altos níveis de óleo, sólidos em suspensão, fenóis, cianetos, H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , pH elevado, elevada demanda de oxigênio e de carbono orgânico (DBO e DCO)	Catalisadores consumidos (silicato de alumínio e outros metais), resíduos de óleo cru e hidrocarbonetos

(continua)



*Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*

(continuação)

<b>Processo</b>	<b>Substâncias emitidas para a atmosfera</b>	<b>Efluentes aquosos (características e substâncias presentes)</b>	<b>Resíduos gerados</b>
Hidrogenação catalítica	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e materiais particulados	Alta DCO, sólidos em suspensão, H <sub>2</sub> S, níveis relativamente baixos de DOB	Consumo de catalisadores finos (metais do óleo cru e hidrocarbonetos)
Hidrotratamento/hidroprocessamento	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , pH elevado, fenóis, material sólido suspenso, DBO, DCO	Consumo de catalisadores finos (silicato de alumínio e metais)
Alquilação	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , hidrocarbonetos e materiais particulados	Baixo pH, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos, DCO, H <sub>2</sub> S, gasto de ácido sulfúrico	Argila de alquilação neutralizada (ácido sulfúrico ou fluoreto de cálcio, hidrocarbonetos)
Isomerização	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , hidrocarbonetos, materiais particulados e HCl	Baixo pH, sais de cloreto, relativamente pouco H <sub>2</sub> S e NH <sub>3</sub>	Argila de cloreto de cálcio a partir de HCl gasoso neutralizado
Polimerização	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S, NH <sub>2</sub> , resíduo cáustico, mercaptanas e amônia, pH elevado	Catalisadores consumidos contendo ácido fosfórico
Reforma catalítica	CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e material particulado	Altos níveis de óleo, sólidos em suspensão, DCO. Relativamente pouco H <sub>2</sub> S	Catalisadores consumidos finos a partir de precipitados eletrostáticos, precipitados (silicato de alumínio e metais)
Extração do solvente	Solventes voláteis	Óleos e solventes	Pouco ou nenhum resíduo gerado
Tratamento de água contaminada	Emissão de voláteis (H <sub>2</sub> S, NH <sub>2</sub> e hidrocarbonetos)	Não aplicável	Decantador de lodo (fenóis, metais e óleo), lodo de precipitação química (coagulação química, óleo), argilas biológicas (metais, óleos, sólidos em suspensão, óxido de cálcio)
Tratamento de gás e recuperação do enxofre	SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> e H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S, NH <sub>2</sub> , aminas	Catalisador consumido

(continua)

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil / Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

(continuação)

Processo	Substâncias emitidas para a atmosfera	Efluentes aquosos (características e substâncias presentes)	Resíduos gerados
Limpeza por troca de calor	Emissão periódica de voláteis (hidrocarbonetos)	Geração de água contaminada oleosa	Lodo (óleo, metais e sólidos suspensos)
Tanques de armazenamento	Emissões de voláteis (hidrocarbonetos)	Água drenada dos tanques contaminados com o produto do tanque	Fundo do tanque com resíduo (resíduo de corrosão, argila, areia, água, óleo emulsificado e cera, metais)
Pequenos incêndios	Produtos de combustão (CO, SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> e hidrocarbonetos)		Geração de pouco ou nenhum resíduo

FONTE – USEPA, 1995

**TABELA 16** – Substâncias liberadas no processo de refino do petróleo (t/ano)

Substância química	Emissão atmosférica total	Liberação para água superficial	Injeção subterrânea	Liberação para o solo	Liberação total intra-muros	Liberação total extra-muros	Total
compostos nitrados	0,00	6.750,44	0,00	14,84	6.765,28	0,12	6.765,40
amônia	3.157,89	199,59	787,14	1,65	4.146,28	78,91	4.225,18
metanol	2.649,89	24,78	8,48	0,00	2.683,15	1,86	2.685,02
tolueno	2.395,75	4,82	91,07	0,67	2.498,36	49,08	2.547,44
ácido sulfúrico	2.329,19	0,00	0,00	0,00	2.329,19	0,01	2.329,19
n-hexano	1.588,31	0,90	0,11	2,51	1.591,84	0,42	1.596,03
propileno	1.484,49	0,30	61,87	0,00	1.546,66	0,05	1.546,72
metiletilcetona	1.540,68	3,28	0,00	0,14	1.544,10	0,11	1.544,21
xilenos	1.451,79	5,40	16,11	4,93	1.478,22	5,65	1.534,68
benzeno	905,05	0,03	194,13	7,79	1.110,00	9,17	1.119,17
metil terc-butil cetona	896,07	52,93	1,39	2,46	952,85	0,09	952,94
etileno	795,49	0,30	29,56	0,06	825,41	0,00	825,41
cicloexano	438,01	0,69	0,30	0,40	439,40	0,12	440,58
compostos de níquel	14,52	3,03	0,00	116,69	134,24	27,51	409,32
trióxido de molibdênio	1,12	0,06	0,00	0,13	3,02	402,17	405,19
ácido clorídrico	396,25	0,00	0,00	0,00	396,25	0,00	396,25
etilbenzeno	301,71	1,57	2,15	1,42	306,85	14,23	321,09
compostos de zinco	21,08	19,95	0,03	6,31	47,37	252,83	300,20
1,2,4-trimetilbenzeno	282,47	0,87	0,56	1,65	285,54	4,28	289,82
dietanolamina	71,28	5,39	12,20	2,92	91,79	41,55	133,34
fenol	46,30	3,67	0,04	0,24	92,40	37,04	129,44
n-metil-2-pirrolidona	108,30	14,21	3,19	0,39	126,09	0,00	126,09
naftaleno	89,36	1,32	0,59	4,34	95,61	2,08	116,40
cumeno	101,41	0,11	0,01	0,04	102,57	1,21	103,77
p-xileno	94,01	0,01	1,62	0,13	95,77	0,18	95,96
metilisobutilcetona	92,57	0,01	0,00	0,01	92,60	0,01	92,61
cloro	89,01	3,13	0,02	0,04	92,20	0,00	92,20
asbestos	0,24	0,00	0,00	0,00	0,24	86,93	87,18
ácido fluorídrico	86,53	0,03	0,00	0,00	86,56	0,00	86,56
formaldeído	83,47	0,00	0,00	0,08	84,23	0,87	85,10

(continua)

Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo

(continuação)

Substância química	Emissão atmosférica total	Liberação para água superficial	Injeção subterrânea	Liberação para o solo	Liberação total intra-muros	Liberação total extra-muros	Total
o-xileno	64,69	0,01	1,53	0,12	66,36	12,80	79,16
sulfeto de carbonila	78,47	0,00	0,00	0,00	78,47	0,00	78,47
1,3-butadieno	65,39	0,35	0,00	0,00	65,75	0,00	65,75
compostos de cobre	1,61	0,72	0,00	2,97	5,30	58,57	63,87
compostos de cobalto	0,15	0,20	0,00	0,82	1,16	55,98	57,14
etilenglicol	44,37	0,04	0,00	0,46	44,87	4,64	49,51
cresóis	8,04	0,07	0,03	0,00	4,36	0,30	43,93
hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	16,24	0,10	0,00	4,10	20,45	21,93	42,38
compostos de chumbo	0,44	0,29	0,00	3,62	4,35	3,77	42,07
compostos de bário	0,34	0,22	0,00	11,69	1,42	19,58	33,79
certos éteres glicólicos	24,25	0,07	0,00	2,00	26,90	0,14	28,33
tricloretileno	23,90	0,00	0,00	0,00	23,90	0,00	23,90
compostos de cromo	0,27	2,50	0,00	4,45	7,22	16,53	23,76
tetracloroetileno	22,99	0,23	0,00	0,00	23,22	0,00	23,22
níquel	0,53	0,09	0,00	0,00	0,62	18,90	19,51
compostos de cianeto	0,17	0,00	0,00	0,00	0,17	0,05	17,10
fenantreno	4,05	0,02	0,00	6,81	10,88	0,59	11,47
m-xileno	102,20	0,01	1,62	0,13	103,96	0,25	104,2
compostos de manganês	0,35	0,07	0,00	0,04	4,83	4,15	8,99
álcool n-butílico	6,90	0,01	0,00	0,00	6,90	0,00	6,90
bifenila	5,87	0,04	0,00	0,00	0,59	0,67	6,58
compostos de antimônio	1,75	0,43	0,00	0,00	2,18	3,77	5,95
1,1,1-tricloretoano	4,74	0,00	0,00	0,00	4,74	0,00	4,74
cobalto	0,01	1,02	0,00	0,00	1,03	3,72	4,74
chumbo	0,01	0,03	0,00	0,00	0,04	4,44	4,48
terc-butanol	0,11	0,29	0,00	0,00	4,08	0,03	4,11
estireno	3,40	0,02	0,00	0,34	3,76	0,01	3,77
vanádio	0,94	0,01	0,00	0,00	0,96	2,55	3,51
antraceno	0,64	0,17	0,00	1,35	2,16	1,17	3,33
isopropanol	3,31	0,00	0,00	0,00	3,31	0,00	3,31
tetracloroeto de carbono	3,05	0,00	0,00	0,00	3,05	0,00	3,05
fumos ou poeiras de zinco	3,00	0,00	0,00	0,00	3,00	0,00	3,00
2,4-dimetilfenol	2,51	0,05	0,00	0,00	2,55	0,00	2,56
dissulfeto de carbono	2,11	0,00	0,00	0,00	2,11	0,00	2,11
1,2-dibromoetano	2,07	0,00	0,00	0,00	2,08	0,00	2,08
1,2,3-tricloropropano	2,04	0,00	0,00	0,00	2,04	0,00	2,04
bário	0,02	0,84	0,00	0,25	1,11	0,12	1,24
flúor	0,00	1,21	0,00	0,00	1,21	0,00	1,21
butiraldeído	1,18	0,00	0,00	0,00	1,18	0,00	1,18
clorodifluormetano	1,14	0,00	0,00	0,00	1,14	0,00	1,14
dibutilfitalato	1,02	0,00	0,00	0,00	1,02	0,00	1,02
1,2-dicloretoano	8,56	0,00	0,00	0,00	8,56	0,00	8,56
diciclopentano	0,83	0,00	0,00	0,00	0,83	0,00	0,83
1,2,4-triclorobenzeno	0,60	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00	0,60
alcanos policlorados	0,52	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,52
antimônio	0,30	0,04	0,00	0,00	0,34	0,00	0,34
hidrazina	0,34	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,34
manganês	0,09	0,24	0,00	0,00	0,33	0,00	0,33
ácido cianídrico	0,28	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,28
quinolina	0,21	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,21
cromo	0,02	0,12	0,00	0,00	0,14	0,05	0,19
p-cresol	0,00	0,17	0,00	0,01	0,18	0,00	0,18

(continua)



Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

(continuação)

Substância química	Emissão atmosférica total	Liberção para água superficial	Injeção subterrânea	Liberção para o solo	Liberção total intra-muros	Liberção total extra-muros	Total
cobre	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13	0,14
acetato de vinila	0,13	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,13
selênio	0,00	0,13	0,00	0,00	0,13	0,00	0,13
compostos de selênio	0,02	0,01	0,00	0,00	0,11	0,04	0,11
ácido nítrico	0,09	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,09
anidrido maléico	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,06
tolueno-2,4-diisocianato	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
sec-butanol	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
arsênio	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
diisocianatos	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
prata	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
difenilamina	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
o-cresol	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
cádmio	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
berílio	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
<b>Total</b>	<b>22.066,07</b>	<b>7.142,24</b>	<b>1.290,80</b>	<b>220,66</b>	<b>30.719,77</b>	<b>1.608,58</b>	<b>32.328,40</b>

FONTE – USEPA, 1999c

KALABOKAS et al. (2001) estimaram a emissão atmosférica de hidrocarbonetos no entorno de uma refinaria em Corinto, Grécia, levando em consideração a velocidade dos ventos e o ângulo de desvio formado entre o local de amostragem, a pluma da refinaria e a direção prevalente dos ventos. As concentrações atmosféricas dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos encontravam-se relativamente baixas, da ordem de poucos ppb, como demonstra a TABELA 17. Os hidrocarbonetos aromáticos totais, (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e trimetilbenzeno) encontravam-se sempre mais elevados do que os hidrocarbonetos saturados (hexano, heptano e octano). Os mais abundantes foram hexano e tolueno. Suas concentrações no entorno da refinaria foram, no entanto, inferiores às encontradas no centro de Atenas e de Tessalônica (TABELA 18).

A emissão desses hidrocarbonetos apresentou variações ao longo do dia e dos meses do ano. Os hidrocarbonetos saturados apresentaram valores mínimos à meia-noite e máximos ao meio dia. Parece que a evaporação é o processo primário de emissão destes hidrocarbonetos das refinarias, que apresentaram níveis atmosféricos em maio e setembro três vezes maiores do que os encontrados em fevereiro e outubro. Os aromáticos apresentaram níveis equivalentes em fevereiro, setembro e outubro, duplicando sua emissão no mês de maio. Nenhuma variação diuturna foi observada para os hidrocarbonetos aromáticos.

**TABELA 17** – Concentrações atmosféricas de hidrocarbonetos saturados e aromáticos na área da refinaria de Corinto, Grécia (ppb)

	Hexano	Heptano	Octano	Benzeno	Tolueno	Etil- benzeno	<i>m,p</i> -Xileno	<i>o</i> -Xileno	1,3,5- Trimetil- benzeno	HC saturados	HC aromáticos
Valor médio	1,46	0,50	0,29	0,81	1,67	0,31	0,72	0,63	0,14	2,36	3,89
Mediana	0,42	0,23	0,11	0,56	1,24	0,21	0,46	0,40	0,07	0,82	2,85
Valor máximo	44,53	12,09	4,19	4,14	7,72	2,03	3,96	3,65	0,95	60,82	16,85
Valor mínimo	ND	ND	ND	0,02	0,21	ND	ND	0,05	ND	ND	0,49

**FONTE** – KALABOKAS et al., 2001

ND = não detectado; HC = hidrocarbonetos

**TABELA 18** – Comparação dos valores médios obtidos para os hidrocarbonetos aromáticos e saturados no entorno da refinaria e no centro e subúrbios de Atenas e centro de Tessalônica (ppb)

	Refinaria	Atenas, centro	Tessalônica, centro	Atenas, subúrbios (verão)	Atenas, subúrbios (inverno)
HC saturados	2,4	7,4	8,2	1,0	1,8
BTX	3,9	53,7	55,8	15,2	4,6

**FONTE** – KALABOKAS et al., 2001

HC = hidrocarbonetos; BTX = Benzeno, tolueno e xilenos

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

As refinarias são fontes de hidrocarbonetos para a atmosfera e responsáveis pela concentração dos mesmos a vários quilômetros de distância, dependendo da direção dos ventos. Nos centros urbanos, os valores de fundo (*background*) elevados para os hidrocarbonetos aromáticos podem ser atribuídos às emissões pelos veículos automotivos.

A liberação de poluentes pelas refinarias é, contudo, modesta em comparação à emissão dos poluentes devido ao consumo dos produtos de petróleo, como a gasolina e óleo combustível. A maior parte desses derivados do petróleo é queimada nos motores ou caldeiras para fornecer energia para o transporte, calefação ou eletricidade. Nesses processos de combustão, o petróleo combustível é oxidado. Devido à oxidação incompleta, pequena quantidade de hidrocarbonetos é liberada. Essas emissões, freqüentemente, contêm uma porcentagem maior de subprodutos, como os HAPs, do que o petróleo original.

Não há, entretanto, estatísticas disponíveis associadas às emissões por veículos ou caldeiras. Estas fontes individuais, ainda que sejam as principais usuárias dos derivados de petróleo, liberam pequena quantidade de contaminantes quando comparada com os derramamentos e perdas incontroláveis durante o armazenamento, transporte ou produção dos derivados (ATSDR, 1999).

A maior parte do petróleo e derivados liberado para o meio ambiente envolve vazamentos não intencionais ou derramamento. DOYLE (1994) estimou a quantidade total de petróleo e correlatos derramados durante a produção, processamento e distribuição em cerca de 134 milhões de barris por ano, ou seja, 23% do total refinado.

O derramamento recorrente de óleo no mesmo local pode promover a saturação do solo, exigindo sua escavação e remoção para tratamento. No caso de vazamento de tanques de estocagem subterrâneos, os processos de biodegradação e degradação naturais são pouco efetivos na prevenção da contaminação das águas subterrâneas, uma vez que os diferentes componentes do petróleo apresentam densidades diferentes. Os menos densos que a água (fase líquida não aquosa mais leve) geralmente apresentam um potencial de contaminação dos lençóis freáticos menor que os componentes clorados (PCBs, por exemplo), que são mais densos que a água.

Com relação à água superficial, a baixa densidade de muitas frações do petróleo determina menor risco para a fauna e a flora aquáticas. Estas frações tendem a flutuar, formando um filme de 0,1 mm ou menos de espessura sobre a superfície da água. Os processos de degradação físicos e biológicos dissiparão os componentes deste filme, em dias ou em poucas semanas, reduzindo a oportunidade de dano. Já as frações mais pesadas, que incluem os HAPs, podem acumular-se nos organismos bênticos, peixes e sedimentos. A TABELA 19 ilustra a concentração dos HAPs em águas estuárias.

Em função da complexidade dos processos de transporte, é muito difícil estabelecer os níveis de petróleo e seus componentes no meio ambiente. É necessário se quantificar os componentes do petróleo em cada local contaminado, e nos diferentes meios: água superficial, solo e água subterrânea. Frequentemente, encontra-se nos locais contaminados com petróleo um lodo líquido ou semilíquido resultante do acúmulo da massa de contaminantes líquidos não hidrossolúveis. As plumas de propagação destes contaminantes movem-se para fora da massa de contaminação. O complexo formado pelos contaminantes não hidrossolúveis – massa central e plumas – atinge, geralmente, o equilíbrio devido à combinação dos processos físicos, químicos e bioquímicos. Os componentes do petróleo movem-se para dentro do solo ou das águas subterrâneas a partir das bordas das plumas.

Sem o conhecimento da localização destas massas centrais e plumas no local contaminado, torna-se complicado interpretar as quantificações realizadas no meio ambiente. Ou seja, concentrações elevadas indicam que a matriz analisada encontra-se dentro da massa central ou plumas; abaixo destas, as concentrações são menores.

Como a maioria das contaminações por petróleo ou derivados envolve uma mistura complexa de hidrocarbonetos, é improvável que as determinações na fase aquosa abaixo da zona de contaminantes não hidrossolúveis encontrem-se próximo aos limites de solubilidade. Se as concentrações estão próximo ou acima dos limites de solubilidade, os contaminantes não aquosos estão provavelmente presentes na amostra.

**TABELA 19** – Concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em amostras de águas estuárias e nas frações hidrossolúveis diluídas, Aveiro, Portugal

Amostra	FE (ng/mL)	FL (ng/mL)	P (ng/mL)	B(a)A (ng/mL)	Cr + Tri (ng/mL)	B(b)F (ng/mL)	B(a)P (ng/mL)	B(ghi)P (ng/mL)	N (ng/mL)
Maré baixa	0,0028	0,0008	0,0009	0,0002	0,0009	0,0017	0,0009	0,0004	ND
Maré alta	0,0034	0,0007	0,0007	<0,0001	0,0009	0,0010	0,0006	0,0002	ND
FHD (2,5%)	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,01	0,04	ND	0,006	0,002	0,04
FHG (0,25%)	< 0,0001	0,03	0,45	0,01	0,01	ND	0,05	0,05	0,6

Fonte – PACHECO, SANTOS, 2001

NOTAS – FE = fenantreno; FL = fluorantraceno; P = pireno; B(a)A = benzoantraceno; Cr+Tri = criseno + triifenileno; B(b)F = benzo(b)fluorantreno; B(a)P = benzo(a)pireno; B(ghi)P = benzo(ghi)perileno; N = naftaleno; ND = não determinado; FHD = Fração hidrossolúvel do diesel; FHG = Fração hidrossolúvel da gasolina. Limite de detecção < 0,0001 ng/mL.



Os componentes do petróleo são relativamente insolúveis em água; somente os BTEX e alguns hidrocarbonetos alifáticos de cadeia curta apresentam uma hidrossolubilidade considerável. No entanto, quando estes componentes fazem parte da mistura complexa, nunca atingem as concentrações previstas pelas suas constantes de solubilidade individual. Tolueno e benzeno, por exemplo, presentes em pequena proporção na gasolina, gasolina de aviação e diesel, apresentam uma tendência de permanecer dissolvidos na massa de componentes não hidrossolúveis. Deste modo, a solubilidade específica destas substâncias como parte da mistura é inferior à da substância pura, conforme ilustram as TABELAS 20 e 21.

**TABELA 20** – Comparação da solubilidade de determinados hidrocarbonetos presentes em combustível de aviação

Substância	Solubilidade da substância pura em água (mg/L)	Solubilidade em água quando presente no combustível de aviação (mg/L)
Tolueno	576,0	28,3
Etilbenzeno	180,0	10,6
n-Octano	0,884	0,173

FONTE – BURRIS, MacINTYRE, 1984, apud ATSDR, 1999

**TABELA 21** – Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água, na presença de diversos produtos derivados do petróleo, em comparação com a solubilidade dessas substâncias puras

Produto	Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Etilbenzeno (mg/L)	Xilenos (mg/L)
Gasolina	29,5	42,6	2,4	14,7
Óleo diesel	0,13	0,41	0,18	0,70
Óleo combustível nº 6	0,01	0,03	0,007	0,05
Solubilidade da substância pura em água	820,0	576,0	180,0	160,0-220,0

FONTE – ATSDR, 1999, modificado

A gasolina apresenta uma porcentagem maior de hidrocarbonetos aromáticos leves, como os BTEX, do que outros combustíveis, o que pode determinar a contaminação de águas subterrâneas por estas substâncias no derramamento do combustível. Deste modo, os níveis de contaminação ambiental são sítio-específicos e dependem das características do produto derramado e do local.

Como exemplo, o naufrágio do petroleiro maltês “Érika”, em 12 de dezembro de 1999, provocou o derramamento de 10.000 toneladas de óleo na costa francesa. As análises realizadas identificaram o óleo derramado como óleo combustível pesado nº 6. Este óleo contém cerca de 15% de parafina, 45% de naftenos, 25% de aromáticos e 15% de compostos não orgânicos; apresenta baixa volatilidade e elevada persistência em sedimentos e rochas costeiras. A degradação deste óleo combustível é muito baixa (BAARS, 2002).

A concentração de HAPs foi determinada neste óleo e em amostras coletadas no local de derramamento, como mostra a TABELA 22.

Durante os primeiros meses de 2000, procedeu-se à limpeza da área costeira e de muitos pássaros. O risco à saúde dos envolvidos nesta atividade de limpeza e dos turistas foi determinado, indicando que somente os que entraram em contato com o óleo sem proteção (luvas) apresentaram maior probabilidade de desenvolver irritação de pele e dermatites. Como a duração da exposição foi relativamente curta, os efeitos foram reversíveis e o risco de desenvolvimento de tumores de pele, desprezível (BAARS, 2002).

A contaminação das águas com petróleo cru ou derivados pode modificar significativamente o ecossistema, uma vez que os xenobióticos presentes nestes fluidos tornam-se disponíveis para os peixes e outros organismos aquáticos. Organismos bênticos são, freqüentemente, selecionados como sentinelas desta contaminação ambiental pelo fato de os sedimentos acumularem os contaminantes. PACHECO, SANTOS (2001) estudaram a enguia *Anguilla anguilla* L. como sentinela da contaminação de HAPs presentes em produtos do petróleo. A elevação do cortisol plasmático foi proposta como biomarcador do estresse tóxico, aplicável também a exposições de curta duração aos HAPs. Além disto, o aumento da atividade da etoxiresolufina-*o*-dietilase e o aparecimento

de alterações eritrocíticas nucleares, após seis dias de exposição, revelaram-se biomarcadores adequados para avaliar a contaminação da água por óleo diesel e gasolina. Não obstante, a aplicabilidade destes biomarcadores em estudos de campo pode ser complexa devido à presença de outros contaminantes e/ou fatores ambientais, requerendo análises químicas e biológicas complementares.

**TABELA 22** – Determinação da concentração de alguns compostos aromáticos e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes no óleo derramado

Substância	Óleo fresco <sup>a</sup> (mg/kg)	Amostra de óleo 1 <sup>b</sup> (mg/kg)	Amostra de óleo 2 <sup>c</sup> (mg/kg)
Naftaleno	534	96	21
Acenaftileno	1	5	5
Acenafteno	126	27	29
Fluoreno	141	33	38
Fenantreno	535	136	169
Antraceno	94	20	22
Fluoranteno	49	11	12
Pireno	279	91	115
Benzo[a]antraceno	298	72	105
Criseno	508	159	231
Benzo[b]fluoranteno	39	22	31
Benzo[a]pireno	153	36	70
Dibenzo[a]antraceno	21	12	18
Benzo[g,h,i]perileno	42	17	20
Indeno[c,d]pireno	11	10	18
PAHs totais	2.850	747	904
Benzeno	-	< 0,2	0,5
Tolueno	-	0,7	1,8
Xilenos	-	2,7	9,5

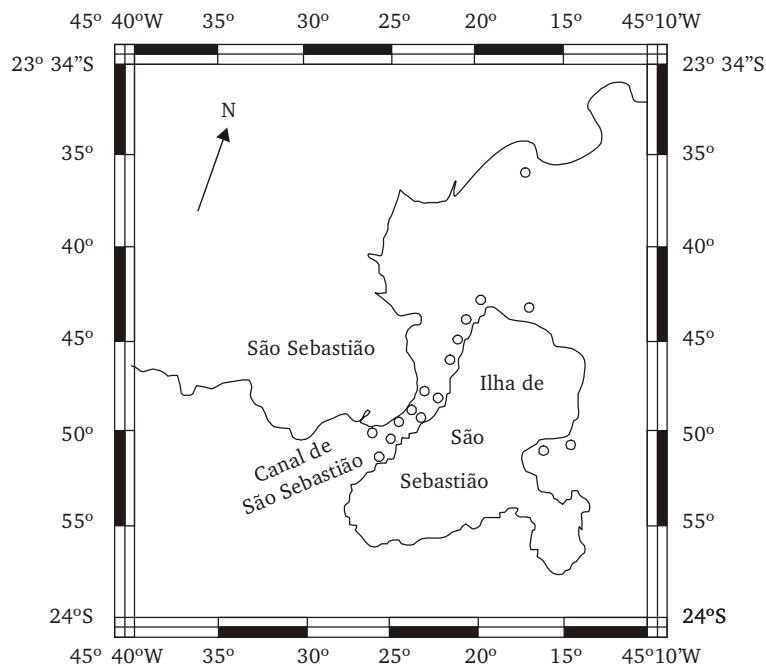
FONTE – BAARS, 2002

a = amostra de óleo recém-chegada à praia; b = amostra que chegou à praia em 15 de fevereiro de 2000; c = amostra que chegou à praia alguns dias antes de 15/02/2000, mas coletada neste dia

As flutuações diárias nas condições ambientais estuárias, tais como ressuspensão de sedimentos, alterando os níveis de contaminação da água e a dinâmica das marés, devem ser consideradas como importantes variáveis nos estudos de toxicidade por afetarem significativamente a resposta dos organismos aquáticos. Há, portanto, a

necessidade de se utilizar vários biomarcadores nos estudos *in situ*, corroborados pelos estudos experimentais (PACHECO, SANTOS, 2001).

É comum a realização de estudos para verificação dos níveis de contaminação local após incidentes como o ocorrido em São Sebastião, no Estado de São Paulo, Brasil, o principal terminal de óleo do país. Em maio de 1995, o rompimento de um duto de óleo no canal liberou  $2,7 \times 10^4$  litros. As concentrações de hidrocarbonetos dissolvidos na água do mar local foram determinadas coletando-se amostras em quatorze pontos diferentes, como ilustra a FIGURA 13. Os resultados obtidos variaram de 0,45 a 49,6  $\mu\text{g/L}$ , nos cinco dias subseqüentes ao acidente. Devido às correntes de vento local, com velocidades de até 0,40 m/s, após três meses do derramamento, os níveis atingiram os valores normalmente detectados no canal, entre 0,43 e 0,82  $\mu\text{g/L}$  (ZANARDI et al., 1999).



**FIGURA 13** – Locais amostrados ao longo do canal de São Sebastião, São Paulo, Brasil, após o rompimento do duto de óleo, em 1995

*Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*

Os resíduos de petróleo são ubíquos no meio ambiente, especialmente em sedimentos. A presença de *n*-alcanos, alquilcicloexanos, isoprenóides, triterpanos, terpanos cíclicos foi demonstrada em aerodispersóides do ar rural, urbano e até na neve do Himalaia e em geleiras, revelando a poluição das camadas média a superior da troposfera pelas atividades antropogênicas. Para esta constatação, diferenciaram-se os *n*-alcanos homólogos de C<sub>15</sub> a C<sub>35</sub>, provenientes do petróleo daqueles hidrocarbonetos biogênicos (XIE et al., 2000).



Os principais efeitos nocivos decorrentes da exposição ao petróleo são descritos neste capítulo. Didaticamente, esses efeitos podem-se classificar de acordo com as duas principais vias de exposição aos diferentes compostos do petróleo: exposição respiratória e dérmica.

### **7.1 Exposição respiratória**

Os hidrocarbonetos constituídos por até 10 átomos de carbono – alifáticos e aromáticos – e os compostos de enxofre, especialmente as mercaptanas e o gás sulfídrico – substâncias caracteristicamente voláteis – são os principais constituintes do petróleo absorvidos por via respiratória, nas exposições agudas e crônicas.

#### **7.1.1 Efeitos agudos**

Os efeitos agudos decorrentes da exposição respiratória aos compostos voláteis do petróleo variam, basicamente, com sua concentração atmosférica. Observam-se desde efeitos irritativos, em baixas concentrações, até efeitos narcóticos ou mesmo letais em exposições a altas concentrações do gás sulfídrico, por exemplo.

Devem ser, ainda, consideradas as características físico-químicas dos constituintes do petróleo para se inferir sobre os respectivos efeitos.

#### **a) Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos**

A intoxicação aguda por esses hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos pode ser expressa através de

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

sinais e sintomas clínicos inespecíficos como tontura, náuseas, cefaléia e incoordenação motora, decorrentes da ação sobre o sistema nervoso central, e relacionadas às exposições a concentrações em torno de 100 a 200 ppm. Efeitos irritativos sobre as membranas das mucosas, como as manifestações oculares, são decorrentes de concentrações, geralmente, mais elevadas.

VAN VLIET et al. (1989) observaram uma incidência muito maior de efeitos neurotóxicos agudos em 379 pintores, expostos ocupacionalmente aos hidrocarbonetos presentes nas tintas, quando comparados a 443 trabalhadores da construção civil, considerados não expostos a esse tipo de compostos.

No sistema nervoso central, a ação dos hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos é caracterizada, na exposição aguda, por uma fase excitatória similar à induzida pela ingestão de etanol, seguida, usualmente por uma fase depressora. Dependendo das condições, a exposição pode provocar desde sonolência, cefaléia e confusão mental até depressão respiratória, coma e morte (PEDROZO, 1996). A comparação entre as concentrações necessárias para obtenção dos efeitos euforizante e anestésico é apresentada na TABELA 23.

**TABELA 23** – Concentrações necessárias para obtenção do efeito euforizante e anestésico na exposição ao tolueno

<b>Hidrocarboneto</b>	<b>Concentrações disponíveis para obtenção do efeito euforizante (ppm)</b>	<b>Concentrações disponíveis para obtenção do efeito anestésico (ppm)</b>
<b>Tolueno</b>	2.000-30.000	12.000-30.000
<b>Benzeno</b>		3.000-20.000

FONTE – MARJOT, McLEOD, 1989, citados por PEDROZO, 1996, modificado

A intoxicação aguda pelo tolueno pode-se expressar através da síndrome de encefalopatia tóxica, que se caracteriza por uma fase inicial de euforia, instabilidade emocional e motora, e alterações da linguagem, que aparecem horas após a exposição, seguidas por um quadro de sonolência e comprometimento das funções motoras e intelectuais, especialmente da memória. Exposições ao tolueno em torno de 600 a 800



ppm, por oito horas consecutivas, podem induzir euforia, excitação, cefaléia, náuseas, até efeitos que podem persistir por alguns dias, como insônia e fadiga muscular. Enquanto exposições a altas concentrações como, por exemplo, entre 5.000 a 30.000 ppm, podem levar a um quadro neurológico de desorientação, alucinações, perda de coordenação motora, tremores, convulsões e inconsciência em poucos minutos, podendo chegar até ao coma (OPS, 1996; AITIO, WADA, 1993).

Apesar da semelhança entre os efeitos decorrentes das exposições às mesmas concentrações atmosféricas dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, algumas particularidades, relacionadas às propriedades físico-químicas e toxicocinéticas desses compostos, devem ser consideradas. A narcose promovida pode ser menos intensa, porém de maior duração, quanto menor a lipossolubilidade e menor a eliminação (PEDROZO, 1996).

As exposições e intoxicações agudas, por via respiratória, aos hidrocarbonetos do petróleo são associadas freqüentemente aos sinais e sintomas de irritação das vias aéreas, principalmente das vias superiores (OPS, 1996).

A inalação destes hidrocarbonetos pode causar hemorragia, inflamação e edema pulmonar, dependendo do grau de exposição. Os sintomas do edema pulmonar (respiração ofegante e dificuldade respiratória) podem ser retardados por muitas horas após a exposição. Entretanto, esses sintomas são raramente observados, uma vez que hidrocarbonetos, como os xilenos, são irritantes e apresentam odor reconhecível em concentrações muito mais baixas do que aquelas necessárias para produzir o edema (o odor é reconhecido em concentrações em torno de 40 ppm). A aspiração do líquido para interior dos pulmões pode resultar em pneumonia química, que pode ser fatal (MEDITEXT, 2000a,c,d).

A exposição de mucosas aos vapores dos referidos hidrocarbonetos pode resultar em irritação leve a moderada. Estudo realizado com o tolueno demonstrou que a exposição aos seus vapores, a 300 ppm, por curto período de tempo (3 a 5 minutos), causou leve irritação ocular. Exposições por tempo prolongado (6 a 7 horas) a concentrações acima de 100 ppm, também causaram leve irritação. Estudos com animais

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

indicam que respingos de tolueno nos olhos causaram irritação sem dano permanente (MEDITEXT, 2000a,c,d).

Hepatotoxicidade, nefrotoxicidade, bem como cardiotoxicidade foram relatadas em casos nos quais os hidrocarbonetos, como tolueno, *n*-hexano e xileno, foram utilizados como droga de rua (inalante de abuso - *glue sniffing*) (MEDITEXT, 2000a,c,d). O óbito, nestes casos, pode ocorrer devido à sensibilização miocárdica (LEITE, 1996).

Os quadros de intoxicações agudas aos hidrocarbonetos aromáticos, principalmente ao xileno, podem manifestar-se através de alterações renais transitórias com aumento dos níveis sanguíneos de uréia e redução da creatinina urinária (OPS, 1996).

#### **b) Gás liquefeito do petróleo**

Os gases liquefeitos do petróleo não são irritantes para as vias respiratórias. A exposição aos seus principais constituintes, *n*-propano e *n*-butano, pode causar depressão do sistema nervoso central (SNC), com sintomas como dores de cabeça, náuseas, vertigens, sonolência e confusão. Voluntários expostos a 10.000 ppm (1%) de *n*-butano durante 10 minutos relataram sonolência (HAZARDTEXT, 2000a,b; HSDB, 2000a,b; MEDITEXT, 2000b).

Concentrações elevadas de *n*-propano e *n*-butano podem deslocar o oxigênio da atmosfera, especialmente em espaços confinados, causando asfixia. A concentração normal de oxigênio no ar é de 20,9%. Concentrações de oxigênio entre 15-16% causam sintomas como insônia, fadiga, perda da coordenação, erros de julgamento e confusão. Esses sintomas são mascarados por um estado de euforia, proporcionando à vítima uma falsa sensação de segurança e bem-estar (HAZARDTEXT, 2000a,b; HSDB, 2000a,b; MEDITEXT, 2000b).

Concentrações de oxigênio em torno de 12% ou inferiores podem causar inconsciência, sem qualquer advertência. Em alguns casos, distúrbios da respiração, distúrbio emocional, náuseas, vômitos e incapacidade para se mover livremente podem ocorrer. Concentrações abaixo de 6% podem resultar em colapso circulatório e óbito (HAZARDTEXT, 2000a,b; HSDB, 2000a,b; MEDITEXT, 2000b).

Como a realização de exercício físico aumenta a necessidade de oxigênio do organismo, os sintomas ocorrerão mais rapidamente durante esforço físico em atmosfera deficiente de oxigênio. Se a vítima sobreviver, alguns dos seus órgãos incluindo o SNC e cérebro podem apresentar danos devido à depleção do oxigênio. Esses efeitos podem ser reversíveis com o tempo, dependendo do grau e duração da privação de oxigênio e da magnitude do dano (HAZARDTEXT, 2000a,b; HSDB, 2000a,b; MEDITEXT, 2000b).

Os denominados “inalantes de abuso” contendo butano são muito utilizados por jovens e adultos, intencionalmente. Essa exposição resulta em euforia, alucinação, irritabilidade, tremores, vômitos, fibrilação ventricular, infarto do miocárdio, arritmias cardíacas, amnésia, coma e morte. Tolerância aos efeitos produzidos no sistema nervoso central pode-se desenvolver nos usuários, bem como síndrome de abstinência, consistindo de distúrbios do sono, irritabilidade, instabilidade, sudorese, ilusão passageira e náuseas podem ocorrer (HAZARDTEXT, 2000a,b; HSDB, 2000a,b; MEDITEXT, 2000b; PEDROZO, SILVA, 2002, no prelo).

### **c) Compostos de enxofre**

O gás sulfídrico e as mercaptanas são considerados os principais compostos derivados do enxofre presentes no petróleo. O petróleo doce contém aproximadamente 6 ppm de gás sulfídrico por peso, enquanto o petróleo ácido pode chegar a apresentar 18% (180.000 ppm) por peso em sua composição (RUNION, 1988).

O gás sulfídrico é altamente tóxico em concentrações de 500 a 1.000 ppm podendo levar à inconsciência e, até mesmo, à morte em poucos minutos (QUADRO 6). O gás sulfídrico inibe a citocromoxidase, enzima responsável pela respiração celular, bloqueando a troca de elétrons na cadeia respiratória com interferência na utilização do oxigênio e produção de energia.

A metilmercaptana é a única da família das mercaptanas encontrada na forma gasosa, a temperatura ambiente. A metilmercaptana manifesta ação tóxica através da depressão do centro respiratório, podendo acarretar a morte por parada respiratória.

**QUADRO 6** – Correlação entre a concentração de gás sulfídrico na atmosfera do ambiente de trabalho, tempo de exposição e efeitos observados

Concentração (ppm)	Tempo de Exposição	Efeitos
0,0005-0,13	1 minuto	Percepção do odor (ovo podre)
10-21	6-7 horas	Irritação ocular
50-100	4 horas	Conjuntivite
150-200	2-15 minutos	Perda do olfato
200-300	20 minutos	Tonteira Hipotensão arterial Edema pulmonar Desorientação Convulsão
900	1 minuto	Inconsciência e morte
1.800-3.700	segundos	Morte

FONTE – GÓES, 1997

### 7.1.2 Efeitos crônicos

Enquanto os efeitos agudos da exposição aos compostos do petróleo manifestam-se, basicamente, por sinais e sintomas decorrentes da ação em nível de sistema nervoso central, os efeitos crônicos podem abranger manifestações tóxicas em diversos órgãos e sistemas, principalmente hematopoiético, renal, hepático e nervoso.

Dentre os efeitos neurológicos dos hidrocarbonetos do petróleo, podem-se destacar as alterações neurocomportamentais clássicas do tolueno, que podem ser detectadas somente através de testes específicos, ou manifestar-se em quadros clínicos tipicamente depressivos, dependendo do tipo, frequência e duração da exposição.

FOO et al. (1990) evidenciaram alterações neurocomportamentais, através de provas e testes de avaliação de memória e habilidade manual, em mulheres expostas ocupacionalmente ao tolueno, por um período médio de cinco anos, com uma relação direta entre a intensidade dos efeitos e a concentração de exposição, que variou de 49 a 130 ppm.

LYONS et al. (1999) constataram que as populações vizinhas às áreas afetadas por derramamentos de petróleo apresentavam taxas de prevalência de sintomas físicos e psíquicos compatíveis com ansiedade e

depressão, além de queixas de cefaléia, e irritação ocular e de vias aéreas, superiores àquelas apresentadas por comunidades residentes em áreas não expostas.

Dentre os compostos orgânicos voláteis presentes em baixas concentrações no petróleo, o benzeno é um dos que apresentam efeitos crônicos sobre a saúde humana bem estabelecidos. Exposições a altas concentrações levam à degeneração progressiva da medula óssea, anemia aplástica, leucemia, além de alterações imunológicas (YARDLEY-JONES et al., 1990).

Os efeitos neurotóxicos do hexano, atribuídos ao seu metabólito, 2,5-hexanodiona, também encontram-se bem definidos na literatura. Os efeitos da exposição crônica, decorrentes da degeneração e desmielinização das fibras nervosas, que se manifestam principalmente pela polineuropatia, com fraqueza muscular e déficit sensitivo nas extremidades, são descritos em trabalhadores que utilizam produtos à base de hexano em seus processos industriais.

A hepatotoxicidade crônica dos hidrocarbonetos da fração EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub> é caracterizada por alterações das enzimas hepáticas, expressas pelo aumento dos níveis séricos das transaminases, descritas em trabalhadores expostos ocupacionalmente ao tolueno e xileno, além do aumento do fígado e do tempo de protrombina, infiltração gordurosa e insuficiência hepática (GÓES, 1997; ATSDR, 1995; ATSDR, 1993b).

## **7.2 Exposição dérmica**

Os efeitos cutâneos observados após a exposição da pele ao petróleo, assim como os efeitos decorrentes da exposição respiratória, também são dependentes da composição do petróleo e do tipo de exposição, aguda ou crônica.

Uma das manifestações cutâneas mais conhecidas, resultante do contato direto de alguns componentes do petróleo com a pele, é a dermatite. O petróleo tem uma ação desengordurante sobre a pele, podendo provocar foliculite e dermatite, após contato prolongado.

Diversos estudos têm demonstrado uma prevalência maior de efeitos adversos cutâneos entre os trabalhadores da indústria do petróleo, decorrentes da exposição ocupacional a este produto. A ação irritante

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

sobre pele e mucosas foi demonstrada em animais de experimentação, devido o contato com o líquido, não se observando o dano permanente. O contato dérmico causa forte irritação produzindo eritema, queimadura e, nos casos mais severos, edema e até mesmo bolhas e pústulas. Contatos repetidos com a pele causam vermelhidão, secura e rachaduras devido à dissolução da camada lipídica da pele pela ação dos hidrocarbonetos em questão. Observa-se, ainda, a pigmentação e ressecamento cutâneos, a hiperqueratose com lesões verrucosas planas e pigmentadas, os eczemas e a foliculite (IARC, 1989).

Os efeitos do petróleo sobre a pele, tanto os agudos quanto os crônicos, como a dermatite e os tumores, parecem ter relação com a presença dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAPs) na composição do óleo cru. Existem evidências de que os HAPs, na presença de luz solar, são mais irritantes para a pele. Estudos experimentais em camundongos demonstraram que a exposição dérmica ao petróleo, simultânea à irradiação ultravioleta, tem a capacidade de inibir a resposta imunológica da pele através da diminuição do número de células de Langerhans (WHO, 1998).

O aparecimento de tumores cutâneos, benignos e malignos, foi, também, descrito em animais de experimentação, após exposições prolongadas. No homem, existe a suspeita da associação do câncer cutâneo ao contato prolongado do petróleo com a pele (GÓES, 1997).

## 8 Toxicocinética

A expressão da toxicidade de uma substância química depende das características de exposição. Além de suas propriedades físico-químicas, deve-se considerar a magnitude, duração e frequência da exposição, via de introdução e suscetibilidade dos sistemas biológicos – intra e interespécies. Esses parâmetros determinam a disponibilidade química da substância (concentração disponível no ambiente para interagir com os sistemas biológicos). Após a introdução no sistema biológico, a biodisponibilidade (concentração disponível para exercer a ação tóxica) está relacionada à toxicocinética.

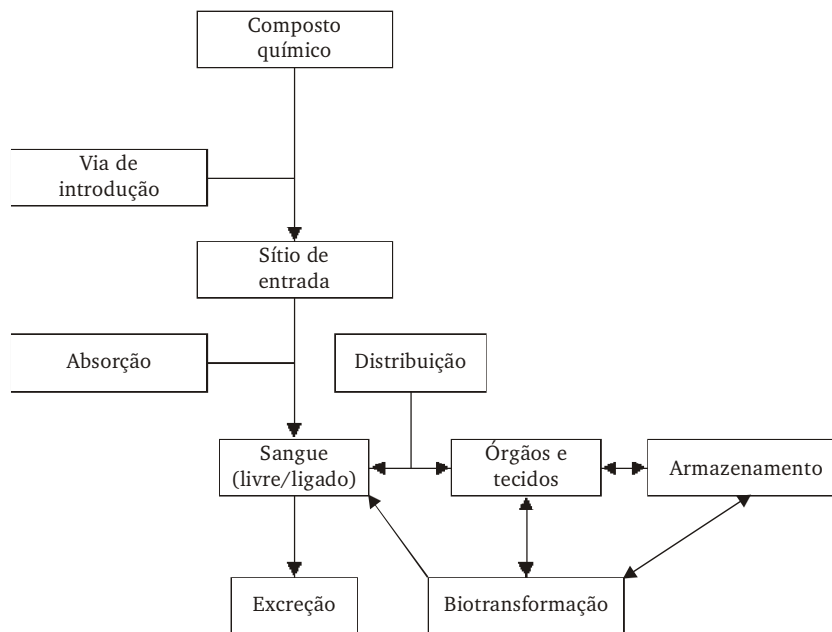
Para a compreensão da toxicocinética, deve-se entender o organismo como um conjunto de compartimentos conectados entre si através do sistema circulatório, isto é, dos vasos sanguíneos e linfáticos, de tal forma que as modificações ocorridas na concentração das substâncias tóxicas absorvidas, em um dado período, permitam inferir as variações correspondentes nos diferentes tecidos e órgãos, assim como na biotransformação e eliminação dessas substâncias.

Os estudos toxicocinéticos têm como objetivo principal a compreensão dos seus efeitos através do conhecimento das fases de interação destes produtos com o organismo (FIGURA 14). Estas fases podem ser divididas em: absorção, distribuição, armazenamento, biotransformação e excreção.

A toxicocinética permite avaliar a cinética, isto é, o movimento das substâncias tóxicas no

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

organismo, principalmente por meio do estudo das suas respectivas vias de introdução, dos mecanismos de transporte através de membranas biológicas, da distribuição pelo sangue e linfa, dos locais de armazenamento e dos processos de biotransformação e excreção (FIGURA 15).



**FIGURA 14** – Representação da cinética de um composto químico no organismo

FONTE – BALLANTYNE, SULLIVAN, 1997

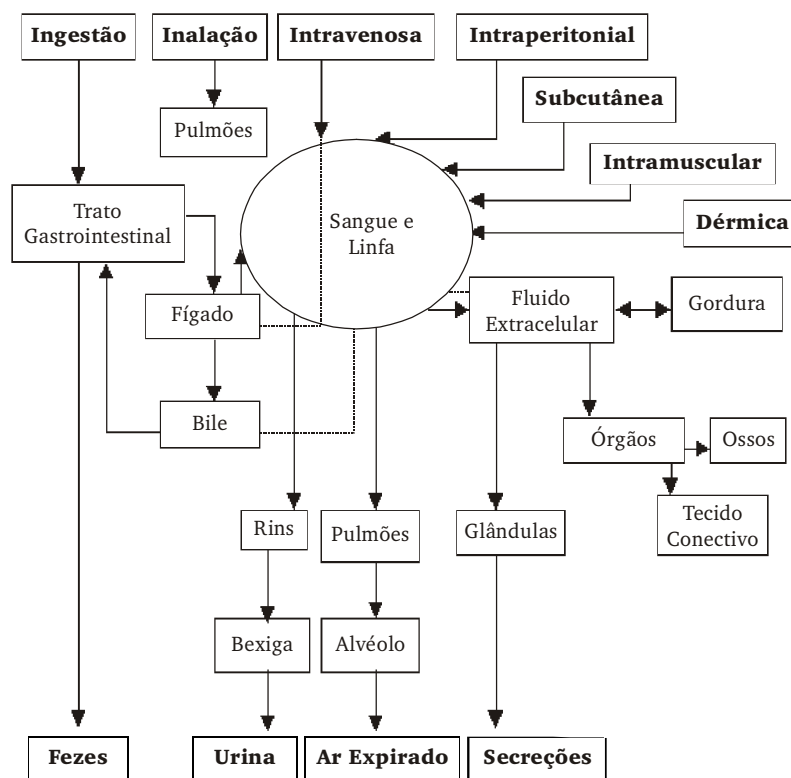
## 8.1 Absorção

A absorção corresponde à passagem de uma substância química através das membranas biológicas, consideradas como verdadeiras barreiras entre o meio ambiente e os organismos vivos. Qualquer que seja a via de introdução utilizada, o composto químico tem de atravessar as membranas de determinadas células para atingir o órgão-alvo e produzir



o seu respectivo efeito. As principais membranas a serem ultrapassadas são a pulmonar, a cutânea e a digestiva, sendo que a absorção dependerá dos seguintes fatores:

- constituição e espessura das membranas, e respectivos mecanismos de difusão e transporte através destas;
- solubilidade e grau de ionização das substâncias químicas e gradiente de concentração entre os diferentes compartimentos do organismo.



**FIGURA 15** – Vias de absorção, distribuição e eliminação das substâncias tóxicas

FONTE – KLAASSEN, ROZMAN, 1991

### 8.1.1 Absorção por via respiratória

A via respiratória é a principal via de absorção dos hidrocarbonetos do petróleo, em especial daqueles com elevada pressão de vapor. Um ser humano pode inalar, em média, de 6 a 30 litros de ar por minuto, podendo chegar a 60 litros por minuto, capacidade esta diretamente proporcional ao seu nível de metabolismo e atividade física. A superfície de absorção alveolar é de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>, que corresponde a 400 milhões de alvéolos, irrigados por uma extensa rede de vasos sanguíneos de aproximadamente 2.000 km de extensão.

A absorção alveolar dos hidrocarbonetos do petróleo pode ser tão imediata quanto a administração por via intravenosa. São absorvidos através de transporte passivo e difusão gasosa, obedecendo a um gradiente de concentração e a uma diferença de pressão entre o ar alveolar e os capilares sanguíneos, mantidos através da membrana alvéolo-capilar. Na via inalatória, quanto maior a concentração de um gás ou vapor no ar inalado, maior é a sua pressão parcial de vapor (Lei de Dalton), mais rápida é a sua difusão (Lei de Fick) e maior é a sua solubilidade no sangue (Lei de Henry), e, conseqüentemente, maior a sua absorção (KLAASSEN, ROZMAN, 1991; FERNÍCOLA, JAUGE, 1985).

Os compostos do petróleo altamente voláteis, como os de cadeia C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, as cicloparafinas e os hidrocarbonetos aromáticos atravessam rapidamente a membrana alvéolo-capilar, atingem a corrente sanguínea e são, em poucos minutos, transportados para o sistema nervoso central. Já os hidrocarbonetos de cadeia longa, apesar de também atravessarem a membrana alveolar, têm os seus principais efeitos em nível local. Os hidrocarbonetos aromáticos, devido à sua alta volatilidade, são mais bem absorvidos pela via respiratória do que os hidrocarbonetos alifáticos.

Em uma exposição do tipo contínua, uma concentração maior de hidrocarbonetos aromáticos pode ser absorvida durante os primeiros minutos da exposição, diminuindo, progressivamente, até atingir uma taxa de absorção constante, entre 15 minutos a três horas. A uma concentração de 50 a 100 ppm, aproximadamente 40 a 50% do benzeno inalado pode ser absorvido após algumas horas de exposição, podendo ainda chegar a 80% nos primeiros cinco minutos, e alcançar taxas de absorção ainda maiores com exposições a concentrações inferiores (ATSDR, 1993a; WHO, 1993).

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

**Fração aromática EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>.** Os estudos com animais de experimentação e com o homem são numerosos para os BTEXs (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e demonstram a rápida absorção desses compostos pela via pulmonar, com índices de retenção para o homem entre 30 a 80%.

**Fração aromática EC<sub>9</sub>-EC<sub>19</sub>.** Estudos da avaliação da velocidade e extensão da absorção de naftaleno e monometilnaftaleno não se encontram disponíveis. As observações dos efeitos sistêmicos no homem e animais fornecem evidências qualitativas da absorção dessas substâncias. Os estudos realizados com o isopropilbenzeno (cumeno) indicaram uma retenção pulmonar de 50% no homem.

**Fração aromática EC<sub>>19</sub>-EC<sub>35</sub>.** Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são rapidamente absorvidos. A quantidade absorvida é influenciada pelo tamanho da partícula em que estão depositados os HAPs e pelo veículo.

**Fração alifática EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>.** Estudos realizados com indivíduos expostos aos vapores de n-hexano demonstraram que 20 a 25% dos vapores deste composto são absorvidos em nível alveolar.

A absorção de hidrocarbonetos da série dos alcanos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (*n*-hexano a *n*-decano) e da série naftênica, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (cicloexano, metilcicloexano, dimetilcicloexano, trimetilcicloexano e t-butilcicloexano), foi demonstrada pela exposição de ratos, 12 h/dia durante três dias, a concentrações de 100 ppm de cada um desses hidrocarbonetos. Constatou-se que as concentrações tissulares dos referidos compostos aumentam conforme se eleva o número de carbonos na molécula.

**Fração alifática EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub>.** Os hidrocarbonetos presentes nesta fração podem ser rapidamente absorvidos pela via pulmonar. Voluntários expostos a 100 ppm de uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos contendo 99% de alcanos lineares e ramificados (0,99% C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>, 15% C<sub>10</sub>, 39% C<sub>11</sub>, e 44% C<sub>12</sub>) e 1% C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> cicloalcanos, por três horas, apresentaram uma

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

retenção pulmonar média de 392 mg. A exposição à mesma concentração, 6 h/dia durante cinco dias consecutivos, determinou uma retenção média de 3.364 mg da mistura.

**Fração alifática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** A literatura consultada não apresentou estudos sobre a absorção de hidrocarbonetos alifáticos presentes nesta fração. Estudos com animais (camundongos, ratos e coelhos) expostos por 343 dias a aerossóis de motores movidos a diesel revelaram a presença de óleo nos macrófagos alveolares, nos linfonodos do mediastino, nos canais linfáticos pulmonares e na pleura. Em camundongos, as concentrações pulmonares e hepáticas de óleo foram de 0,13% e 0,03%, respectivamente. Estes achados sugerem que a absorção deste óleo não é rápida e que a depuração pulmonar é mediada por macrófagos.

### 8.1.2 Absorção por via dérmica

Os compostos químicos polares atravessam os estratos da pele mediante de difusão pela superfície externa dos filamentos protéicos da membrana celular, enquanto os apolares dissolvem-se na matriz lipídica entre as proteínas. A difusão dos compostos apolares é diretamente proporcional à sua lipossolubilidade e inversamente proporcional ao seu peso molecular (BALLANTYNE, SULLIVAN, 1997).

A absorção cutânea dos hidrocarbonetos do petróleo, em sua forma líquida, depende da hidratação e espessura da camada córnea, da taxa de perfusão sanguínea da derme, e do comprimento de suas cadeias moleculares. A pele parece ser mais permeável aos compostos parafínicos de até 14 átomos de carbono. Entretanto, mesmo os hidrocarbonetos aromáticos, com um número maior de carbonos, podem ainda assim atravessar a barreira cutânea, devido a sua estrutura molecular mais compacta (WHO, 1982).

A absorção de vapores dos hidrocarbonetos do petróleo através da pele é de menor importância. A absorção dérmica, considerando as frações específicas dos hidrocarbonetos do petróleo, ocorre como descrito (ATSDR, 1999) a seguir.

**Fração aromática EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>.** A absorção destes hidrocarbonetos através da via dérmica é de menor importância do que por via pulmonar e oral. Estudos realizados com vapores do tolueno, no homem, demonstraram

que para atingir a mesma concentração sanguínea obtida através da absorção respiratória, é necessário uma exposição dérmica a uma concentração aproximadamente sessenta vezes maior que a pulmonar, com taxa de absorção de 3  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{min}$  (RIIHIMÄKI, PFÄFFI, apud WHO, 1982a).

Entretanto, algumas estimativas quanto à absorção cutânea do benzeno, demonstraram que os trabalhadores que manipulam a nafta do petróleo podem chegar a absorver, durante uma jornada de oito horas de trabalho, até 50% da concentração normalmente absorvida pela via inalatória, o que corresponderia até 9 mg por trabalhador, para uma exposição diária de 1 ppm (NEUMEIER, apud OPS, 1996).

**Fração aromática EC<sub>>9</sub>-EC<sub>16</sub>.** A absorção por via dérmica do cumeno, naftaleno, monometilnaftalenos é inferior à pulmonar.

**Fração aromática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Estudos realizados com animais de experimentação demonstraram a absorção de 50 a 80% da dose aplicada de HAPs marcados dissolvidos em solvente orgânico. Esta absorção foi reduzida em 20% quando partículas sólidas foram incluídas no material aplicado.

**Fração alifática EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>.** Estudos *in vitro* com pele humana revelaram que a permeabilidade do *n*-hexano através da pele é cem vezes menor do que a permeabilidade do benzeno, o que sugere a baixa absorção dos hidrocarbonetos desta fração por meio desta via de exposição.

**Fração alifática EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub>.** Nenhum estudo sobre a absorção dérmica dos hidrocarbonetos desta fração, em homem ou animais, foi encontrado na literatura disponível.

**Fração alifática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Espera-se que a absorção dos hidrocarbonetos desta fração seja pequena, baseando-se nos estudos de administração subcutânea de óleo mineral, marcado em solução aquosa, realizados com macacos. De 85 a 99% e de 25 a 33% da radioatividade permaneceram no local de introdução, respectivamente, após uma semana e 10 meses da aplicação.

### 8.1.3 Absorção por via oral

Considerando as frações específicas, a absorção por via oral ocorre de acordo com o descrito a seguir (ATSDR, 1999).

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

**Fração aromática EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>.** Estudos com animais de experimentação estão disponíveis para cada BTEXs, demonstrando a rápida e eficiente absorção por esta via (80 a 97% da dose ingerida).

**Fração aromática EC<sub>>9</sub>-EC<sub>16</sub>.** Estudos com animais de experimentação demonstraram a absorção oral de 80% de 2-metilnaftaleno e 90% de cumeno, mediante a detecção dos seus produtos de biotransformação na urina, no período de 24 horas após a introdução.

**Fração aromática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** A absorção oral de benzo(a)pireno e de outros HAPs varia com a lipossolubilidade do composto e do veículo no qual é administrado.

**Frações alifáticas EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>, EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub> e EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Estudos realizados com animais de experimentação mostraram que a ingestão de hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos, isoparafinas, naftenos) é inversamente proporcional ao peso molecular; total para os de menor peso molecular, cerca de 60% para os hidrocarbonetos com 14 carbonos, 5% para aqueles com 28 carbonos e inexistente para os hidrocarbonetos com números de carbono > 32.

## 8.2 Distribuição e armazenamento

As substâncias químicas, após sua entrada na corrente sanguínea, são distribuídas rapidamente por todo o organismo. A distribuição é determinada, primariamente, pelo fluxo sanguíneo e taxa de difusão do meio extracelular (capilar) para o intracelular de cada órgão ou tecido. Essas substâncias podem distribuir-se na água total do organismo entre, fundamentalmente, três compartimentos primários: plasmático, intersticial e intracelular.

No processo de distribuição devem ser consideradas a ligação e a dissolução desses compostos aos vários sítios específicos do organismo, como determinadas proteínas plasmáticas e tecidos hepático, adiposo e ósseo. Outros fatores relacionados ao composto químico podem, também, influenciar a distribuição como, por exemplo, a solubilidade, o grau de ionização e oxidação, e a afinidade química a determinadas moléculas orgânicas.

A compreensão do processo de distribuição das substâncias químicas também deve considerar os sítios de armazenamento desses

compostos no organismo. Algumas substâncias se acumulam-se em determinados órgãos e tecidos, como nas proteínas plasmáticas, fígado, e nos tecidos adiposo e ósseo. Esses sítios de armazenamento, geralmente, não correspondem ao local de maior ação tóxica do agente, sendo considerados como depósitos de produtos toxicologicamente inativos, mantendo-se, entretanto, o equilíbrio constante entre as frações livres (ativas) e as armazenadas (BALLANTYNE, SULLIVAN, 1997).

Os hidrocarbonetos do petróleo são compostos altamente lipofílicos, capazes de atravessar facilmente as membranas biológicas dos organismos vivos, e atingir a corrente sanguínea. Podem ser prontamente distribuídos e armazenados no tecido adiposo devido à sua alta lipossolubilidade. A sua distribuição através dos diversos tecidos do organismo depende, geralmente, do tempo de exposição e é proporcional ao conteúdo lipídico dos órgãos (BALLANTYNE, SULLIVAN, 1997).

### **8.2.1 Distribuição segundo as frações específicas**

ZAHLESEN et al. (1992) demonstraram, através de estudos toxicocinéticos desenvolvidos em ratos expostos a concentrações de 100 ppm de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e naftênicos, de mesmo número de átomos de carbono, algumas diferenças na distribuição e armazenamento desses compostos. Esses autores explicam a alta concentração dos hidrocarbonetos aromáticos no sangue, em relação às baixas concentrações nos tecidos sanguíneo e gorduroso, pela enorme afinidade desses compostos pelas proteínas plasmáticas e rápida eliminação com indução do sistema enzimático Citocromo P-450 por estes compostos (QUADRO 7).

**QUADRO 7** – Comparação entre as concentrações de hidrocarbonetos em tecidos de ratos submetidos a exposições repetidas de 100 ppm

<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>Concentração no sangue</b>	<b>Concentração no cérebro</b>	<b>Concentração na gordura</b>
<b>Alcanos</b>	muito baixa	alta	muito alta
<b>Naftênicos</b>	baixa	muito alta	alta
<b>Aromáticos</b>	alta	baixa	baixa

FONTE – MRSC, 1993

A distribuição tissular dos hidrocarbonetos de cada fração específica ocorre como descrito a seguir.

**Fração aromática EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>.** Os estudos realizados, tanto com o homem como com os animais de experimentação expostos aos vapores de BTEXs, indicaram a ampla distribuição destes componentes, especialmente para os tecidos com alto teor de lipídios e mais perfundidos (ATSDR, 1999).

A distribuição do benzeno ocorre de forma rápida através dos compartimentos do organismo, predominando no tecido gorduroso e na medula óssea. Sua vida média varia de 0,9 a 2,6 horas, sendo menor nos tecidos mais vascularizados, enquanto a meia vida do tolueno, no tecido gorduroso, pode variar de 0,5 a 3,2 dias. A permanência do tolueno, no organismo humano, deve ser considerada para a avaliação dos seus efeitos tóxicos, incluindo os períodos entre as jornadas de trabalho (OPS, 1996).

**Fração aromática EC<sub>>9</sub>-EC<sub>16</sub>.** Os estudos realizados com animais demonstraram a distribuição do 2-metil naftaleno, naftaleno e cumeno, especialmente nos tecidos de elevado teor lipídico (ATSDR, 1999).

**Fração aromática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Estudos com animais de experimentação prenhas não demonstraram a rápida passagem transplacentária do benzo(a)pireno. Os HAPs são, entretanto, amplamente distribuídos no organismo (ATSDR, 1999).

**Fração alifática EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>.** Os estudos realizados com ratos expostos a concentrações de 100 ppm de hidrocarboneto alifático (*n*-hexano a *n*-decano e cicloexano, metilcicloexano, dimetilcicloexano, trimetilcicloexano e t-butilcicloexano), por 12 horas/dia durante três dias, demonstraram a baixa concentração desses hidrocarbonetos no sangue e elevada concentração no cérebro e tecido adiposo quando comparados aos hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, trimetilbenzeno e t-butilbenzeno). Na fração alifática a concentração tissular, geralmente, aumenta, conforme se eleva o número de carbonos da molécula. Doze horas após a exposição, a concentração dos alcanos e naftenos no tecido adiposo e cerebral foi duas a três vezes maior que a concentração dos aromáticos, sugerindo a rápida biotransformação destes últimos (ATSDR, 1999).



**Fração alifática EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub>.** Os hidrocarbonetos alifáticos de menor peso molecular são transportados através do sangue e da linfa; os compostos de peso molecular mais elevado são distribuídos predominantemente pelo sistema linfático (ATSDR, 1999).

**Fração alifática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Os hidrocarbonetos desta fração apresentam um acúmulo pulmonar provocando as pneumonias lipóides nos indivíduos expostos a óleo mineral. Podem, ainda, acumular-se no fígado e tecido adiposo.

Lipogranulomas (gotículas de lipídeos circundadas de linfócitos e macrófagos) são comumente encontrados nas necrópsias, particularmente no fígado, baço e linfonodos abdominais. Essas estruturas estão associadas à exposição a óleos minerais e ácidos graxos, através da dieta e são consideradas respostas benignas.

### **8.3 Biotransformação**

Como uma das principais características dos hidrocarbonetos do petróleo é a alta lipossolubilidade, estes compostos tendem a permanecer nos compartimentos orgânicos, através dos processos de distribuição e armazenamento, perpetuando, assim, seus efeitos tóxicos. O organismo, no entanto, apresenta um conjunto de reações catalisadas por enzimas, conhecido como biotransformação, responsável pela conversão das substâncias lipossolúveis em hidrossolúveis, facilitando, assim, sua eliminação.

A biotransformação ocorre através de reações enzimáticas, principalmente no fígado, podendo também ocorrer em órgãos extra-hepáticos, como os rins, sangue, pulmões, cérebro, intestino, supra-renais, placenta, e até mesmo naqueles órgãos que, por sua estreita relação com o meio externo, também participam do processo de destoxificação, além de atuarem como porta de entrada para esses compostos químicos. Este processo nem sempre corresponde a uma destoxificação propriamente dita, pois muitas dessas substâncias podem ser transformadas em metabólitos altamente reativos (bioativação), passando a ser responsáveis pelos efeitos tóxicos das substâncias originais.

A biotransformação consiste geralmente de duas fases. Na fase I, ou fase pré-sintética, ocorre a introdução de um grupamento polar reativo

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

na molécula do composto químico, preparando-o assim, para as reações da fase II, sintética ou de conjugação, em que este grupamento é combinado a componentes endógenos através de reações de conjugação, dando origem a compostos altamente hidrossolúveis.

As reações enzimáticas da fase I podem resultar em inativação, ativação ou alteração da toxicidade da substância química original, através das reações de oxidação microsomal ou não-microsomal (citosol do hepatócito), redução de nitrogrupos em amins, e hidrólise de ésteres e amidas. Participam das reações de fase II substratos endógenos, como o ácido urodinofosfatoglicurônico (UDPGA), a 3-fosfoadenosina-5-fosfossulfato (PAPS), a glicina, a glutatona.

Os sistemas enzimáticos envolvidos na biotransformação de várias substâncias químicas estão localizados principalmente no retículo endoplasmático liso das células hepáticas, podendo ser analisados, experimentalmente, a partir do conteúdo das vesículas microsomais. Em função de sua localização, as principais enzimas responsáveis pela biotransformação podem ser classificadas em três distintas frações: fração microsomal (sistema citocromo P-450), fração mitocondrial e fração solúvel ou citosol.

O retículo endoplasmático hepático contém um grupo importante de enzimas oxidativas denominadas oxidases de função mista, assim chamadas por oxidarem dois substratos diferentes simultaneamente, e que são diferenciadas segundo a natureza do co-substrato, que, por sua vez, fornece dois átomos de hidrogênio para a formação de água.

O mais importante sistema enzimático envolvido nas reações da fase I é o citocromo P-450 contendo monoxigenases. Esse sistema é constituído por duas enzimas: a NADPH-citocromo P-450 redutase e a citocromo P-450 propriamente dita, que interagem através dos fosfolípidos do retículo endoplasmático, tendo a fosfatidilcolina um papel fundamental.

O sistema enzimático citocromo P-450 compreende vários grupos de hemoproteínas de membrana do retículo endoplasmático, que podem diferir em termos de suas características apoprotéicas e de sua especificidade pelos diferentes substratos, embora todos apresentem propriedades semelhantes e funcionem como enzimas oxidativas finais. Estudos atuais evidenciaram múltiplas formas do citocromo P-450, com diferentes

características estruturais e bioquímicas, principalmente em relação à estrutura das cadeias polipeptídicas e à especificidade das reações catalíticas.

A atividade enzimática do citocromo P-450 pode ser alterada em função de alguns mecanismos de interação, como indução, inibição e estimulação, a partir da interferência de vários fatores externos como, por exemplo, outras substâncias químicas, determinados fatores ambientais e alimentares, e pela exposição ao fumo (BALLANTYNE, SULLIVAN, 1997; HODGSON et al., 1994).

A biotransformação dos hidrocarbonetos do petróleo tem fundamental importância na eliminação desses compostos do organismo. Aproximadamente 90 % do xileno, 80 % do tolueno e 60 % do benzeno absorvidos passam pela etapa de biotransformação, principalmente hepática, através do complexo enzimático citocromo P-450, antes de serem eliminados do organismo. Entretanto, os hidrocarbonetos alifáticos são, geralmente, considerados bioquimicamente inertes e eliminados em sua forma inalterada (WHO, 1993).

### **8.3.1 Biotransformação considerando-se as frações específicas**

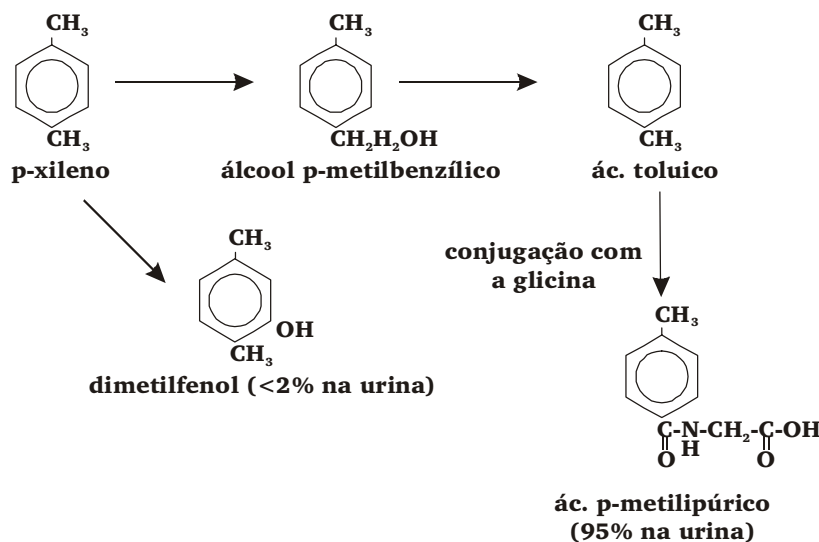
Considerando os hidrocarbonetos de cada fração específica, tem-se:

**Fração aromática EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>.** Os BTEXs são biotransformados via oxidases do citocromo-450, sofrendo modificações, tanto no carbono do anel aromático como nos grupos alquilados da cadeia lateral. Estes intermediários oxidados são conjugados ao ácido glicurônico, sulfatos, glutatona ou aminoácidos (cisteína ou glicina) para, então, serem excretados pelos rins ou, em alguns casos, pela bile.

A biotransformação destes compostos pode resultar tanto em produtos menos tóxicos que o precursor, como o ácido hipúrico na exposição ao tolueno, como em produtos responsáveis pela ação tóxica, como os intermediários da biotransformação do benzeno.

O xileno é metabolizado por oxidação do seu grupamento metila, formando os compostos correspondentes ácidos orto, meta ou para-toluico, dando origem ao seu principal metabólito, o ácido metilipúrico, após sua conjugação com a glicina, como ilustra a FIGURA 16 (LEITE, 1996).

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares



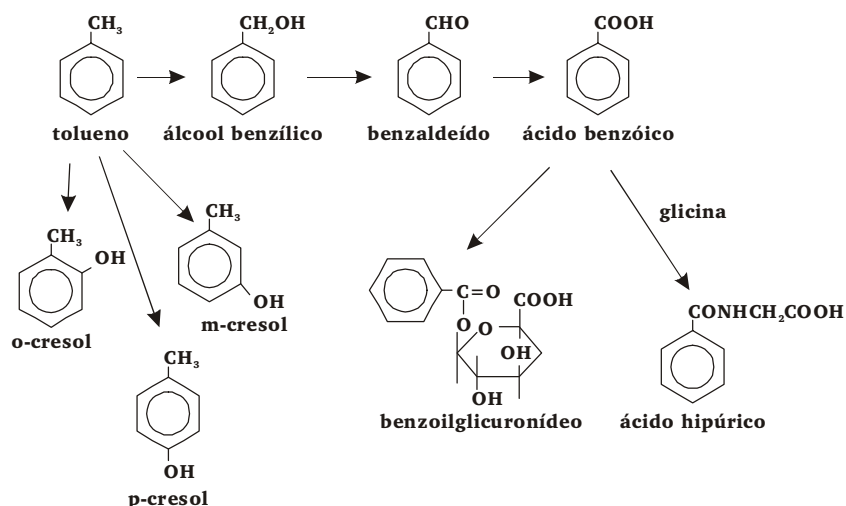
**FIGURA 16** – Principais vias de biotransformação do xileno

**FONTE** – LEITE, 1996

Cerca de 70 % do tolueno absorvido é biotransformado em ácido hipúrico, após a formação do ácido benzóico, por oxidação do grupo metil e conjugação com a glicina. Uma pequena percentagem sofre hidroxilação aromática originando os isômeros orto, meta e para-cresol, que são conjugados com o ácido glicurônico e sulfatos para posterior excreção renal (FIGURA 17) (LEITE, 1996).

Os estudos realizados com o homem e mamíferos demonstraram que o etilbenzeno é biotransformado, preferentemente, através da hidroxilação catalisada por enzimas da fração microsomal hepática e posterior conjugação de seus inúmeros metabólitos, como ilustra a FIGURA 18. Evidências sugerem que o principal sítio extra-hepático de biotransformação deste toxicante seja a córtex adrenal e, ainda, que estas reações variam com a espécie, sexo e estado nutricional. No homem, os principais produtos de biotransformação são os ácidos mandélico e fenilgloxílico (ATSDR, 1999).

A biotransformação do benzeno ocorre principalmente no fígado, pelo sistema enzimático Citocromo P-450 IIE1, podendo ocorrer, em menor proporção, na medula óssea. O metabolismo do benzeno parece



**FIGURA 17** – Principais vias de biotransformação do tolueno  
**FONTE** – LEITE, 1996

representar um importante papel na sua toxicidade, em que a bioativação pelo sistema microsomal das células hematopoiéticas da medula óssea estaria correlacionada com sua ação leucemogênica (ZHU et al. 1995).

Entre os produtos de biotransformação do benzeno excretados na urina encontram-se o fenol, a quinona, o catecol, e os ácidos *trans,trans*-mucônico e *S*-fenilmercaptúrico. O ácido *trans,trans*-mucônico é um dos metabólitos da biotransformação do muconaldeído, considerado um dos responsáveis pela mielotoxicidade do benzeno (MAESTRI et al., 1995; MARTINS, SIQUEIRA, 2002).

A primeira etapa no processo de biotransformação do benzeno ocorre com a formação do epóxido de benzeno, através da ação de uma oxidase microsomial de função mista, mediada pelo citocromo P-450, com a apresentação de duas vias metabólicas: a hidroxilação do anel aromático ou a sua abertura com a formação do ácido *trans,trans*-mucônico. A hidroxilação do anel aromático resulta na formação do fenol, que, posteriormente, é convertido em hidroquinona e oxidado em benzoquinona, originando o catecol. O fenol pode ser encontrado na urina sob a forma de sulfo ou glicuroconjugados (FIGURA 19).

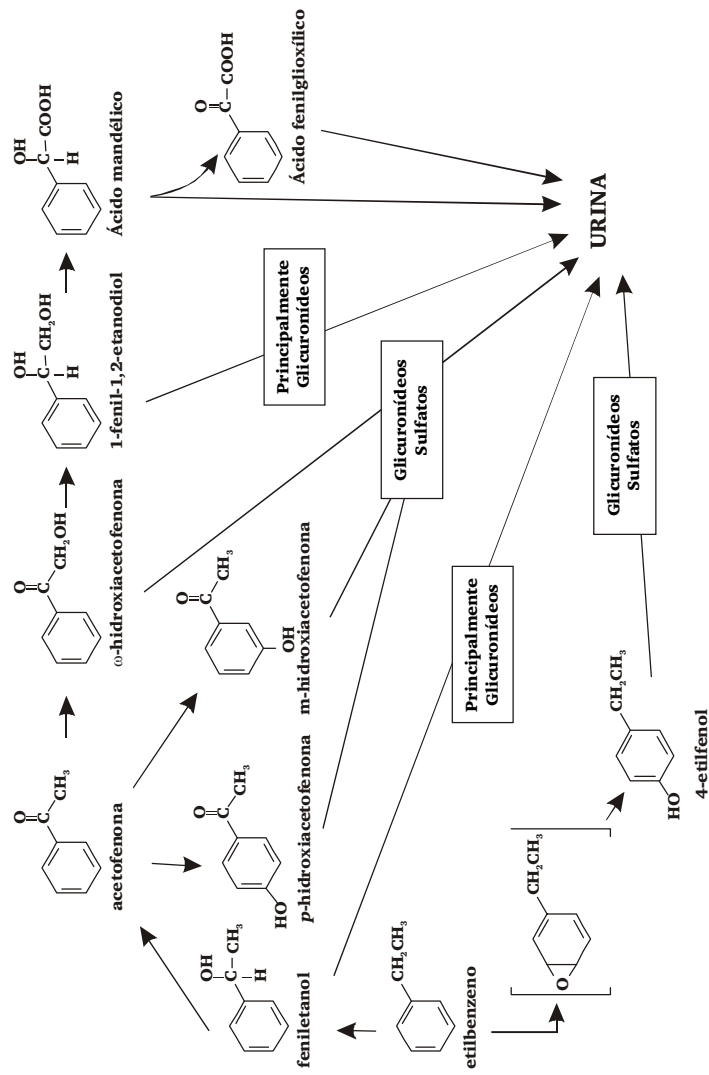
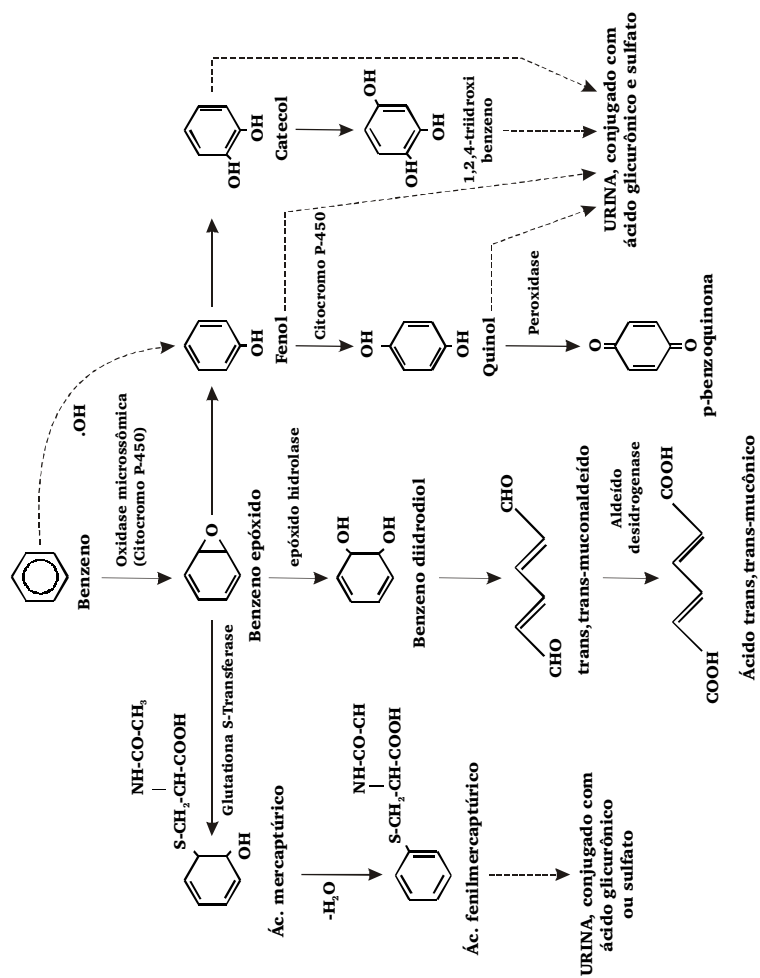


FIGURA 18 – Principais vias de biotransformação do etilbenzeno  
 FONTE – ATSDR, 1999



**FIGURA 19** – Principais vias de biotransformação do benzeno  
**FONTE** – MARTINS, SIQUEIRA, 2002

O ácido *trans,trans*-mucônico tem uma meia-vida de aproximadamente seis horas, não se armazenando significativamente nos tecidos humanos. Estima-se que menos de 2% do benzeno absorvido seja eliminado na urina sob a forma de ácido *trans,trans*-mucônico (BARBOSA, 1997).

**Fração aromática EC<sub>9</sub>-EC<sub>16</sub>.** A biotransformação do naftaleno e do 2-metil naftaleno ocorre de forma similar aos BTEXs, através da oxidação do anel com formação de um intermediário epóxido que, subsequente, se converte a álcool, diidroquinol e quinona. Alguns intermediários podem-se conjugar à glutaciona, ao ácido glicurônico ou à glicina para garantir a hidrossolubilidade exigida para serem excretados pela via renal. A presença de uma cadeia lateral alquilada representa um outro sítio de oxidação e conjugação. Naftol e naftoquinona são detectados na urina de indivíduos expostos ao naftaleno (FIGURA 20).

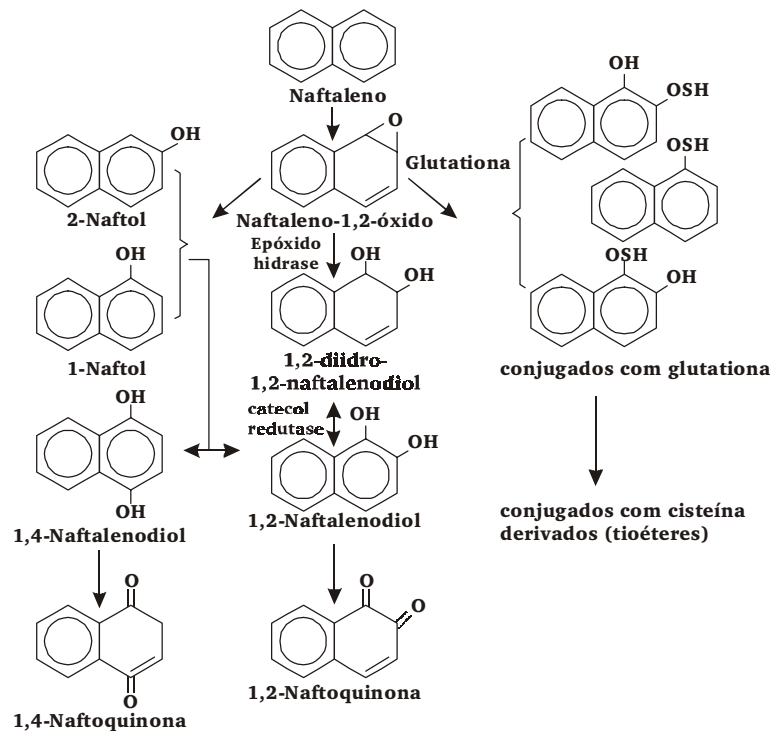
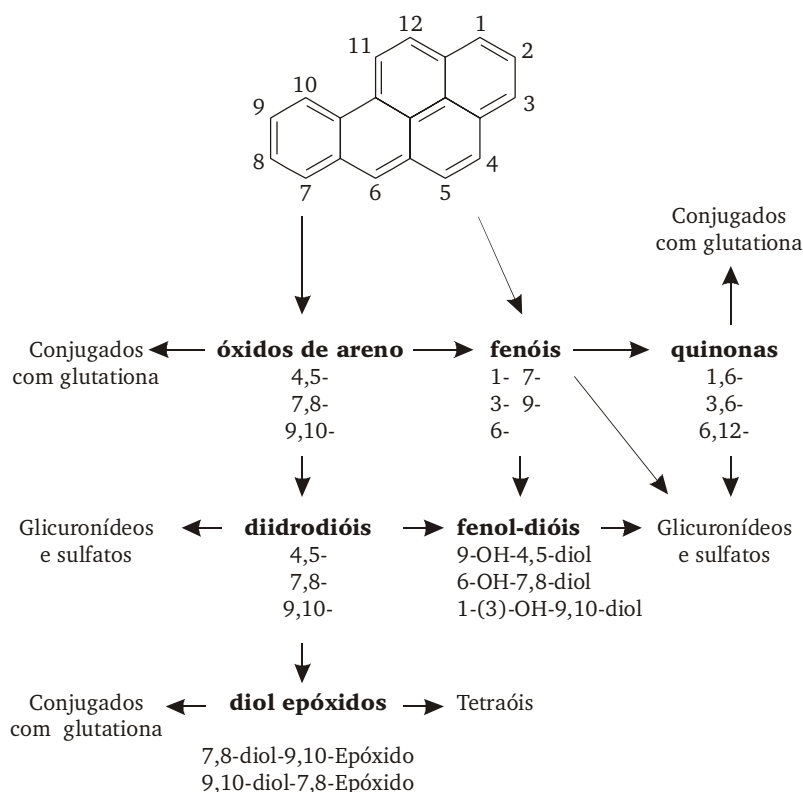


FIGURA 20 – Principais vias de biotransformação do naftaleno  
FONTE – ATSDR, 1995



**Fração aromática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Estudos *in vitro* com tecidos humanos e *in vitro* e *in vivo* com animais demonstraram que o benzo[a]pireno e outros HAPs são oxidados com a formação de óxidos de areno, fenóis, quinonas e dióis, os quais são conjugados à glutaciona, ao ácido glicurônico ou ao sulfato (FIGURA 21).

A biotransformação dos HAPs favorece a excreção de metabólitos mais solúveis e formação de intermediários reativos (óxidos de areno estereoespecíficos e diol epóxidos) aparentemente responsáveis pela carcinogênese e mutagenicidade dessas substâncias.



**FIGURA 21** – Principais vias de biotransformação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

FONTE – WHO, 1998

**Fração alifática EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>.** A oxidação dos compostos pertencentes a esta fração origina vários álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos. O *n*-hexano, por exemplo, apresenta como produtos de biotransformação 1-, 2- e 3-hexanol, 2-hexanona, 5-hidroxi-2-hexanona, 2,5-hexanodiona e ácido hexanóico (FIGURA 22) (LEITE, 1996).

**Fração alifática EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub>.** Os hidrocarbonetos desta fração são oxidados, lentamente, a ácidos graxos e álcoois, aparentemente por isoenzimas do citocromo P-450 (ATSDR, 1999).

**Fração alifática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub>.** Aparentemente, os hidrocarbonetos desta fração não são extensamente biotransformados. Estudos realizados em macacos com *n*-hexanodecano marcado demonstraram a presença da substância inalterada em vários tecidos. Nenhuma radioatividade foi detectada nas frações hidrossolúveis do organismo (ASTDR, 1999).

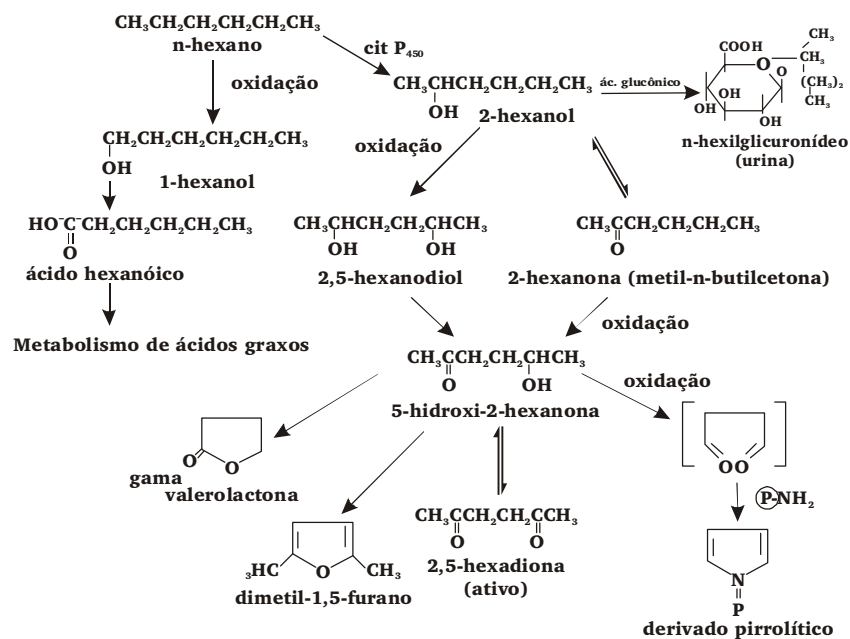


FIGURA 22 – Principais vias de biotransformação do *n*-hexano  
FONTE – LEITE, 1996

## **8.4 Excreção**

De acordo com suas principais características físico-químicas, as substâncias químicas podem ser excretadas do organismo por diferentes vias, sendo a via urinária considerada uma das principais vias de eliminação. A eliminação urinária da grande maioria dos compostos químicos é facilitada pela biotransformação destes compostos em metabólitos mais hidrossolúveis e polares.

A excreção dos hidrocarbonetos do petróleo, especialmente dos hidrocarbonetos aromáticos, é realizada principalmente por duas vias: pulmonar e urinária.

### **8.4.1 Excreção pulmonar**

Devido ao equilíbrio da fase sanguínea líquida com a fase alveolar gasosa dos compostos voláteis, eles podem ser eliminados pelos pulmões, através de difusão simples. A quantidade eliminada de um composto químico será inversamente proporcional à sua taxa de absorção, que está diretamente relacionada à sua pressão de vapor. A eliminação desses compostos também dependerá do seu coeficiente de solubilidade sangue/ar alveolar, sendo mais facilmente eliminados aqueles com um coeficiente baixo.

Os gases e os hidrocarbonetos do petróleo são excretados, principalmente, pela via pulmonar, através de sua forma química inalterada.

Com relação aos hidrocarbonetos aromáticos componentes da Fração EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>, pode-se afirmar que a porcentagem excretada pela via pulmonar está diretamente relacionada à quantidade biotransformada. A excreção do benzeno não metabolizado, após exposição única, ocorre em três fases distintas: a primeira fase corresponde à eliminação do solvente presente nos pulmões e no sangue (meia-vida de 90 minutos), a segunda representando a eliminação do benzeno nos tecidos moles e ocorrendo de 3 a 7 horas após a exposição e a terceira, com meia-vida de 25 horas, correspondendo ao solvente depositado no tecido adiposo. Cerca de 3,8 a 27,8% do benzeno absorvido pode ser excretado através do ar exalado (MARTINS, SIQUEIRA, 2002). Quanto ao tolueno e xileno, cerca de 7 a 14%, 5% e, respectivamente, são excretados inalterados pelo ar exalado.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

O *n*-hexano, protótipo da fração alifática EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>, cerca de 22% é excretado inalterado através desta via (LEITE, 1996).

#### 8.4.2 Eliminação renal

Os rins participam do processo de eliminação de compostos químicos mediante três mecanismos básicos: filtração glomerular, excreção tubular por difusão passiva e secreção tubular ativa. A concentração do composto químico no plasma sanguíneo, disponível para a filtração glomerular depende da sua dose, da absorção, da ligação às proteínas plasmáticas e da sua polaridade.

Dependendo de suas propriedades físico-químicas, um composto químico pode ser excretado, diretamente pela urina, após sua filtração através dos glomérulos, ou ser reabsorvido para a corrente sanguínea através das células tubulares do néfron. Os compostos com alto coeficiente de partição óleo-água poderão ser reabsorvidos facilmente, enquanto aqueles mais polares serão eliminados pela urina. As substâncias de caráter básico serão expelidas em urina ácida mediante formas ionizadas.

A via renal é a principal via de excreção para os produtos de biotransformação dos hidrocarbonetos pertencentes às frações aromáticas EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub> e EC<sub>9</sub>-EC<sub>16</sub> e para a fração alifática EC<sub>5</sub>-EC<sub>8</sub>. Os produtos de biotransformação dos HAPs pertencentes à fração aromática EC<sub>>16</sub>-EC<sub>28</sub> são também excretados pela via biliar. A fração alifática EC<sub>>8</sub>-EC<sub>16</sub> é lentamente eliminada após a distribuição para o tecido adiposo. Já a fração alifática dos EC<sub>>16</sub>-EC<sub>35</sub> é preponderantemente eliminada pela via fecal (ATSDR, 1999).

Com relação aos hidrocarbonetos aromáticos da fração EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub>, registram-se as afirmativas seguintes:

- Aproximadamente 70% do tolueno absorvido é eliminado na urina. A excreção do ácido hipúrico, principal produto de sua biotransformação, é bastante variável (de 31 a 80%), ocorrendo rapidamente; cerca de 18 a 20 horas após a exposição todo o composto já foi eliminado do organismo. Os metabólitos fenólicos, *p*-cresol (1%) e *o*-cresol (0,1%) encontram-se

conjugados ao ácido glicurônico e sulfatos na urina de indivíduos expostos (LEITE, 1996).

- A eliminação de cerca de 95% do xileno absorvido dá-se por via urinária, sob a forma de ácido metil-hipúrico, após as etapas metabólicas de oxidação e conjugação, principalmente dentro das primeiras oito horas após a exposição (GÓES, 1997).
- A excreção urinária do ácido mandélico, principal produto de biotransformação do etilbenzeno, ocorre de forma bifásica. A primeira fase é rápida, com meia-vida de 3,1 horas, e a segunda, lenta, com meia-vida de 25 horas. A determinação dos produtos de biotransformação na urina de indivíduos expostos aos vapores de etilbenzeno demonstrou que, aproximadamente, 70 e 25% do etilbenzeno absorvido é excretado como ácido mandélico e fenilgloxílico, respectivamente. Os demais metabólitos detectados foram 1-feniletanol (4%), *p*-hidroxiacetofenona (2,6%), *m*-hidroxiacetofenona (1,6%) e traços de 1-fenil-1,2-etanodiol, acetofenona, 2-hidroxiacetofenona e 4-etilfenol. Após a exposição por via dérmica, entretanto, a excreção de ácido mandélico foi equivalente a somente 4,6% da dose absorvida, o que indica as diferenças metabólicas dependendo da via de introdução (ATSDR, 1999).
- Independentemente da via de absorção, a eliminação completa dos produtos do metabolismo do benzeno ocorre em aproximadamente 40 horas após a exposição. Os principais metabólitos do benzeno encontrados na urina são o fenol (15 a 25%), o ácido *S*-fenilmercaptúrico (1,5%), o catecol e a hidroquinona (4%), o ácido *trans,trans*-mucônico (2%) (MARTINS, SIQUEIRA, 2002). A excreção do fenol, principal produto de biotransformação, ocorre em duas fases, sendo a primeira cerca de 4,5 horas após o final da exposição, e a segunda, mais lenta, com duração de aproximadamente 24 horas (LEITE, 1996). Na exposição concomitante ao tolueno e xileno, devido à interferência metabólica destes solventes, as concentrações urinárias dos produtos de biotransformação do benzeno apresentam-se alteradas. Cerca de 5 a 10% da dose

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

administrada a animais é excretada pelas fezes (MARTINS, SIQUEIRA, 2002).

No homem, os principais metabólitos urinários do n-hexano, hidrocarboneto alifático pertencente à fração EC<sub>5</sub>-EC<sub>7</sub>, são a 2,5-hexanodiona (36%), o 2,5-dimetilfurano (32%), a valerolactona (30%) e o 2-hexanol (2%). A excreção da 2-hexanona e n-hexanol inicia-se durante a exposição e completa-se em até oito horas após seu término. A excreção da 2,5-hexanodiona, por sua vez, inicia-se mais lentamente e conclui-se após 16 horas do final da exposição. Em exposições crônicas, a excreção urinária da 2,5-hexanodiona aumenta progressivamente (LEITE, 1996).

## 9 Toxicodinâmica

A toxicodinâmica pode ser definida como o estudo da natureza da ação tóxica exercida por substâncias químicas sobre o sistema biológico. A ação de uma substância tóxica sobre um organismo expressa-se através de um efeito decorrente de sua interação com moléculas orgânicas, e conseqüente produção de alterações bioquímicas, morfológicas e funcionais características do processo de intoxicação.

A ação tóxica caracteriza-se por:

- presença do agente químico ou produtos de sua biotransformação nos sítios de ação ou órgãos-alvo;
- interação com o organismo;
- produção de efeito tóxico;
- quebra da homeostase evidenciada mediante sinais e sintomas como os das intoxicações.

Os efeitos tóxicos podem ser classificados como locais ou sistêmicos. O efeito local é aquele que ocorre no órgão ou sítio do primeiro contato da substância química com o organismo, como a pele, os olhos, ou o epitélio do trato digestivo e das vias respiratórias, por exemplo. Para que os efeitos sistêmicos possam manifestar-se é necessário que o agente tóxico seja absorvido, distribuído e alcance o sítio específico de sua ação tóxica (BALLANTYNE, SULLIVAN, 1997; KLAASSEN, ROSMAN, 1991).

Alguns compostos químicos têm a propriedade de atuar indistintamente sobre qualquer órgão, causando efeitos irritativos em todos os tecidos

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

de contato, enquanto outros compostos podem ser mais seletivos no seu modo de ação e determinar danos somente a um tipo de órgão específico, chamado órgão-alvo, sem lesar outras estruturas. Esses órgãos-alvo, freqüentemente, são estruturas moleculares protéicas que exercem importantes funções no organismo, tais como enzimas, moléculas transportadoras, canais iônicos e receptores.

As diferenças fisiológicas e bioquímicas existentes entre as espécies animais podem determinar a seletividade de ação das substâncias tóxicas. A toxicidade seletiva é dependente também de diferenças bioquímicas entre os tipos de células. Alguns tecidos do tipo epitelial, incluindo o fígado, têm a capacidade de regeneração na resposta a uma perda de sua massa tecidual, enquanto outros tecidos, tais como células nervosas, não conseguem regenerar-se após a morte de suas células. Além disso, a maioria dos órgãos tem a capacidade de funcionamento que excede àquela requerida para homeostase normal, às vezes referida como capacidade funcional de reserva, o que pode constituir um elemento crítico na capacidade de o organismo sobreviver à toxicidade dos agentes xenobióticos.

Apesar de não serem conhecidos completamente todos os mecanismos envolvidos nos processos de interação entre a substância tóxica e os respectivos órgãos-alvo, a ação tóxica de um agente externo depende de algumas características próprias da exposição e do organismo exposto, tais como:

- concentração do agente;
- tempo de exposição ao agente;
- estado físico do agente;
- propriedades químicas, como lipossolubilidade e hidrossolubilidade do agente;
- afinidade do agente com moléculas orgânicas;
- suscetibilidade individual.

Os efeitos adversos à saúde decorrentes das propriedades tóxicas de uma substância química podem ser classificados de acordo com os principais órgãos ou sistemas biológicos comprometidos (fígado, rins, sistema nervoso, sistema reprodutivo, dentre outros) ou pelo tipo de toxicidade apresentada como, por exemplo, carcinogenicidade ou teratogenicidade.



Muitos compostos químicos ambientais podem produzir efeitos tóxicos em diferentes órgãos ou sistemas orgânicos. Muitos desses efeitos têm sido objeto de investigação através de estudos epidemiológicos e toxicológicos.

**Membranas celulares.** Os hidrocarbonetos do petróleo, devido às suas características lipofílicas, têm como um dos seus principais sítios de ação tóxica as membranas celulares. Esses compostos acumulam-se nas membranas lipídicas, de acordo com seu específico coeficiente de partição óleo-água, produzindo alterações estruturais e funcionais, como o aumento da permeabilidade para compostos de baixo peso molecular e determinados prótons e íons (SIKKEMA et al., 1994).

Os hidrocarbonetos levam a um aumento da superfície e área de contato da membrana, resultante da expansão da camada lipídica, devido à presença desses compostos altamente lipofílicos. Seu acúmulo nas membranas diminui a atividade enzimática da citocromo *c* oxidase e aumenta a sua permeabilidade iônica.

**Fígado.** Considerado o principal órgão responsável pelo metabolismo das substâncias químicas, através de diferentes reações e processos enzimáticos, o fígado pode afetar, indiretamente, a toxicidade de outros compostos químicos por interferência nos seus respectivos mecanismos de biotransformação. Juntamente com os rins, representam os órgãos que tendem a concentrar as substâncias tóxicas em níveis superiores aos da corrente sanguínea, em função do alto grau de vascularização e importância fisiológica e toxicocinética. Os efeitos das substâncias hepatotóxicas incluem o aumento, a fibrose, a infiltração linfocítica, a cirrose e a necrose hepáticas, além das doenças granulomatosas, e o câncer.

Entre os efeitos hepáticos dos hidrocarbonetos aromáticos do petróleo pode-se destacar a ação indutora do xileno sobre a atividade das enzimas microsossomais hepáticas, com aumento da concentração do citocromo P-450 e provável lipoperoxidação (ATSDR, 1995).

**Rins.** São os principais órgãos de eliminação das substâncias químicas e/ou de seus respectivos metabólitos do organismo. São expostos a uma enorme variedade de substâncias tóxicas absorvidas devido à sua rica vascularização sanguínea. Os compostos nefrotóxicos podem produzir diferentes efeitos, desde glomerulonefrites, necroses tubulares, nefrites

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

intersticiais, litíase renal e, até mesmo, neoplasias. Infelizmente, ainda não se dispõe de um biomarcador de efeito precoce de dano renal, com alta sensibilidade e especificidade, pois a creatinina sérica somente expressa as disfunções renais quando estas já comprometeram 50% ou mais da capacidade funcional dos rins (ATSDR, 1999).

**Pulmões.** Os efeitos tóxicos sobre as vias aéreas dos poluentes atmosféricos são geralmente inespecíficos e de difícil detecção clínica. Efeitos agudos, como a redução da função pulmonar, o aumento da incidência de internações hospitalares, devido a doenças ou sintomas respiratórios, e o aumento da mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares podem estar associados aos níveis de poluição atmosférica de determinada região e determinada época ou estação do ano.

Exposição às partículas atmosféricas, principalmente as de diâmetro aerodinâmico superior a 10 µm, tem sido associada ao aumento da incidência de casos de asma e bronquite e a uma taxa maior de internações e atendimentos hospitalares de emergência devido aos quadros clínicos respiratórios agudos.

**Sistema nervoso.** Devido à lipossolubilidade, os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos atravessam rapidamente a barreira hematoencefálica, atuando inespecificamente sobre a formação reticular. A complexidade da rede neurônica desta formação e o seu grau de convergência abolem toda a modalidade de especificidade, determinando que a maioria dos neurônios reticulares sejam ativados com igual facilidade por diferentes estímulos sensitivos.

Existem áreas da formação reticular que têm ação ativadora sobre neurônios motores, enquanto outras têm ação inibidora desta atividade. A estimulação elétrica de áreas específicas da formação reticular, como da porção mediana, especialmente do mesencéfalo, determina o estado de vigília; já a estimulação do bulbo e da ponte produz efeitos contrários (sono). A estimulação de outras áreas pode desencadear o vômito, alterar o ritmo respiratório e a pressão arterial. Esta ação inespecífica explica o quadro excitatório, seguido pelo depressivo (TABELA 24). Como há centenas de sinapses ocorrendo nas vias reticulares, enquanto nos sistemas específicos têm-se somente duas a quatro sinapses, qualquer toxicante que exerça efeito

depressor bloqueia os potenciais pós-sinápticos excitatórios, impedindo a condução do impulso primeiramente nas vias polissinápticas (GANONG, 2001).

**TABELA 24** – Evolução da síndrome tóxica decorrente da inalação de hidrocarbonetos voláteis sobre o sistema nervoso central

Fases	Sintomatologia
1ª Fase: Excitação	Euforia, tontura, alucinações visuais e auditivas, tosse, salivação, fotofobia, náuseas, vômitos, comportamento bizarro
2ª Fase: Depressão	
a) Leve	Confusão, desorientação, perda do auto-controle, diplopia, visão turva, cefaléia, analgesia, palidez
b) Moderada	Sonolência, ansiedade, ataxia, nistagmo, incoordenação muscular
c) Intensa	Inconsciência, delírio, estupor, sonhos bizarros, convulsões, inconsciência, parada cardiorrespiratória, óbito

**FONTE** – PEDROZO, 1996, modificado

A neurotoxicidade de alguns compostos químicos pode manifestar-se através de alterações e disfunções motoras, sensoriais, comportamentais, cognitivas, de memória e de desenvolvimento. Exposições crônicas podem comprometer a velocidade de condução dos nervos periféricos por afetarem diretamente a bainha de mielina, como o *n*-hexano. Sua ação neurotóxica é causada por seus metabólitos ativos a 2,5-hexanodiona e o 2,5-hexanodiol. O mecanismo através do qual se desenvolve a neuropatia periférica não está totalmente esclarecido; a hipótese mais aceita é o acúmulo distal de neurofilamentos de cerca de 10 nm, em fibras nervosas centrais e periféricas. Acredita-se que a formação desta massa de filamentos que altera a condução do impulso nervoso seja provocada por um dos múltiplos mecanismos de ação:

- a) inibição de enzimas resultando em menor produção energética axonal;
- b) formação de pirrol em proteínas do citoesqueleto do axônio devido a reação dos metabólitos tóxicos com grupamentos amino desta proteínas;

- c) neutralização da carga positiva de proteínas dos neurofilamentos, seguida da ligação dos metabólitos com o grupamento lisil protéico (LEITE, 1996).

Alguns autores demonstraram a alta capacidade adaptativa do sistema nervoso, que pode variar de indivíduo para indivíduo, o que implica um limite de tolerância individualizado para essas substâncias, além de influenciar na relação dose-resposta, juntamente com outras características individuais, como fatores genéticos, idade, sexo, patologias prévias etc (NRC, 1997).

Dentre os efeitos neurológicos produzidos pelos hidrocarbonetos do petróleo, pode-se destacar também a diminuição dos potenciais evocados cerebrais e o aumento dos níveis das catecolaminas hipotalâmicas, decorrentes da exposição ao xileno. Os efeitos da intoxicação pelo xileno podem manifestar-se por sinais e sintomas que vão, desde uma disfunção cognitiva, até um quadro de hiperatividade motora e convulsões (ATSDR, 1995).

A ação neurotóxica do tolueno pode ser explicada pela atrofia cerebelar, determinando os efeitos sobre a atividade motora observados em indivíduos expostos, ou pela diminuição da concentração plasmática dos aminoácidos triptofano e tirosina, precursores dos neurotransmissores noradrenalina, dopamina e serotonina (LEITE, 1996).

O gás sulfídrico, por sua vez, apresenta um efeito inibitório sobre a citocromoxidase, inibindo conseqüentemente a respiração celular e a produção de energia, por bloqueio na troca de elétrons na cadeia respiratória e interferência na utilização do oxigênio. O gás sulfídrico pode levar à inconsciência e à morte em poucos minutos, de acordo com a duração e dose de exposição (WHO, 1982).

Para a monitorização biológica da exposição ao gás sulfídrico e adequada avaliação da gravidade de sua intoxicação pode ser utilizada a dosagem sérica do sulfeto de hidrogênio e avaliação da atividade da Heme-sintetase (Heme-S).

**Carcinogenicidade.** A carcinogênese é a capacidade de determinados agentes induzirem a formação de tumores, através da ação inicial no DNA (genotoxicidade), seguida de alterações bioquímicas, histológicas, funcionais e clínicas das células e tecidos-alvos (gênese de tumores).

Apesar de existirem evidências limitadas para a carcinogenicidade do petróleo em animais de experimentação, não existem evidências que comprovem para os seres humanos (IARC, 1989).

Entretanto, o benzeno, um dos constituintes do petróleo, é conhecido por seu potencial carcinogênico para o homem. Os mecanismos de ação tóxica do benzeno ainda não estão totalmente esclarecidos, embora haja fortes evidências que relacionem seus efeitos à sua biotransformação, com a formação dos seus principais metabólitos: fenol, catecol, muconaldeído e hidroquinona.

A toxicidade medular do benzeno deve-se à capacidade de ligação de um ou mais de seus metabólitos ao DNA e RNA, com interferência nos processos de reparo e replicação celular, resultando em dano cromossômico e carcinogênese (OPS, 1996; SHANKAR et al., 1993).

As alterações mielodisplásicas e leucêmicas produzidas pelo benzeno são decorrentes de distúrbios orgânicos da *stem cell* hematopoética, que passa a desenvolver clones defeituosos e originar precursores celulares incapazes de dar prosseguimento ao processo de maturação, com a formação de diversas variantes morfológicas das leucemias (WATANABE, 1988).

Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (IARC), seis HAPs são provavelmente carcinogênicos para o homem: benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno (1,2,3,cd-pireno). A TABELA 25 apresenta os dados de carcinogenicidade e mutagenicidade para alguns HAPs e HAPs nitrados.

A carcinogenicidade dos HAPs pode ser explicada por várias teorias. A primeira delas determina que a presença do grupo epóxido, do intermediário metabólico diol epóxido, na região em baía do anel benzênico saturado, facilita a abertura deste anel, com formação do íon carbânion e deslocamento da energia (FIGURA 23). Este íon é um agente alquilante, responsável pelas reações com o DNA.

QIANHUAN, 1980, citado por WHO, 1998, postulou a teoria eletrofílica bifuncional assumindo a formação de dois íons carbânions. Nesta teoria, a ativação metabólica é dependente de dois fatores: geometria e energia da molécula. O ângulo do anel, o anel subangular e a região

ativa K (FIGURA 24) desempenham papéis decisivos no potencial carcinogênico. São requeridas duas regiões adjacentes ativas.

**TABELA 25** – Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em populações

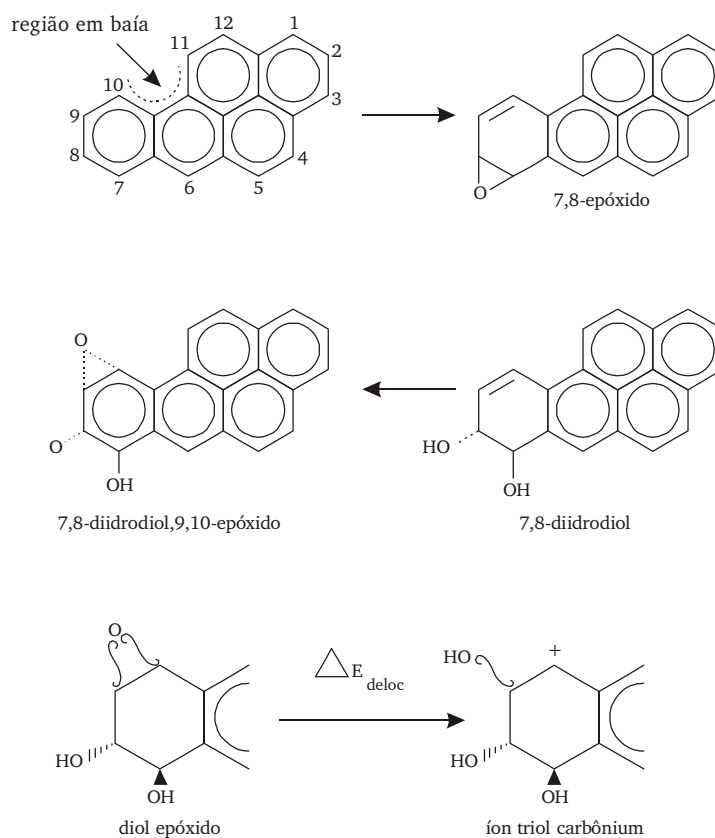
HAPs	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pirene	N	L	-
Benzofluorenos	I	I	?
Benzo[fluor]antenos	S	I	+
Ciclopenta[cd]pireno	L	S	+
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Trifenileno	I	I	+
Benzo[e]pireno	I	L	+
Benzo[a]pireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Indeno[1,2,3-cd]pireno	S	I	+
Dibenzo[ac]antraceno	L	S	+
Dibenzo[a]antraceno	S	S	+
Dibenzo[aj]antraceno	L	I	+
Benzo[ghi]perileno	I	I	+
Antantreno	L	I	+
Coroneno	I	I	+
Dibenzo[ae]fluoranteno	L	N	+
Dibenzopirenos	S	I	-
2-nitronaftaleno	N	L	+
1-nitropireno	I	S	+

**FONTE** – PEREIRA NETTO et al., 2000, modificado

- NOTAS** – 1) dados disponíveis para a comprovação do efeito: S = suficientes, I = insuficientes, L = limitados, N = não carcinogênico  
2) A genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA, aberração cromossômica e mutagenicidade  
3) Mutagenicidade (teste de Ames): + (positivo), - (negativo), ? (inconclusivo)

Os HAPs com potencial de ionização relativamente baixo são ativados, via citocromo P-450, pela oxidação de um elétron (radical catiônico), enquanto os HAPs com potencial de ionização elevado são ativados por monoxigenação formando os epóxidos na região em baía (WHO, 1998).

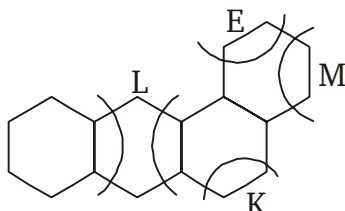
**Genotoxicidade.** A indução do aumento no número de troca das cromátides irmãs, em linfócitos de camundongos expostos ao petróleo, foi evidenciada através de estudos experimentais. Os compostos aromáticos, presentes nos hidrocarbonetos do petróleo, também induziram a troca de cromátides irmãs em cultura de células de mamíferos. Entretanto, essas alterações não foram observadas nas culturas de linfócitos humanos (IARC, 1989).



**FIGURA 23** – Formação do diol epóxido na biotransformação do benzo[a]pireno

FONTES – WHO, 1998

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares



**FIGURA 24** – Regiões determinantes da carcinogenicidade dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

**FONTE**– WHO, 1998

M = região metabólica; E = região eletrofílica; L = região destoxificação; K = região ambígua

A atividade mutagênica dos compostos aromáticos e policíclicos aromáticos, constituintes do petróleo, foi demonstrada através de ensaios e testes com bactérias.

Diversos estudos demonstram a capacidade clastogênica do benzeno, pela prevalência de alterações cromossômicas observadas em indivíduos expostos ocupacionalmente (OPS, 1996; YARDLEY-JONES, 1990).



## 10 Reconhecimento da exposição da população em geral aos constituintes do petróleo

*Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*

A dificuldade de avaliar-se a exposição da população geral aos componentes do petróleo deve-se à complexidade deste composto. Em função desta complexidade, a detecção de hidrocarbonetos específicos ou de seus produtos de biotransformação em fluidos biológicos ou tecidos pode não refletir a real exposição a esses compostos. No entanto, a detecção de biomarcadores de várias frações alifáticas e aromáticas pode evidenciar a exposição a essas substâncias. São exemplos de biomarcadores de exposição propostos: benzeno no ar exalado e fenol urinário para indicar a exposição à gasolina; querosene no ar exalado como biomarcador da exposição a esta substância; granulomas lipídicos no fígado e rins de indivíduos necropsiados relacionados à ingestão de óleos minerais e graxas, hidrocarbonetos na faixa de  $C_{>16}$  a  $C_{35}$  (ATSDR, 1999).

Os efeitos da exposição aos componentes do petróleo podem ser evidenciados através dos sintomas de disfunção neurológica, como ataxia e incoordenação leve, biomarcadores da exposição aguda a hidrocarbonetos alifáticos  $C_5$ - $C_8$  e aromáticos  $C_5$ - $C_9$ . Estes sintomas não são específicos destes componentes do petróleo e podem indicar a exposição a hidrocarbonetos clorados ou a metais neurotóxicos. O quadro relatado, também, não é esperado na exposição crônica a esses hidrocarbonetos, o que ocorre com a população do entorno de refinarias.

Biomarcadores mais sensíveis, como a eletroencefalografia ou a determinação do aduto DNA-benzo(a)pireno, estão disponíveis, porém, avaliam,



Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

respectivamente, a exposição a alguns poucos hidrocarbonetos alifáticos na fração C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> do petróleo, como o *n*-hexano, ou a exposição a vários hidrocarbonetos genotóxicos aromáticos de petróleo (C<sub>>16</sub>-C<sub>35</sub>). A detecção dos adutos de DNA-benzo(a)pireno nos fluidos e tecidos humanos foi proposta como um biomarcador de efeito na exposição decorrente da combustão ou pirólise de produtos contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; no entanto, este biomarcador é específico ao benzo(a)pireno e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos estão onipresentes no meio ambiente.

Efeitos hematológicos, como a anemia hemolítica observada na exposição ao naftaleno e diminuição da hematopoiese e leucemia na exposição ao benzeno, são utilizados na monitorização de trabalhadores expostos ao petróleo (ATSDR, 1999; WHO, 1998).

Em geral, a exposição ambiental envolve uma mistura complexa de substâncias. Pode-se esperar, então, que as substâncias interajam e modifiquem seus efeitos por adição, sinergismo ou antagonismo. Estudos realizados com BTEXs (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), com naftaleno e metilnaftaleno, com HAPs e *n*-hexano demonstraram a ocorrência de interações competitivas e não-competitivas com sítios ativos de isoenzimas do citocromo P-450 e epóxido hidrolases, dentre outras, antagonizando os efeitos hematopoiéticos e genotóxicos do benzeno, e HAPs e a neuropatia periférica do *n*-hexano ou potencializando a ação em nível de sistema nervoso central. A variedade de hidrocarbonetos componentes do petróleo encontrados no meio ambiente torna difícil, senão impossível, prever a direção e magnitude das interações. Definir os órgãos críticos é a abordagem mais correta ainda que a mais simples (ATSDR, 1999).

Os indivíduos suscetíveis exibirão uma resposta diferente ou exacerbada aos hidrocarbonetos do petróleo do que a maioria da população exposta aos mesmos níveis de exposição. Os fatores predisponentes são características genéticas, idade, estado de saúde e nutricional, exposição a outros toxicantes (como, por exemplo, aos componentes do cigarro). Estes fatores podem reduzir a biotransformação ou excreção dos hidrocarbonetos do petróleo, comprometer a função ou os órgãos críticos à exposição aos hidrocarbonetos do petróleo.

O consumo concomitante de etanol, por exemplo, pode elevar o risco de depressão do sistema nervoso central pelos BTEXs, a ototoxicidade

promovida pelo tolueno e a hematotoxicidade relacionada ao benzeno. A acetona pode aumentar o risco da neuropatia periférica promovida pelo n-hexano (ATSDR, 1999; HAZARDTEXT, 2000a,c,d).

Indivíduos que utilizam regularmente haloperidol, acetaminofeno, aspirina ou apresentam deficiência nutricional estão mais suscetíveis aos hidrocarbonetos componentes do petróleo. Uma porcentagem considerável de crianças não ingere as quantidades recomendadas de alguns nutrientes (ATSDR, 1999).

Os indivíduos que apresentam talassemia  $\beta$  respondem exacerbadamente aos efeitos adversos do benzeno sobre o sistema hematopoiético. Crianças e fetos também são mais suscetíveis. Indivíduos com epilepsia clínica ou subclínica apresentam considerável risco de convulsões quando expostos ao xileno devido aos efeitos neurotóxicos deste toxicante. Aqueles que apresentam deficiência de glicose-6-fosfato-desidrogenase eritrocitária têm elevada suscetibilidade aos efeitos hemolíticos do naftaleno, constituinte da fração aromática  $C_{>9}$ - $C_{16}$ . As crianças são mais sensíveis a este efeito do que os adultos (ATSDR, 1999).

A presença de arildroxilase atípica torna os portadores mais sensíveis à indução e mais suscetíveis aos HAPs carcinogênicos presentes na fração  $C_{>16}$ - $C_{35}$ . Aqueles que apresentam doenças genéticas, como xeroderma pigmentosa, ataxia telangiectásica, retinoblastoma familiar e síndrome de Down, também podem ser mais suscetíveis aos HAPs. O feto humano pode ser particularmente sensível aos HAPs devido à elevada permeabilidade da barreira hematoencefálica embrio/fetal pelo decréscimo na atividade das enzimas hepáticas da fase sintética do processo de biotransformação (WHO, 1998).

Aqueles que apresentam a função pulmonar alterada podem ser mais suscetíveis a hidrocarbonetos aromáticos  $C_5$ - $C_9$  e alifáticos  $C_5$ - $C_9$  voláteis. Informações sobre a população suscetível aos alifáticos presentes nas frações  $C_5$ - $C_8$ ,  $C_{>8}$ - $C_{16}$  e  $C_{>16}$ - $C_{35}$  são limitadas. A alteração da atividade de oxidases mistas pode elevar o risco de neuropatia periférica na exposição ao n-hexano. Um único estudo realizado com querosene demonstrou que os ratos mais jovens são mais suscetíveis que os mais velhos. A extrapolação destes achados para o homem é questionável (ATSDR, 1999).



Para salvaguardar a saúde dos trabalhadores envolvidos na exploração, produção, refino e distribuição do petróleo e derivados, bem como da população do entorno desses locais e da população geral, é importante a observação dos valores-guia para ar, solo e água. Nenhum valor limite ambiental foi estabelecido para os componentes do petróleo como uma categoria geral, ainda que para alguns derivados e produtos, como a gasolina, esses valores estejam disponíveis.

A TABELA 26 apresenta os valores internacionais e nacionais adotados para os componentes do petróleo na atmosfera do ambiente de trabalho.

A TABELA 27 apresenta os biomarcadores de exposição utilizados na monitorização biológica de alguns componentes do petróleo. Os mesmos biomarcadores podem ser utilizados para avaliar a exposição ambiental da população geral ou do entorno de locais de acidentes e derramamentos.

No Brasil, para se fazer a correlação dos resultados das análises de AttM-U com a concentração de benzeno no ar, deverão ser utilizados os valores de correlação abaixo, estabelecidos pelo DFG (1996), com alteração dos resultados em mg/L para mg/g de creatinina, que foram feitas admitindo-se uma concentração média de 1,2 grama de creatinina por litro de urina. A TABELA 28 apresenta os valores de correlação.

**TABELA 26 – Limites de exposição ocupacional para o petróleo e derivados adotados por diferentes instituições**

Substância/ Instituição	EUA ACGIH TLVs (2000)X		EUA OSHA PELs (1998)X		EUA NIOSH (1999)X		Alemanha MAK/ (1996)Y		Brasil <sup>1</sup> LT		Carcino	
	TWA	STEL/ CEIL (C)	TWA	STEL/ CEIL (C)	REL	REL	TRK/TWA	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm		mg/m <sup>3</sup>
Destilados do petróleo												
Gasolina	300	890	500	1480	500	2.000	350	C 1.800*	350	LOQ 15 ppm	IARC 2B NIOSH Ca ACGIH A3	
n-Hexano **	50	176	500	1800	50	180	50	180	50	180		
n-Heptano	400	1.640	500	2.050	500	200	85	350	500	2.100	EPA-D	
Octano	300	1.401	500	2.350	500	2.350	75	350	500	2.400		
Nonano	200	1.020			200		200	1.050				
2,2 e 2,3-dimetilbutano	500	1.760	100	3.500	100	350	200	720				
2,3-metilpentano	500	1.760	100	3.500	100	350	200	720				
Cicloexano	300	1.050	400	1.377	300	1050	300	1.050	200	700	235 820	
Cicloheptano	600	1.720			600		600	1.720				
Metilcicloexano	400	1.610	500	200	400	200	400	1.600	500	2.000		
Benzeno	0,5	1,6	2,5	8	1	3	0,1	0,32		****	EPA-A, IARC-1, ACGIH-A1	
Tolueno	50	188	200		100	375	50	190	78	290		
Xilenos	100	434	150	651	100	435	100	435	100	440	EPA-D IARC-3 A4	
Etilbenzeno	100	434	125	543	100	435	100	435	100	440	78 340	
Nafta	400	1.590			400		400					
Naftaleno **	10	52	15	79	10	50	10	50			A4	
Cumeno	50	246	50	245	50	245	50	245	50	245		
Fumos de asfalto	0,5	(como benzeno solúvel)									A4, IARC-3	
Bifenilas	0,2	1,3	0,2	1	0,2	1	0,2	1	0,16	1		
Benzo[a]antraceno	***										A2 IARC-2A	

(continua)

(continuação)

Substância/ Instituição	EUA ACGIH TLVs (2000)X	EUA OSHA PELs (1998)X	EUA NIOSH (1999)X	Alemanha MAK/ (1996)Y	Brasil <sup>1</sup> LT	Carcino
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranteno	***					A2 IARC-2B
Benzo[ <i>a</i> ]pireno	***					A2 IARC-2A
Parafinas, fumos	2		2			
Trimetilbenzeno	25	25	1,25	20	100	
Emissões de diesel, partículas < 1µm	0,02 mg/m <sup>3</sup>					IARC- 2A
Diesel combustível/ querosene**	100 mg/m <sup>3</sup>		100 só quero- sene			A3 IARC- 2B
Gás liquefeito do petróleo	100	1800	1000	1.800		
Óleo mineral	5	10	5			

**FONTES** – ACGIH, 2001; BRASIL, 1997b

<sup>1</sup> Na Lista de Limites de Tolerância da NR15, não constam limites; porém, segundo a NR9- 9.3.5.1 -alínea "c" refere-se à utilização de valores da ACGIH ou aqueles que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos.

LOQ = limite de quantificação

\* = 15 minutos

\*\* = absorção pela pele

\*\*\* = exposição por qualquer via deve ser mantida em níveis os mais baixos possíveis

< \*\*\*\* = VRT = 1 ppm, exceto siderúrgicas = 2,5ppm

**ACGIH** - American Conference of Governmental Industrial Hygienists; **OSHA** - Occupational Safety and Health Administration; **NIOSH** - National Institute for Occupational Safety and Health; **EPA** - U.S. Environmental Protection Agency; **TLVs (Threshold Limit Values)** - Valores limites; **PELs (Permissible Exposure Limits)** - Limites de exposição permitida; **RELS (Recommended Exposure Limits)** - Limites de exposição recomendada; **MAKs (Maximum Concentration Values in**

*the Workplace*) - Valor máximo de concentração no ambiente de trabalho; **LTs** - Limites de Tolerância; **TWA** (*Time-Weighted Exposure Concentration*) - Concentração média ponderada pelo tempo para oito horas diárias ou dez horas diárias e quarenta horas por semana; **STEL** (*Short-Time Exposure Limit*) - Concentração média ponderada pelo tempo normalmente de quinze minutos, não pode ser ultrapassada em nenhum momento da jornada de trabalho; **Ceiling (C)** - Concentração que não pode ser excedida em nenhum momento da jornada de trabalho; A1 = carcinogênico para o homem, confirmado; A2 = suspeito de ser carcinogênico para o homem; A3 = carcinogênico para animais; IARC 1 = carcinogênico para o homem; IARC 2 = não classificado como carcinogênico para o homem; IARC 2A = provável carcinogênico para o homem; IARC 2B = possível carcinogênico para o homem; EPA D = não classificado como carcinogênico para o homem



**TABELA 27** – Biomarcadores da exposição a alguns hidrocarbonetos constituintes do petróleo

Substância química	Biomarcador	LBE	IBMP	Valor de referência	Notação
<b>Benzeno</b>	Ácido <i>trans,trans</i> -mucônico urinário	500 µg/g creatinina	ver TABELA 28	-	B
	Ácido fenilmercaptúrico urinário	25 µg/g creatinina	-	-	B
<b>Etilbenzeno</b>	Ácido mandélico urinário	1,5 mg/g creatinina	1,5 mg/g creatinina	-	Ne/ EE
	Etilbenzeno no ar exalado	-	-	-	Sq
<b>n-hexano</b>	2,5-hexanodiona urinária	5 mg/g creatinina	5 mg/g creatinina	-	Ne/EE
	<i>o</i> -Cresol urinário	0,5 mg/L	-	-	B
<b>Tolueno</b>	Ácido hipúrico urinário	1,6 g/g creatinina	2,5 g/g creatinina	Até 1,5 g/g creatinina	B, Ne/EE
	Tolueno no sangue	0,05 mg/L	-	-	-
<b>Xilenos</b>	Ácido metilipúrico urinário	1,5 g/g creatinina	1,5 g/g creatinina	-	EE

**FONTES** – ACGIH, 2001; BRASIL, 1997a

LBE = Limite Biológico de exposição; IBMP = Índice biológico de exposição; VR = valor de referência; B = basal (o biomarcador pode estar presente em amostras biológicas de pessoas não ocupacionalmente expostas em concentração que poderia afetar a interpretação do resultado. Tais concentrações basais estão incorporadas no LBE); Ne = não específico; Sq = semiquantitativo; EE = o indicador biológico é capaz de indicar a exposição ambiental acima do limite de tolerância, mas não possui, isoladamente, significado clínico ou toxicológico próprio, ou seja, não indica doença, nem está associado a um efeito distinto ou disfunção de qualquer sistema biológico

Com relação à contaminação e exposição ambiental a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) oferece como valor guia o nível de risco mínimo (NRM). O NRM é uma estimativa da exposição humana diária a substâncias perigosas, presentes no meio ambiente, sem o risco considerável de se observar efeitos adversos durante um determinado tempo de exposição. A ATSDR usa a relação dose de nenhum efeito adverso observado (DNEAO) sobre os fatores

de incerteza na dedução do NRM. Este é definido abaixo dos níveis capazes de promover efeito nocivo na população suscetível à interação com determinada substância, e é dependente do modelo matemático e do fator de incerteza utilizados, bem como dos objetivos das instituições que os adotam.

**TABELA 28** – Correlação das concentrações de *trans,trans*-mucônico urinário com benzeno no ar, obtidas a partir dos valores estabelecidos pelo DFG (1996), corrigidos para grama/grama de creatinina (admitida concentração média de 1,2 grama de creatinina por litro de urina)

Benzeno no Ar		Ac. <i>t,t</i> -mucônico (urina)	
(ppm)	(mg/m <sup>3</sup> )	(mg/L)	(mg/g de creatinina)
0,3	1	-	-
0,6	2	1,6	1,3
0,9	3	-	-
1	3,3	2	1,6
2	6,5	3	2,5
4	13	5	4,2
6	19,5	7	5,8

FONTE – BRASIL, 2001

Os NRMs são estabelecidos para diferentes tempo e condições de exposição: aguda (1-14 dias), intermediária (15-364 dias) e crônica (365 dias ou mais) e, para as vias de introdução oral e pulmonar. Geralmente baseados no efeito tóxico mais relevante para a população humana, efeitos irreversíveis – como dano renal e hepático irreversível, malformações congênitas ou carcinomas – não são utilizados para fundamentar essa extrapolação. A TABELA 29 apresenta os NRMs para diversos componentes do petróleo. Cumpre ressaltar que a exposição a concentrações acima do NRM não leva obrigatoriamente à observação do efeito adverso (ASTDR, 2000; CHOU, WILLIAMS-JOHNSON, 1998).

A TABELA 30 apresenta as doses de referência de alguns hidrocarbonetos do petróleo utilizadas para estimar o nível de risco mínimo.

TABELA 29 – Níveis de risco mínimo para alguns componentes das frações específicas do petróleo

Fração	Substância ou mistura	Via de introdução	NRM agudo			NRM intermediário			NRM crônico		
			ppm/mg/kg/dia	efeito	ppm	efeito	ppm	efeito	ppm	efeito	
Aromática	benzeno*	pulmonar	0,05	Imunológico/ linforreticular	0,004	neuroológico	-	-	-	-	
	tolueno	pulmonar oral	3 0,8 mg/kg/dia	neuroológico	-	-	1	neuroológico	-	-	
	etilbenzeno	pulmonar	-	neuroológico	0,02 mg/kg/dia 0,2	neuroológico sobre o desenvolvimento	-	-	-	-	
EC <sub>5</sub> -EC <sub>9</sub>	xileno, mistura	pulmonar	1	neuroológico	0,7	neuroológico	0,1	neuroológico	-	-	
EC <sub>5-9</sub> -EC <sub>16</sub>	<i>m</i> -xileno	oral	-	-	0,2 mg/kg/dia	renal	-	-	-	-	
	<i>p</i> -xileno	oral	-	-	0,6 mg/kg/dia	hepático	-	-	-	-	
	<i>o</i> -xileno	oral	1 mg/kg/dia	neuroológico	-	-	-	-	-	-	
	naftaleno	pulmonar	-	-	-	-	0,002	respiratório	-	-	
	acenafeno	oral	0,05 mg/kg/dia	neuroológico	0,02 mg/kg/dia 0,6 mg/kg/dia	hepático hepático	-	-	-	-	
EC <sub>&gt;16</sub> -EC <sub>21</sub>	fluoreno	oral	-	-	0,4 mg/kg/dia	hepático	-	-	-		
EC <sub>5-21</sub> -EC <sub>35</sub>	antraceno	oral	-	-	10 mg/kg/dia	hepático	-	-	-	-	
	fluoranteno	oral	-	-	0,4 mg/kg/dia	hepático	-	-	-	-	
Alifática											
EC <sub>5</sub> - EC <sub>8</sub>	<i>n</i> -hexano	pulmonar	-	-	-	-	0,6	neuroológico	-	-	
EC <sub>9-8</sub> - EC <sub>16</sub>	querosene	pulmonar	-	-	0,01 mg/m <sup>3</sup>	hepático	-	-	-	-	

FORTE – ATSDR, 1999

\* risco de carcinogênese por 1 ppm = 2,7 x 10<sup>2</sup>



**TABELA 30** – Doses de referência de alguns hidrocarbonetos componentes do petróleo

Equivalentes de carbono	Efeito tóxico	Dose de referência proposta (mg/kg/dia)	Concentração de referência proposta (mg/m <sup>3</sup> )
<b>Frações alifáticas</b>			
> 5-6 e > 6-8	Neutotoxicidade e nefrotoxicidade	5,0	18,4
> 8-10, > 10-12, > 12-16	Alterações hepáticas e hematológicas	0,1	1,0
> 16-35	Granuloma hepático	2,0	ND
<b>Frações Aromáticos</b>			
> 5-7 (benzeno)		0,002*	0,009
> 7-8 (tolueno)	Hepatotoxicidade e nefrotoxicidade	0,2	0,4
> 8-10, > 10-12, > 12-16	Diminuição do peso corpóreo	0,04	0,2
> 16-21, > 21-35	Nefrotoxicidade	0,03	ND

**FONTE** – VORHEES, 1999

\* valores em revisão

ND = não determinado

A contaminação ambiental pelo petróleo e derivados gera impactos sobre o ecossistema e a população. Para se determinar a necessidade de intervenção em locais contaminados foram gerados valores de intervenção para solo e sedimentos e para as águas profundas (TABELAS 31 e 32).

No Estado de São Paulo, o órgão ambiental – Companhia de Tecnologia de Saneamento ambiental - CETESB – considerando a questão da proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas, adotou valores orientadores denominados valores de referência de qualidade, valores de alerta e valores de intervenção. Visou, assim, não só a proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas, mas também o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação, subsidiando as decisões a serem tomadas quanto à necessidade ou eficiência da remediação (CASARINI, 1996).

Esses valores de referência de qualidade são estabelecidos com base em análises de amostras de solo e de águas subterrâneas. O valor de alerta indica a alteração da qualidade natural dos solos e será utilizado em caráter preventivo; quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento do solo e das águas subterrâneas, efetuando-se um diagnóstico de qualidade desses meios, identificando-se e controlando as possíveis fontes de poluição.

Os valores de intervenção, derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação do solo previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas, indicam a existência de contaminação do solo ou das águas subterrâneas. Quando excedido, a área será declarada contaminada, pois existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, devendo-se efetuar a investigação detalhada, incluindo modelagem de fluxo, transporte e avaliação de risco com objetivos de intervenção na área, executando-se medidas emergenciais de contenção da pluma, restrição de acesso a pessoas, restrição da utilização das águas locais e ações de remediação.

Os QUADROS 8 e 9 apresentam os valores orientadores, respectivamente, para solo e águas subterrâneas preconizados pelo estado de São Paulo e por outros países. Cumpre ressaltar que a agência americana, *Environmental Protection Agency* (EPA), desde 1993, utiliza valores genéricos para solos, chamados *Soil Screen Levels* (SSLs), derivados de modelos baseados na exposição humana, considerando as vias de introdução oral (ingestão de solo e de água subterrânea contaminada) e pulmonar (inalação de vapores ou partículas) sob um cenário de ocupação residencial do solo.

**TABELA 31** – Valores de intervenção para o solo, concentrações de risco para o ecossistema e para o homem com relação à contaminação do solo e de sedimentos

Substância	Valor de intervenção solo (mg/kg)	CSReco*		CSRh**		CSReco*		CSRh**	
		solo (mg/kg)	sedimento (mg/kg)	solo (mg/kg)	sedimento (mg/kg)	solo (mg/kg)	sedimento (mg/kg)	solo (mg/kg)	sedimento (mg/kg)
Benzeno	1	130	130	1,1	130	5,5			
Etilbenzeno	50	110	110	111	110	111			
Tolueno	130	47	47	37	79	191			
Xileno	25	17	17	156	17	127			
HAPs totais	40								
Naftaleno	-	1,7	1,7	870	17	120			
Antraceno	-	1,6	1,6	25.500	1,6	4.200			
Fenantreno	-	31	31	23.000	31	440			
Fluoranteno	-	260	260	30.300	260	100			
Benzo[a]antraceno	-	2,5	2,5	300	49	290			
Benzo[a]pireno	-	70	70	280	28	17			
Benzo[ghi]perileno	-	33	33	19.200	33	3.600			
Benzo[k]fluoranteno	-	38	38	3.200	38	560			
Óleo mineral	5.000			10		10			

**FONTE** – LITJZEN et al, 2001

\* CSReco = concentração do contaminante que representa sério risco para o ecossistema

\*\* CSRh = concentração do contaminante que representa sério risco para o homem

**TABELA 32** – Valores de intervenção para as águas profundas, concentrações de risco do contaminante para o ecossistema e para o homem, concentrações máximas na água potável

Substância	Valor de intervenção (µg/L)	CSReco* (µg/L)	CSRh** (µg/L)	Concentração máxima na água potável (µg/L)
Benzeno	30	3.000	251	110
Etilbenzeno	150	5.500	5.570	3.330
Tolueno	100	11.000	4.360	7.420
Xileno	70	1.100	10.100	4.990
HAP's totais	40			
Naftaleno	70	290	15.600	1.330
Antraceno	5	1,4	71	1.330
Fenantreno	5	30	850	1.330
Fluoranteno	1	30	201	1.660
Benzo[a]antraceno	0,5	1	12	166
Benzo[a]pireno	0,05	0,72	0,84	17
Benzo[ghi]perileno	0,05	0,18	0,19	999
Benzo[k]fluoranteno	0,05	0,36	0,48	166
Óleo mineral	600			

**Fonte** – LITIZEN et al, 2001

\* CSReco = concentração na água subterrânea que representa sério risco para o ecossistema

\*\* CSRh = concentração na água subterrânea que representa sério risco para o homem

**QUADRO 8** – Valores orientadores para alguns constituintes do petróleo presentes no solo adotados pelo Estado de São Paulo, Brasil e por alguns países

Substância (mg/kg)	Estado de São Paulo				Holanda		EUA SSIs (ingestão de solo)		Alemanha			Canadá			Inglaterra	França									
	VRQ	Valor de alerta	Valores de intervenção		Ind.	Res.	Ind.	Res.	Parque infantil	Res.	Parque	Ind.	Agric.	Res.	Ind.	Agric.	Res.	Ind.	A	B	C	D	E		
			Agric	Res.																				Ind.	
Benzeno	0,25	-	0,6	1,5	3,0	1	22	200	-	-	-	-	0,05	0,5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno*	0,25	-	3,0	4,0	1,40	130	16.000	4,1E+5	-	-	-	-	0,1	3	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xileno*	0,25	-	3,0	6,0	1,5	25	1,6 E+5	4,1 E+6	-	-	-	-	0,1	5	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naftaleno*	0,20	-	1,5	60	90	40	3.100	41.000	-	-	-	-	0,1	5	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**FONTE** – CETESB, 2001

(\* ) – com base no risco à criança - cenário Agrícola/APMax; (-) não estabelecido; Holanda - (1) : Multifuncionalidade; Agri. = agrícola; Res. = residência; Ind. = indústria; VRQ = valor de referência de qualidade; SSLs = soil screen levels



**QUADRO 9** – Valores orientadores para alguns constituintes do petróleo presentes em águas subterrâneas adotados pelo Estado de São Paulo, Brasil e por alguns países

Substância (mg/L)	EPA	CEE	Canadá	Alemanha	USA	Holanda
	(2)	(3)	(4)		Connecticut	(7)
Valor de intervenção (1)	Potabilidade	Quebec	Valor gatilho	(5)	(6)	.
<b>Benzeno</b>	5	-	5	1	1	30
<b>Tolueno</b>	170	40	100	-	1.400	1.000
<b>Xilenos</b>	300	20	60	-	10	70
<b>Naftaleno</b>	100	-	30	2	280	300

**FONTE** – CETESB, 2001

(1) São Paulo, com base na Portaria nº 36 de 1990, atualizado pela Portaria nº 1.469, de 29.12.2000, do Ministério da Saúde. Para substâncias não legisladas considerou-se o risco em cenário agrícola; (2) EPA-USA; (3) CEE - Comunidade Econômica Européia; (4) Canadá "Groundwater Severe Contamination Indicator"; (5) USA Connecticut - Critério com base no risco; (6) USA Connecticut - Proteção às águas subterrâneas; (7) Holanda: Multifuncionalidade; (-) não estabelecido



## 12 Avaliação de risco ambiental

### *Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*

A avaliação de risco ambiental representa uma das etapas mais importantes para o gerenciamento ambiental de áreas impactadas por petróleo e derivados, permitindo a definição de ações corretivas. O processo de gerenciamento ambiental baseado no risco é fundamentado na avaliação do risco potencial que compostos químicos, presentes numa determinada área impactada, possam causar à saúde humana e ao meio ambiente.

O conceito fundamental da avaliação de risco baseia-se na presença simultânea de um determinado contaminante, de vetores ou rotas de exposição e de receptores. Sem um destes componentes, não há caracterização de risco.

A metodologia de avaliação de risco ambiental descreve uma seqüência lógica de atividades e decisões a serem tomadas, da suspeita de contaminação na área à obtenção dos níveis máximos dos contaminantes preconizados pelos órgãos reguladores (metas legais), para encerramento das ações de remediação. Estas atividades são representadas através de etapas que consideram as características geológicas, geoquímicas e hidrogeológicas da região impactada. Dentro de um processo decisório, a metodologia de avaliação de riscos funciona como embasamento científico para tomada de decisões que priorizam as áreas a serem remediadas com base no risco que cada área representa à saúde pública e ao meio ambiente.

A avaliação de risco ambiental também pode ser utilizada para áreas não impactadas, mas que possuem potencial de contaminação. No caso, a

aplicação desta metodologia permite que sejam tomadas medidas preventivas para mitigação dos riscos e determinação das áreas mais críticas.

Tanto para as áreas impactadas, quanto para as não impactadas, a avaliação de risco ambiental possibilita a alocação de recursos financeiros para remediação da área ou mitigação do risco, de maneira ambientalmente mais adequada e eficiente. Estudos realizados nos EUA apontam reduções de 30% a 50% dos custos de avaliação e remediação em locais contaminados com o uso da metodologia americana de análise de risco (ASTM, 1995).

Países como a Holanda, Estados Unidos, Canadá e Alemanha já adotam padrões de remediação baseados no risco (CASARINI, 1996), sendo que na Holanda e nos Estados Unidos esta prática encontra-se mais consolidada. Nesses países, a análise de risco é usada na caracterização e avaliação da exposição, da seleção de fatores de exposição e de estudos toxicológicos dos compostos químicos de interesse, seguidos do uso de modelos matemáticos de transporte e degradação dos contaminantes. Essas ferramentas usadas em conjunto permitem a previsão das concentrações dos contaminantes, bem como o grau de remediação necessário para que os padrões de risco não sejam extrapolados e a saúde das populações envolvidas não seja ameaçada.

Os Programas regulatórios nos Estados Unidos têm estabelecido metas de gerenciamento ambiental (isto é, níveis de contaminantes no solo e na água subterrânea) para compostos químicos, baseados em:

- valor de fundo (*background*) ou concentração dos compostos em áreas não impactadas (ocorrem naturalmente),
- limite de detecção analítica,
- concentrações do contaminante que podem ser alcançadas, se forem utilizadas as tecnologias mais eficientes para a remediação da área impactada.

Nos Estados Unidos, a metodologia de análise de risco utilizada nos processos de gerenciamento ambiental é denominada RBCA (*risk based corrective actions* ou ações corretivas baseadas no risco). Trata-se de uma metodologia genérica de avaliação e remediação de locais contaminados especificamente para contaminações com hidrocarbonetos

(petróleo e derivados) desenvolvida pela ASTM - *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 1995).

No Brasil, não existem metodologias específicas de avaliação de risco de contaminação por derramamentos de derivados de petróleo. Diante da necessidade de avaliação de risco de um determinado local, geralmente, são utilizadas as metodologias americana ou holandesa.

A ausência de uma política federal de proteção e remediação, principalmente no caso de solos e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo, dificulta ainda mais a implementação de uma metodologia de avaliação de risco. São Paulo foi o primeiro estado da federação que estabeleceu uma lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas. A lista é composta de valores de referência de qualidade, valores de alerta com caráter preventivo e valores de intervenção (CETESB, 2001). No caso do estado de São Paulo, a urgência da intervenção de um local contaminado pode ser baseada em uma avaliação do fluxo e transporte de massa de poluentes, através de modelagem matemática, assim como uma avaliação de risco específica para as condições do local, levando-se em consideração a exposição humana (CETESB, 2001). A inexistência de padrões específicos que tenham relação com o real impacto ambiental ou a fixação de padrões globais extremamente rígidos dificultam a negociação entre as empresas e os órgãos reguladores. Neste contexto, um novo paradigma tem sido adotado por diversos órgãos ambientais, que têm incorporado metodologias de análise de risco na revisão dos padrões ambientais.

### **12.1 Identificação do problema**

As atividades dos diversos segmentos da indústria do petróleo, quais sejam, exploração, produção, refino, armazenamento e transporte de petróleo e derivados, envolvem grandes riscos, como evidenciam os históricos de acidentes ambientais.

O Brasil possui atividades de exploração e produção de óleo em bacias terrestres e marítimas e, devido à sua grande dimensão geográfica, os campos petrolíferos não são necessariamente próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás. Assim, tornou-se necessária a criação de imensa

rede de dutos de distribuição e transporte de petróleo e derivados, além da utilização de embarcações e caminhões.

O rompimento de tubovias, que podem transportar volumes de dezenas de metros cúbicos de petróleo por dia, acidentes com caminhões-tanque ou embarcações, e o vazamento em tanques de armazenamento em petroquímicas, terminais, distribuidoras e postos de combustíveis podem liberar no meio ambiente quantidades significativas de petróleo e de derivados, como a nafta, gasolina, querosene, GLP, óleo diesel e óleo combustível, com possíveis ocorrências de contaminação do solo, água e ar.

### **12.1.1 Contaminantes**

O petróleo e derivados, por serem constituídos de mais de duas centenas de compostos químicos, como mencionado no capítulo 3, podem, em caso de derramamento, resultar na liberação de grande variedade de substâncias para o meio ambiente. Estas têm comportamento definido em função das suas características físico-químicas e das características do ambiente onde foram liberadas. Sob a ótica ambiental, são considerados contaminantes de interesse aqueles que possuem uma periculosidade potencial à saúde humana e/ou ao meio ambiente.

É necessário o entendimento das características químicas, físicas e toxicológicas do óleo cru, produtos refinados do petróleo e resíduos das atividades de exploração e produção, para a utilização efetiva de uma avaliação de risco numa área impactada por esses compostos. Entretanto, a maioria das análises disponíveis dos referidos compostos, não dão o suporte para uma rigorosa avaliação de risco. Vários estudos recentes têm sido realizados para prover, de maneira mais efetiva, os dados necessários para a avaliação de risco (KERR et al., 1999b; MAGAW et al., 1999a,b; McMILLEN et al., 1999a,b; VORHEES et al., 1999).

A composição de 636 óleos crus coletados de diversos países foi comparada por TISSOT, WELTE (1978). Os dados deste estudo revelaram que as proporções de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos podem variar drasticamente, com a maioria dos óleos apresentando a composição básica de:

- 40 a 80% de saturados
- 15 a 40% de aromáticos
- 0 a 20% de resinas e asfaltenos

A presença dos 16 HAPs prioritários e de 18 metais pesados foi relatada em grande número de óleos crus (MAGAW et al., 1999a,b; KERR et al., 1999a,b).

A análise de sete HAPs carcinogênicos de 60 óleos crus revelou que as concentrações médias de seis deles são muito baixas, variando de 0,06 (indeno-1,2,3-cd-pireno) a 5,5 (benzoantraceno) mg/kg óleo. O naftaleno representou 85% dos HAPs totais detectados. No caso dos metais, a análise de 26 óleos crus apresentou uma concentração média menor que 1,5 mg/kg de óleo para todos os metais, exceto níquel, vanádio e zinco que apresentaram as concentrações de 20, 63 e 3 mg/kg de óleo, respectivamente.

As características físicas do óleo são fatores importantes para a avaliação de risco de áreas impactadas, visto que influenciam a movimentação e transporte da mistura de hidrocarbonetos no meio ambiente. Este movimento pode resultar na exposição de um receptor (homem ou outro ser vivo) ao contaminante químico.

As características físicas mais importantes que afetam a movimentação dos hidrocarbonetos no ambiente são:

- **solubilidade na água** - fator mais importante para o transporte de hidrocarbonetos na água subterrânea ou superficial;
- **volatilidade** - determina o movimento do hidrocarboneto no ar ou outros gases;
- **densidade do óleo** - devido à grande variedade na composição de diferentes petróleos, a densidade dos crus podem variar de 10 a 45°API (American Petroleum Institute);
- **viscosidade** - fluidos altamente viscosos não fluem facilmente sob as forças da gravidade e a viscosidade tende a diminuir com o aumento da temperatura;
- **pour point** - é a temperatura abaixo da qual o óleo não flui.

A movimentação do óleo no ambiente dependerá da interação de todos estes parâmetros. Por exemplo, um óleo cru com alto *pour point*

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

pode ser viscoso demais para percolar no solo num clima frio, mesmo que sua densidade possibilite este movimento.

O óleo cru é pouco solúvel em água, com sua solubilidade aumentando de acordo com o °API. Por exemplo, um óleo cru de °API de 11° apresentou uma solubilidade total na água de 3,5 mg/L a 25°C, enquanto que um óleo de °API de 28° apresentou solubilidade de 65 mg/L (WESTERN STATES PETROLEUM ASSOCIATION, 1993).

Quanto às características toxicológicas, todos os compostos químicos, incluindo aqueles presentes no óleo, produtos refinados e resíduos de exploração e produção, têm um potencial inerente de impacto à saúde humana ou a um receptor ambiental. A presença de risco, porém, depende de entrarem os receptores em contato com o contaminante e serem expostos a uma concentração suficiente para produzir efeitos adversos à saúde ou ao meio ambiente.

São ainda limitados os estudos experimentais da avaliação da toxicidade do óleo. Já estão disponíveis, no entanto, dados dos estudos realizados com os produtos refinados, tais como da gasolina, querosene de aviação e óleo mineral, bem como de diversos compostos individuais presentes nos resíduos de exploração e produção (GUSTAFSON et al., 1997).

Utilizam-se, portanto, os estudos de avaliação de toxicidade destes hidrocarbonetos indicadores ou das frações específicas. Os compostos indicadores são componentes individuais de uma mistura, selecionados para representar a mistura completa. Os compostos indicadores geralmente são usados para avaliar efeitos carcinogênicos à saúde, enquanto que as frações de hidrocarbonetos são usadas para detecção de efeitos não cancerígenos.

A toxicidade de um hidrocarboneto líquido depende em grande parte de sua composição e de suas características físicas. Por exemplo, misturas de hidrocarbonetos com concentrações elevadas de benzeno ou da fração aromática de C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> possuem um maior potencial para causar efeitos à saúde humana do que misturas de hidrocarbonetos contendo concentrações elevadas de frações alifáticas de alto peso molecular de C<sub>16</sub> a C<sub>25</sub>. Entretanto, o meio ambiente pode reduzir a toxicidade de um hidrocarboneto, através da remoção dos compostos por processos tais como adsorção ou biodegradação. É o que já foi constatado em vários



casos de campo, em que o benzeno foi eliminado da água subterrânea antes que entrasse em contacto com um receptor.

Os dados ecotoxicológicos são ainda mais escassos que os limitados dados de toxicidade de hidrocarbonetos à saúde humana.

O diagnóstico da distribuição e concentração da contaminação por petróleo e derivados, numa determinada área impactada, é acompanhado por análises químicas de HTP (hidrocarbonetos totais do petróleo), hidrocarbonetos aromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e compostos policíclicos aromáticos (HAPs). Atualmente, ainda que em fase embrionária, frações de hidrocarbonetos já foram usadas para avaliação de risco ambiental e à saúde humana.

A tomada de decisão sobre a remediação de uma área impactada não deve ser somente baseada em valores de HTP, pois podem superestimar o risco da contaminação e elevar os custos da remediação, sem que haja melhoria significativa da qualidade ambiental. Os HTPs representam toda a classe de compostos hidrocarbonetos de petróleo; a maior parte destes compostos, por serem pouco solúveis e pouco voláteis, não migra no meio ambiente. Dentre os HTPs têm-se compostos inertes, sem efeitos ambientais significativos. No entanto, os hidrocarbonetos monoaromáticos, que representam uma parcela muito pequena dos HTPs, são os compostos mais tóxicos, mais solúveis e que causam maiores impactos nas águas subterrâneas. Desta forma, a avaliação de risco deve ser realizada considerando-se as rotas de exposição dos contaminantes tóxicos individuais presentes no derramamento e das frações de hidrocarbonetos que determinam sua mobilidade e toxicidade.

Foi formado, em 1993, nos Estados Unidos, um grupo de trabalho denominado *Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group* (TPHCWG) para discutir sobre as diferenças de níveis de HTPs, utilizados pelos diferentes Estados, em áreas impactadas, devido ao derramamento de hidrocarbonetos presentes na gasolina, querosene e óleos lubrificantes. O grupo com mais de 50 participantes era liderado por um comitê, constituído de representantes da indústria, governo e universidades, e seu objetivo era estabelecer informações com embasamento científico, para estabelecer os níveis aceitáveis de HTPs no solo, de maneira a assegurar proteção ao ser humano e ao meio ambiente. Foi acrescentada

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

à metodologia da ASTM, baseada no risco, uma expansão que utiliza misturas de hidrocarbonetos e não apenas os compostos químicos separados (VORHEES et al., 1999). Desde que esta metodologia tornou-se mais conhecida, passou a ser aplicada em vários locais impactados por hidrocarbonetos nas instalações de óleo e gás de áreas de exploração e produção da indústria do petróleo, na indústria ferroviária e nas indústrias de distribuição de gasolina (NAKLES et al., 1996; USEPA, 1998; McMILLEN et al., 1999b).

Para os casos de derramamentos de combustíveis em presença de álcool, deve-se considerar a influência do etanol sobre os hidrocarbonetos do petróleo. A presença do etanol na gasolina pode aumentar a solubilidade dos compostos BTEX e retardar os processos de biodegradação. Neste caso, as avaliações de risco, baseadas em resultados de simulações com modelos de transporte e transformação, podem resultar em riscos e custos subestimados se o modelo empregado não considerar a influência do etanol.

### **12.1.2 Definição dos cenários**

Os derramamentos de petróleo ou seus derivados podem ocorrer em dois cenários básicos. O primeiro cenário é definido por acidentes em corpos hídricos superficiais como mar, estuários, rios ou lagos. Neste caso, geralmente é dada ênfase a metodologias e técnicas de ações de contingência emergenciais, devido à rápida velocidade de deslocamento dos contaminantes nos corpos hídricos.

O segundo cenário é definido por possíveis derramamentos de petróleo e derivados que venham a ocorrer no ambiente terrestre, podendo impactar o ar, o solo, as águas subterrâneas e superficiais. Ao contrário do que acontece no primeiro cenário, o deslocamento dos contaminantes no solo é relativamente lento, logicamente considerando as características químicas e físicas do óleo, resultando em metodologias emergenciais e de avaliação de riscos conceitualmente diferentes. No âmbito deste trabalho é dada ênfase à avaliação de riscos toxicológicos para solos e águas subterrâneas.

Toda a metodologia de avaliação de risco estabelece que um derramamento de hidrocarbonetos de petróleo seja definido por cenário

caracterizado em termos de uma fonte de contaminação, mecanismos de transporte e receptores (FIGURA 25). A fonte de contaminação representa o ponto de origem do derramamento. Geralmente, é o local onde são encontradas as mais altas concentrações dos contaminantes. Os mecanismos de transporte representam os mecanismos que resultam na transferência de massa dos contaminantes, através do solo, água ou ar, para o receptor. O receptor é um ponto que representa risco ecológico ou ambiental cuja denominação mais comum é ponto de exposição (poço de abastecimento de água, lago, mangue, rio, dentre outros).



**FIGURA 25** – Modelo conceitual de exposição

Baseado no esquema apresentado na FIGURA 25, as seguintes medidas caracterizam ações corretivas baseadas no risco:

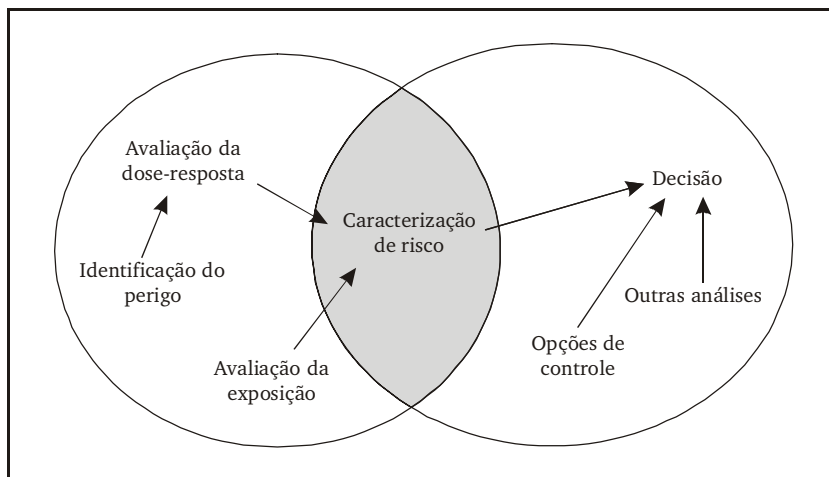
- a remoção ou tratamento da fonte de contaminação;
- a interrupção do transporte dos contaminantes ao receptor;
- o controle das atividades no ponto de exposição.

## **12.2 Conceitos básicos e definições**

Para melhor entendimento da metodologia de avaliação de risco é necessário que se estabeleçam alguns conceitos e definições fundamentais. Perigo é definido como uma ameaça às pessoas ou ao que elas valorizam (propriedades, meio ambiente, futuras gerações, dentre outros), e risco é a quantificação do perigo (CHECHILE, CARLISLE, 1991).

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

A metodologia de análise de risco ambiental envolve duas etapas, a avaliação de risco e o gerenciamento de risco. A avaliação de risco refere-se à avaliação técnica da natureza e magnitude do risco, enquanto o gerenciamento de risco é o processo de avaliação e seleção das ações apropriadas para o controle do perigo e atenuação de suas conseqüências. As duas etapas da análise de risco geralmente estão envolvidas em uma estrutura maior relacionada aos processos de tomada de decisão em âmbito legal. As diretrizes envolvidas na etapa de avaliação de risco têm o objetivo de subsidiar as decisões políticas tomadas no gerenciamento de risco. A FIGURA 26 mostra a interface entre avaliação e gerenciamento de risco.



**FIGURA 26** – Avaliação de gerenciamento de risco (ZENICK, GRIFFTH, 1996)

Os métodos de avaliação de risco variam de acordo com as disciplinas envolvidas e com a natureza do risco em questão, mas o que há de comum entre todos os métodos é o fato de se basearem em hipóteses e extrapolações. Experiências passadas podem ser extrapoladas para casos presentes ou futuros. Especialistas em fenômenos naturais extrapolam, através de simulações computacionais e de modelos físicos e matemáticos, as situações reais e os dados obtidos com animais para o homem.

Há incertezas associadas a todas as extrapolações; o grau de incerteza depende da qualidade dos dados levantados no diagnóstico da área impactada, do grau de conhecimento dos processos que interferem no contaminante e sua relação com o ecossistema onde se encontra e do julgamento dos especialistas responsáveis pela avaliação de risco.

Os dados levantados no diagnóstico da área impactada, a consideração dos estudos de geofísica, geoquímica e hidrogeologia do local, as metodologias das análises químicas e seus limites de detecção alimentam o sistema e são fundamentais para maior aproximação da realidade.

A avaliação de risco ambiental é baseada em quatro etapas:

- Identificação do perigo
- Avaliação da dose-resposta
- Avaliação da exposição
- Caracterização de risco

### **12.2.1 Identificação do perigo**

A primeira etapa da avaliação de risco é a identificação do perigo, que se caracteriza pela compilação e análise dos dados de diagnóstico da área impactada, identificação dos compostos químicos envolvidos e de interesse, levantamento dos dados de toxicidade dos compostos em questão e identificação dos meios envolvidos: solo, água subterrânea, água superficial e ar, nos quais os compostos podem ser encontrados. A análise desses dados permite determinar se os compostos estão relacionados a qualquer efeito adverso à saúde humana e que tipos de danos à saúde podem ser advindos naquelas condições de exposição. Esta etapa deve responder à pergunta: “Quais são os perigos potenciais nesta área impactada?”

Ou seja, o resultado da identificação do perigo é estabelecer, através do julgamento científico, se determinado toxicante pode, em determinadas condições de exposição, provocar um efeito deletério à saúde humana ou ao meio ambiente.

### **12.2.2 Avaliação da relação dose-resposta**

A avaliação da relação dose-resposta consiste no processo de caracterização da relação entre a dose administrada ou recebida de

determinada substância e a incidência de um dado efeito nocivo significativo numa população. Para a maioria dos efeitos tóxicos – neurológicos, comportamentais, imunológicos, carcinogênicos não genotóxicos, e outros, considera-se que exista uma dose ou concentração, abaixo da qual efeitos adversos não são observados. Para esses, um valor limite pode ser estabelecido. Para outros tipos de efeitos tóxicos – mutagênicos e carcinogênicos genotóxicos, assume-se a probabilidade de ocorrência de dano em qualquer nível de exposição, ou seja, não há limite de tolerância (WHO, 1999).

Se um limite pode ser estabelecido, isto equivale assumir que existe um nível de exposição abaixo do qual acredita-se não haver efeitos adversos. Baseando-se na Dose de Nenhum Efeito Adverso Observado (DNEAO) e em fatores de incerteza, este valor limite pode ser estimado. Assim, a DNEAO é crítica e obtida através da relação dose-resposta. Esta relação, na maioria das vezes, é derivada de estudos com animais de experimentação e em geral, disponível somente em doses elevadas.

A DNEAO obtida depende de:

- espécie, sexo, idade, linhagem;
- tamanho da população de estudo;
- sensibilidade do método utilizado para medir a resposta (efeito crítico);
- intervalo das doses pré-selecionadas – em geral, três doses. Se o intervalo for grande, o valor de DNEAO observado pode, em alguns casos, ser consideravelmente menor que o verdadeiro.

A extrapolação dos dados obtidos em animais para o homem, e das doses mais elevadas para baixas doses deve considerar as diferenças inter e intra-espécie, quanto à toxicocinética, toxicodinâmica e normalização da dose o que imputa à avaliação da relação dose-resposta maior incerteza do que aquela obtida na identificação do perigo. As concentrações ou doses de referência são obtidas dividindo-se a DNEAO por fatores de incerteza da ordem de 1 a 10.000. O valor do fator de incerteza a ser aplicado depende da natureza do efeito tóxico, da adequabilidade dos dados utilizados na obtenção da DNEAO, das variações interespecie e interindividual.

Em geral, é utilizado um fator de incerteza equivalente a 100, considerando um valor base de 10 para as diferenças interespecies e outros 10 para as variações inter-individuais na ausência de conhecimento específico sobre a toxicocinética e toxicodinâmica. Se dados relevantes sobre a cinética e mecanismos de ação estão disponíveis, esses fatores de incerteza podem ser subdivididos, reduzindo-se a extensão da incerteza através da incorporação dos dados obtidos para o composto de interesse onde eles existirem (RENWICK, 1993; WHO, 1999).

Ainda que para carcinógenos genotóxicos assumam-se a probabilidade de ocorrência de dano em qualquer nível de exposição, vários métodos têm sido adotados para caracterizar a dose-resposta em exposições a baixas doses. A exemplo das abordagens utilizadas para os efeitos não neoplásicos, os modelos utilizados tendem a incorporar mais e mais os dados científicos disponíveis, incluindo-se a mutagenicidade, os diferentes estágios do processo carcinogênico e o tempo de latência do tumor, toxicocinética e variações inter-individuais. Dada a complexidade do efeito crítico em questão várias proposições têm sido feitas, não se definindo até o momento o melhor modelo a ser adotado. Frequentemente, a formação do aduto de DNA é linear em doses muito baixas (POIRIER, BELAND, 1987) e, nesses casos, a extrapolação linear pode ser utilizada (WHO, 1999). É considerada, entretanto, muito conservadora, especialmente na ausência de informação sobre o mecanismo de ação tumorigênica (WHO, 1999).

Desta forma, os parâmetros usados no cálculo do risco são obtidos nesta etapa. Para os compostos carcinogênicos utiliza-se o fator de potência (*SF*) que representa o risco produzido pela exposição diária durante toda a vida sob exposição de 1 mg/kg/dia do composto. Para os compostos não carcinogênicos o parâmetro utilizado é dose referência (*RfD*). Os coeficientes *SF* e *RfD* são tabelado para diferentes contaminantes.

### **12.2.3 Avaliação da exposição**

A etapa de avaliação da exposição envolve a caracterização do grau de contato entre a população e o composto. Vários fatores devem ser determinados: as vias de contato, as características e tamanho da população, a dose de contato, a duração do contato e a antecipação de situações de exposição que podem vir a ocorrer no futuro como, por exemplo, o uso futuro

do solo. Historicamente, agências regulamentadoras americanas requeriam a consideração dos usos potenciais futuros do solo, incluindo o uso residencial, na avaliação de risco. Esta não era uma hipótese razoável para áreas de exploração e produção, pois o uso futuro em termos mais realistas era o de considerar fazendas, sítios, áreas para agricultura ou mesmo parques. Mais recentemente, as agências reguladoras têm focado na proteção do uso atual do solo e dado mais flexibilidade na seleção dos cenários futuros, resultando em valores de contaminantes no solo, também mais flexíveis.

Uma vez determinados os receptores expostos aos compostos químicos de interesse, o próximo passo é determinar *como* eles podem ser expostos. Este é um processo no qual os caminhos potenciais de exposição são identificados.

Na identificação dos caminhos de exposição, as fontes dos compostos químicos na área impactada são determinadas e os caminhos, pelos quais os contaminantes podem mover-se no ambiente e ser transportados até os receptores, devem ser considerados. Por exemplo: numa área impactada por óleo cru há um trabalhador que pode ser exposto por contato dérmico direto, com o solo impactado. Paralelamente, alguns dos componentes do óleo podem volatilizar e ser inalados pelo trabalhador, ou podem migrar no solo e atingir a água subterrânea e ser transportados a local distante da área até um poço de abastecimento de água que conseqüentemente será ingerida. O caminho de exposição é importante pois introduz fatores sítio-específicos na caracterização do risco da área.

Finalmente, a avaliação da potencial exposição aos receptores identificados implica a estimativa da dose diária média obtida pela equação:

$$ADD = C_{poe} \frac{CR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: *ADD* - dose diária média  
*C<sub>poe</sub>* - concentração no ponto de exposição  
*CR* - taxa de contato  
*EF* - frequência da exposição  
*ED* - duração da exposição  
*BW* - peso do corpo do indivíduo exposto  
*AT* - tempo de avaliação



#### 12.2.4 Caracterização de risco

A integração das outras três etapas, apresentadas anteriormente, determinará se a população em questão vai experimentar qualquer uma das várias formas de toxicidade do composto, estando sob as condições de exposição conhecidas ou projetadas através de cenários. Em outras palavras, o passo final da avaliação de risco combina os resultados da avaliação da exposição com a avaliação da toxicidade, de maneira a estimar os riscos potenciais da área impactada. O resultado é uma estimativa conservadora do risco, a qual geralmente superestima os riscos reais na área. Na realidade, o risco real pode muito menor do que o estimado e, em alguns casos, próximo de zero (ASTM, 1995).

A caracterização de risco consiste no cálculo do potencial de ocorrência dos efeitos adversos. No caso dos compostos tóxicos a caracterização de risco é feita através do índice de risco (*HI*), que é calculado por:

$$HI = \frac{ADD}{RfD} \quad (\text{Eq. 2})$$

Para valores de *HI* menores que 1 não há ocorrência de efeitos adversos.

Para os compostos carcinogênicos deve ser calculado o risco de carcinogênese (*RC*), conforme a seguinte equação:

$$RC = ADD.SF \quad (\text{Eq. 3})$$

O risco de carcinogênese geralmente é representado por números de magnitude  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-4}$  significando a ocorrência de um caso de câncer a cada um milhão de indivíduos expostos ao contaminante ou um em cada 10.000 indivíduos.

### 12.3 Caracterização da exposição e efeitos

Para definição das metas de remediação de um local, é necessário que se construa um cenário identificando a fonte de contaminação, a existência de mecanismos de transporte e a identificação dos receptores

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

potenciais. Desta forma, é possível determinar as rotas preferenciais de migração dos contaminantes, se a exposição é crônica ou aguda, e se existe a possibilidade de contato direto ou indireto dos poluentes com seres humanos. A FIGURA 27 apresenta as principais vias de exposição relacionadas ao ar, água subterrânea e solo.

Tendo como origem a fonte de contaminação, os poluentes podem ser liberados para o ar através de volatilização, e para a água subterrânea por gravidade e/ou lixiviação. Em derramamentos no solo superficial, também é possível que ocorra escoamento dos contaminantes em direção a cursos de água, em função da permeabilidade e da declividade do terreno. No caso de volatilização, os contaminantes têm como mecanismo de transporte o ar atmosférico, podendo ocasionar a inalação ou ingestão de particulados contendo poluentes por indivíduos presentes na área de influência da contaminação. Quando os contaminantes atingem a água subterrânea são transportados seguindo o seu fluxo. Neste caso, o contato com um indivíduo poderá ser realizado por via dérmica ou pela ingestão da água, mesmo que a fonte de contaminação esteja afastada. O padrão de exposição relativo ao solo é o único que propicia contato direto com a contaminação mediante ingestão do solo ou contato dérmico. Neste caso, não existem mecanismos de transporte associados.

#### **12.4 Uso de modelos matemáticos na avaliação de risco**

Os modelos matemáticos que simulam o comportamento dos contaminantes no meio ambiente são ferramentas essenciais para a avaliação de risco ambiental. Estes modelos incorporam rotinas computacionais de transporte e transformação dos contaminantes, produzindo resultados em função da quantidade e qualidade dos dados de entrada, obtidos através de um histórico de diagnóstico geofísico, geoquímico e hidrogeológico, além de monitoramentos da área impactada.

Com os resultados das simulações, pode-se prever até onde os contaminantes irão deslocar-se. Com as informações geradas pelo modelo e a determinação dos pontos de exposição da área impactada é possível estimar-se o risco associado ao derramamento. Além disso, os modelos matemáticos permitem a simulação de derramamentos em áreas não impactadas, tornando possível a elaboração de planos emergenciais antes mesmo da ocorrência do derramamento.

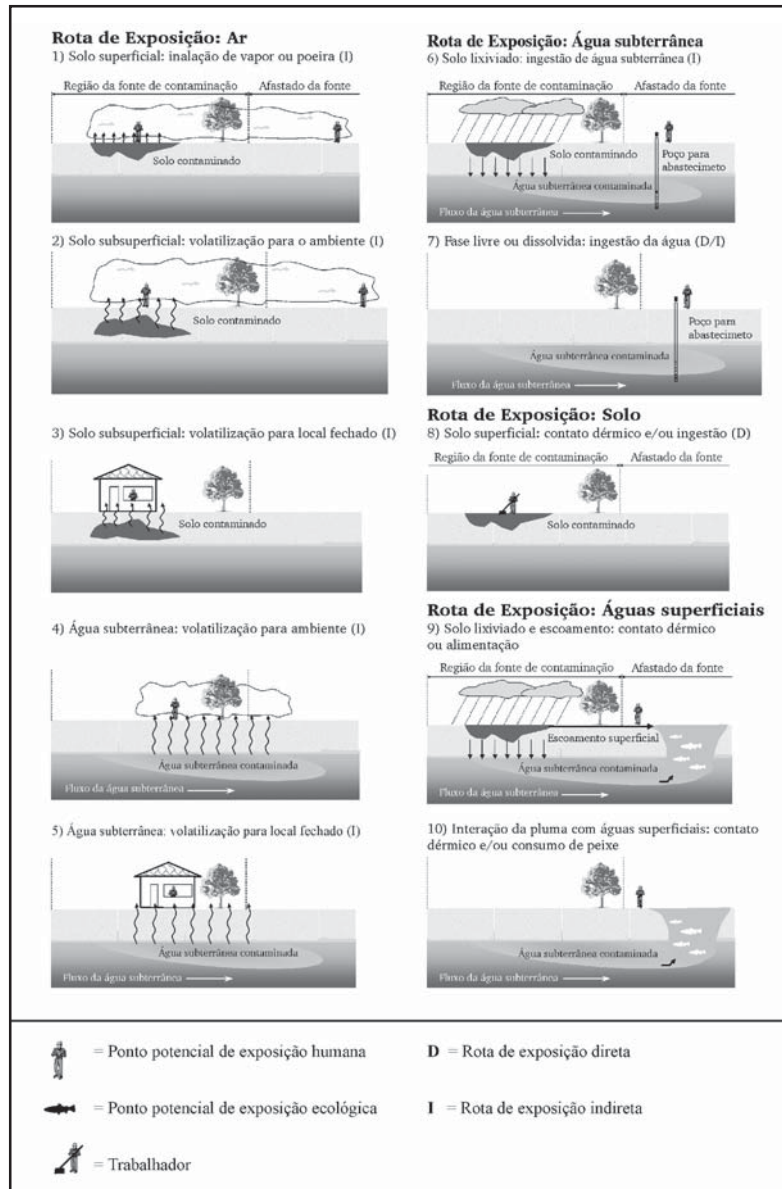


FIGURA 27 – Rotas de exposição típicas em um derramamento sobre o solo (ASTM, 1995)

A escolha do tipo de modelo a ser empregado na avaliação de risco é função do cenário encontrado no local do derramamento de petróleo. Na TABELA 33 são apresentados os modelos usualmente empregados na simulação do comportamento dos contaminantes no meio ambiente em função de diferentes rotas de percurso. No caso de derramamentos no sistema solo-água subterrânea, podem ser encontrados dois cenários básicos: um, em que o ponto de exposição está sobre a fonte de contaminação, e outro, em que o ponto de exposição está afastado. A diferença fundamental entre os dois cenários é a presença de um mecanismo de transporte dos contaminantes, que está presente no segundo cenário. Portanto, para o caso do primeiro cenário, a avaliação de risco é efetuada através de modelos em equilíbrio e, no segundo, são utilizados modelos que incorporam o transporte dos contaminantes até o ponto de exposição crítico. A FIGURA 27 ilustra os dois cenários em questão: o primeiro é representado pelos itens 1, 2, 3 e 8; o segundo, pelos itens 4, 5, 6, 7, 9 e 10.

Nos casos em que a avaliação de risco é efetuada considerando o ponto de exposição sobre a fonte de contaminação, o risco encontrado provavelmente indicará a necessidade de remediação imediata. No entanto, quando os pontos de exposição estão afastados da fonte, é pertinente o uso de modelos de transporte para a determinação da extensão máxima da pluma em função do tempo. Se os resultados apresentados pelo modelo indicarem que a pluma de contaminantes não atingirá os pontos de exposição pré-definidos, não se justificam medidas ativas de remediação. O uso de modelos matemáticos na avaliação de risco permite maior flexibilidade no julgamento da necessidade de remediação e na escolha de alternativas de mitigação do risco, com relação custo/benefício mais elevado. No entanto, é importante conhecer os cenários que se deseja simular e quais os modelos matemáticos que representam adequadamente a situação a ser avaliada. Por exemplo, o modelo *C-soil*, empregado pela CETESB na determinação dos valores orientadores para o Estado de São Paulo, é um modelo que considera somente o cenário em que o ponto de exposição se encontra na fonte. Desta forma, com o *C-soil* não é possível realizar-se uma análise de risco com o ponto de exposição afastado da fonte.

Dependendo do tipo de derramamento, a interação entre diferentes contaminantes em uma mesma área impactada pode influenciar os mecanismos de transporte e transformação, levando a valores de risco subestimados. A

Petrobrás desenvolveu, em parceria com a Universidade Federal de Santa Catarina, um modelo matemático para avaliação de risco. O modelo, denominado SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco – simula o comportamento dos contaminantes no aquífero considerando, também, casos de contaminação de gasolina com etanol e a influência do etanol sobre a solubilidade e a degradação dos hidrocarbonetos do petróleo. Desta forma, o SCBR torna-se uma ferramenta muito útil na avaliação de riscos de áreas impactadas por derramamentos de gasolina comercial brasileira e, também, de outras fontes de derramamentos de petróleo e seus derivados.

**TABELA 33** – Modelos usualmente empregados na predição do comportamento dos contaminantes no meio ambiente

<b>Rota solo-ar</b>	<b>Rota solo-água Modelos de equilíbrio</b>	<b>Água subterrânea Modelos de transporte</b>		
Jury - infinite/finite source	Leach	Help	Disperse	Bioscreen
Farmer	Sam	Vleach	Solute	Modflow
Thibodeaux-Hwang	Vadsat	Sutra	AT123D	Bioplume
Box	Jury-unsaturated	Mofat	Domenico	MT3D
Scren3	Sesoil	VS2DT	Fate5	
Isct3	C-Soil		Mltimed	

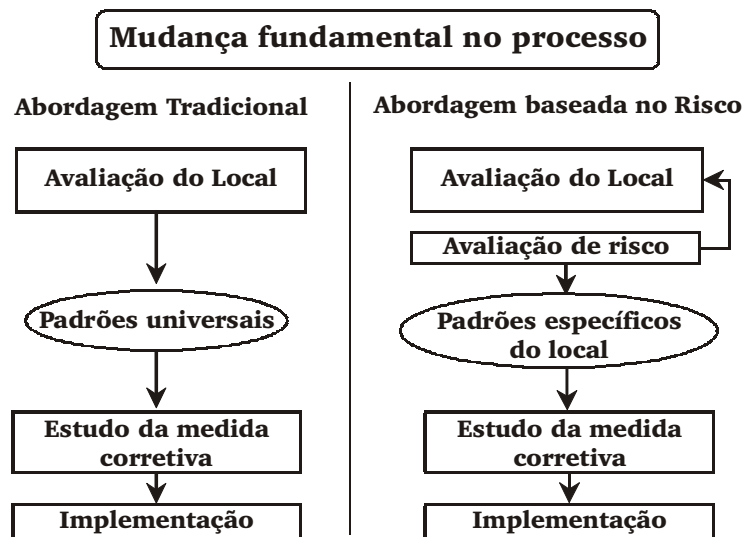
**FONTE** – USEPA, 1999a

## 12.5 Gerenciamento de risco

A abordagem tradicional do gerenciamento de áreas impactadas estabelecia condições bastante conservadoras. As agências reguladoras ambientais determinavam que em qualquer caso de derramamento toda a massa de contaminantes fosse removida, independentemente do risco associado.

Uma das mais importantes mudanças das agências ambientais nos anos 80, nos Estados Unidos, foi a aceitação do papel de uma avaliação de risco como subsídio para uma tomada de decisões para o gerenciamento ambiental. Nas primeiras legislações ambientais, tais como *Clean Air Act* e *Clean Water Act*, o conceito de risco era raramente mencionado.

Atualmente é **necessário** discutir a política ambiental em termos de risco: para uma determinada exposição qual é o risco de câncer, de defeitos congênitos e o risco aceitável. Os problemas com alocação de recursos, como o tempo, profissionais qualificados, recursos financeiros e regulamentações muito conservadoras, motivaram a mudança de paradigma da remediação de locais impactados para metodologias de avaliação de risco. A FIGURA 28 apresenta um esquema das principais características das abordagens tradicional e baseada no risco.



**FIGURA 28** – Gerenciamento de áreas impactadas: abordagens tradicional e baseada no risco

A avaliação de risco é um processo de tomada de decisão que direciona os recursos para os locais contaminados de mais alto risco, assegurando que a opção de remediação seja ambientalmente segura e viável economicamente, atendendo aos graus de exposição e à redução de risco negociados com o órgão regulador.

A adoção da avaliação de risco para a tomada de decisão sobre as áreas impactadas permite:

- efetividade da remediação na proteção da saúde humana e ambiente;
- confiabilidade da remediação para atender aos padrões definidos;
- aceitação da ação de remediação pela comunidade afetada;
- viabilidade técnica da ação de remediação;
- custos de implementação adequados aos riscos.

Os resultados obtidos na avaliação de risco podem ser usados para definir medidas de gerenciamento de risco, apropriadas para o controle do perigo e atenuação de suas conseqüências. Desta forma, é possível adotar metodologias de remediação que impeçam que as condições de exposição, antecipadas pela avaliação de risco, sejam alcançadas. Em muitos casos, a avaliação de risco deve ser empregada antes mesmo do derramamento ocorrer, permitindo a construção de mapas de sensibilidade para áreas expostas aos riscos. Os mapas de sensibilidade podem definir as estratégias mais adequadas para o gerenciamento ambiental e a prevenção de acidentes.

### **12.5.1 Plano de contingência**

A necessidade de uma resposta efetiva aos impactos ambientais causados pelos derramamentos de petróleo impõe a adoção de planos ambientais de contingência. Um plano de contingência deve ter os seguintes objetivos:

- definir as responsabilidades na esfera federal, estadual e municipal;
- avaliar os custos e os recursos disponíveis para a resposta ao impacto;
- especificar uma estrutura de comando para monitorar a resposta ao derramamento;
- determinar a necessidade de um planejamento emergencial, bem como as respostas prioritárias, as fases e os procedimentos;
- estabelecer e fornecer os procedimentos de resposta à contaminação.

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

No Brasil, os planos de contingência, adotados pelas indústrias potencialmente poluidoras, são condicionados a uma política interna de gestão ambiental. Na maioria dos casos, as indústrias estão preparadas para atuar em situações emergenciais nas ocorrências de derramamentos de petróleo e derivados. Um exemplo é a Petrobras, que dispõe de nove Centros de Defesa Ambiental (CDA) estrategicamente espalhados pelo Brasil, formando o maior complexo de segurança ambiental da América Latina.

Na recuperação de áreas impactadas, que não se incluem nos casos emergenciais, são empregadas diretrizes definidas em Protocolos de Remediação. Os protocolos definem conjuntos de procedimentos que orientam a avaliação e caracterização dos locais contaminados, procedimentos de amostragem e coleta de dados, avaliação de riscos e os processos de remediação.

### **12.5.2 Comunicação de risco**

O gerenciamento de risco é fundamentalmente uma questão de valores. De acordo com muitos pesquisadores, a causa fundamental das divergências sobre os riscos ambientais decorre da diferença de percepção entre os especialistas – analistas de risco – e o público (FISCHOFF et al., 1993; MORGAN, 1993; OLECKNO, 1993; SOKOLOWSKA, TYSZKA, 1995).

Estudos realizados demonstraram que as pessoas, quando solicitadas para classificar as várias atividades e tecnologias em termos de risco, produziram listas cujas ordens não correspondiam exatamente à realidade. Como resultado, alguns analistas de risco concluíram que os conhecimentos da população eram inadequados e que suas opiniões não eram relevantes. Entretanto, quando solicitados para relacionar o perigo, em termos do número de mortes ou danos causados/ano, faziam-no muito bem.

Segundo NARDOCCI (1999), as pesquisas sobre como as pessoas julgam risco demonstraram que os eventos relatados como de maior probabilidade são os mais recentes em suas mentes. Os riscos associados a maiores benefícios são os mais aceitos pela população e os eventos catastróficos e incontroláveis, aqueles que devem ser priorizados com relação à adoção de medidas para sua redução.



A população relaciona os riscos baseando-se no conhecimento do processo em questão, em quão equitativa é a distribuição do perigo, na facilidade em controlar a exposição e se o risco é assumido voluntariamente. Utiliza a intuição, os sentidos e as emoções. E por isso, muitas vezes, ocorrem diferenças na percepção de risco (NEIL et al., 1994).

Uma vez que o risco tenha sido identificado e analisado, a compreensão da percepção e da validação psicossocial da população é crítica. Como a população vê e avalia os riscos, em particular, determina qual das muitas alterações deve ser realizada. As decisões a serem tomadas no gerenciamento de risco estão, portanto, intrinsecamente relacionadas à percepção dos envolvidos, a população (MORGAN, 1993).

Vários autores recomendam a construção de modelos mentais (*mental models*) para avaliar a percepção de risco, por auxiliarem o raciocínio da população e elucidarem os riscos e perigos decorrentes do emprego de diferentes tecnologias. Em essência, esses modelos são ferramentas cognitivas que permitem racionalizar e ordenar o que seria incompreensível e desordenado, determinando, por exemplo, quais são os fatores específicos que podem levar a população a acreditar que aquela exposição a um dado toxicante determine uma intoxicação aguda ou um dano sério e desconhecido à sua saúde (FISCHCOFF et al., 1993; MacGREGOR, 1996).

Assim, os sintomas causados por alguma doença, como uma gripe, podem ser incorretamente atribuídos à exposição química. Ou os indivíduos experimentam uma série de alterações somáticas e as associam à exposição, simplesmente porque esperam que isso ocorra, evidenciando que os processos psicológicos desempenham um papel importante na percepção do risco. Além desses fatores, o estresse e os sentidos – olfato e visão – também estão envolvidos na percepção dos efeitos adversos decorrentes da exposição a agentes químicos (FISCHCOFF et al., 1993; MacGREGOR, 1996)

Os meios de comunicação têm um papel importante na percepção e comunicação do risco. Reportagens científicas aumentam o conhecimento da população sobre determinado assunto e, por isso, devem ser criteriosas e não sensacionalistas. Não obstante, o nível de incerteza presente na ciência

*Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares*

pode ser desconfortante e causar confusão na população. E quando o público julga que a comunidade científica não compreende um risco, a sua tendência é desconsiderar a opinião científica, aumentando a sua confiança em seus modelos mentais intuitivos. (MacGREGOR, 1996; NEIL et al., 1994). Não há diferença na preocupação quanto aos riscos ambientais em populações de países ricos e pobres. O contexto econômico, entretanto, favorece a maior tolerância aos riscos nos países menos abastados (SOKOLOWSKA, TYSZKA, 1995).

A educação da população é fundamental no gerenciamento do risco. É necessário, entretanto, informar adequadamente essa população. A essência de uma boa comunicação de risco exige apreender aquilo em que a população já acredita, trabalhar a comunicação a partir deste conhecimento e das decisões que a população tem de enfrentar e, então, submeter a mensagem resultante à cuidadosa avaliação (FISCHOFF et al., 1993; MORGAN, 1993; OLECKNO, 1993).

O risco inerente à área afetada por derramamentos de petróleo e derivados deve ser comunicado às autoridades governamentais, à comunidade local potencialmente exposta, ao órgão ambiental e à sociedade científica. Estas entidades devem ter participação na tomada de decisões sobre a necessidade da adoção de estratégias mitigadoras, incluindo o estabelecimento de níveis de remediação, recursos e prazos necessários. A empresa deve apresentar as características dos contaminantes, os efeitos sobre a saúde, as principais rotas de contaminação, a população e o meio ambiente como pontos de exposição, os riscos associados, a necessidade ou não de remediação, as principais alternativas de remediação, a interação entre risco, tempo e custos.

Alguns estudos têm mostrado que quanto antes ocorre o envolvimento da comunidade local, maior será a credibilidade sobre a técnica de remediação adotada. Desta forma, há uma diminuição no número de disputas judiciais e menores serão os custos globais de gerenciamento da área impactada.

### **12.5.3 Remediação**

Diversas alternativas de remediação foram desenvolvidas para mitigar e prevenir ameaças à saúde pública e ao meio ambiente. As

ações de remediação de áreas contaminadas com petróleo e derivados foram formuladas para:

- prevenir a exposição humana através da ingestão, inalação e contato dérmico com solo contaminado;
- prevenir a exposição ecológica através da biocumulação decorrente da absorção, contato e inalação de solo contaminado;
- prevenir a percolação e lixiviação dos contaminantes atingindo as águas subterrâneas;
- remover a fase líquida não-aquosa leve dos aquíferos, fonte contínua de contaminação desses aquíferos.

A escolha da tecnologia de remediação a ser empregada depende da natureza do derramamento e das características do local, tais como: localização da área contaminada em relação à população do entorno, presença de componentes livres, proximidade de mananciais municipais, migração potencial dos vapores, hidrogeologia da área e uso de água subterrânea, uso e localização de poços potencialmente afetados pelo derramamento e futura utilização da área. As principais tecnologias de remediação preconizadas estão apresentadas na TABELA 34 (USEPA, 1995; USEPA, 2001).

**TABELA 34** – Principais tecnologias recomendadas no derramamento de combustíveis, hidrocarbonetos voláteis e outros constituintes do petróleo

Contaminante	Exemplos de remediações	
	Solos, sedimentos e lodos	Água subterrânea, água superficial e lixiviados
Combustíveis e hidrocarbonetos voláteis (gasolina, diesel, óleo de motor, BTEX, acetona, constituintes do petróleo e HAPs)	Biopilha, bioventilação, extração de vapor do solo, atenuação natural, incineração, dessorção térmica, biorremediação <i>in situ</i> , <i>landfarming</i> , <i>air sparging</i>	<i>Air stripping</i> , biorremediação, extração multifásica, fitorremediação e oxidação UV

A natureza e extensão do transporte destes contaminantes, como mencionado no item 5.1, são resultado das interações entre as suas propriedades físico-químicas (densidade, pressão de vapor, viscosidade e

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

hidrofobicidade) e as características do meio ambiente subsuperficial (geologia, mineralogia do aquífero e hidrogeologia da água subterrânea). Os contaminantes presentes na zona insaturada podem se encontrar como vapor entre os poros deste local; adsorvidos a sólidos subsuperficiais; dissolvidos na água ou como fase líquida não aquosa. Vários contaminantes são menos densos que a água e podem flutuar sobre a bacia hidrogeológica. A FIGURA 29 ilustra as vias de transporte nos derramamentos.

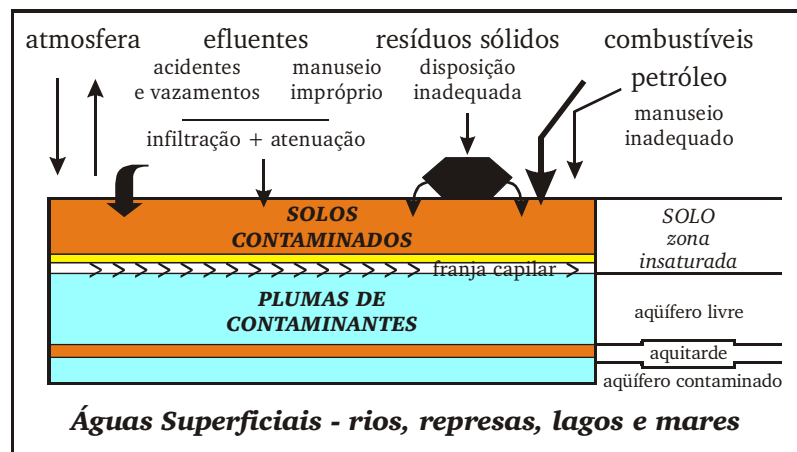


FIGURA 29 – Vias de transporte e acumulação de contaminantes em solo e águas

FONTE – CETESB, 2001, modificado

Após o derramamento, a fração líquida não aquosa leve migra verticalmente na subsuperfície até que a saturação residual extraia o líquido ou até que a franja capilar acima da bacia d'água seja atingida. O espalhamento de parte do líquido ocorre até que a pressão do líquido infiltrante se desenvolva suficientemente para penetrar na bacia d'água. A pressão do líquido infiltrante empurra o derramado para baixo da superfície da bacia d'água. Os líquidos menos densos que a água espalham-se lateralmente e flutuam sobre a superfície da plataforma d'água (USEPA, 2001).

Conforme a pluma de constituintes dissolvidos desloca-se para fora da fase líquida flutuante, as interações com as partículas do solo vão

ocorrendo e modificando a concentração dos contaminantes dissolvidos. Os compostos com maior afinidade pelo material do aquífero movimentam-se, com velocidades menores do que a água subterrânea, e são encontrados mais próximo da fonte; compostos com menor afinidade pelos constituintes do solo movimentam-se mais rapidamente e são encontrados no final da pluma (USEPA, 2001).

Os constituintes da fração não aquosa leve volatilizam-se rapidamente, ocupando os poros. Os compostos com densidade de vapor maior que o ar podem apresentar o fluxo da pluma de vapor direcionado pela densidade. A pluma dos vapores pode movimentar-se para fora da saturação residual na zona insaturada por difusão, como ocorre para o tolueno, etilbenzeno, xileno e naftaleno – menos densos que a água e dificilmente se movimentando segundo a sua densidade. A saturação residual é a fração do contaminante líquido que permanece nos poros, como resultado da atração capilar, após a movimentação da fração líquida não aquosa ter ocorrido no solo (USEPA, 2001).

A volatilização dos contaminantes presentes na água subterrânea também pode ocorrer, gerando a pluma dos vapores com elevada pressão de vapor e solubilidade. A dissolução dos contaminantes da saturação residual ou do líquido derramado na água pode ocorrer tanto na zona saturada como insaturada. Devido à baixa solubilidade de alguns constituintes do petróleo, a dissolução do contaminante da fração líquida não aquosa, em condições típicas de fluxo do aquífero, é limitada pela transferência de massa, requerendo décadas para a dissolução e produção de um fluxo d'água com concentrações massivas dos contaminantes (USEPA, 2001).

Os valores de orientação devem ser utilizados na definição da remediação como intervenção. A função destes valores numéricos é prover uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas e à tomada de decisão sobre as ações emergenciais, com vistas à proteção da saúde humana. A maioria das legislações preconiza que essa remediação deve ser encerrada quando um determinado valor de concentração de poluente é atingido. Este pode ser menor ou igual ao valor de alerta, dependendo do cenário em que a área contaminada se insere (CETESB, 2001).

### 12.5.3.1 Extração dos contaminantes voláteis presentes no solo

É uma tecnologia de remediação in situ que reduz a concentração dos constituintes voláteis do petróleo adsorvidos ao solo na zona insaturada. Nesta tecnologia, aplica-se vácuo ao solo criando um gradiente de pressão negativa que causa a movimentação dos vapores em direção do poço de extração (FIGURA 30). Os vapores extraídos são, então, tratados, se necessário, e liberados para a atmosfera (FREEMAM, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001). A tecnologia é mais eficaz quando aplicada às frações mais leves do petróleo como gasolina. Diesel e querosene, menos voláteis que a gasolina, não são prontamente tratados por esta tecnologia, mas são suscetíveis à bioventilação (FREEMAM, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

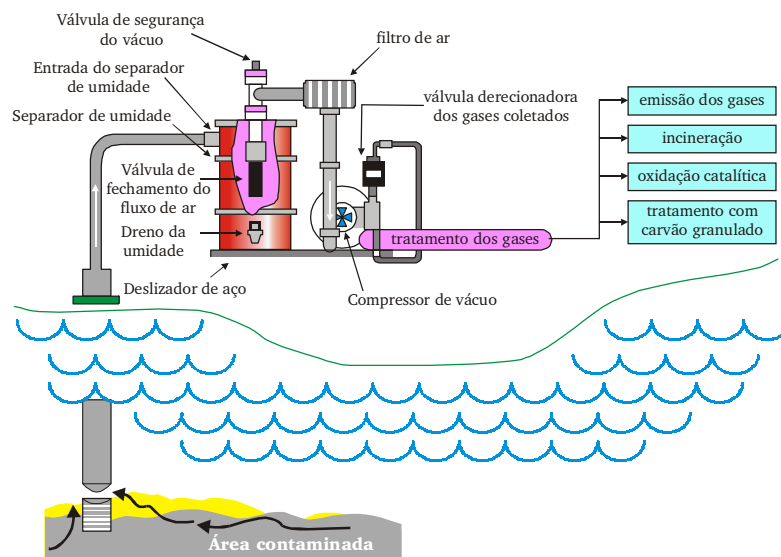


FIGURA 30 – Representação esquemática da tecnologia de extração de contaminantes voláteis presentes no solo

A área e profundidade da contaminação, a concentração dos contaminantes, a profundidade da bacia d'água, tipo e propriedades do solo (estrutura, textura, permeabilidade e umidade) devem ser conhecidos previamente à aplicação da tecnologia. O custo da tecnologia encontra-se entre US\$ 10 a 50/m<sup>3</sup> de solo (USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

### 12.5.3.2 Bioventilação

Esta tecnologia *in situ* utiliza os microrganismos nativos para biodegradar os constituintes orgânicos adsorvidos ao solo na zona insaturada. A atividade das bactérias nativas é incrementada pela introdução de ar ou oxigênio na zona insaturada, através de poços de injeção e extração. Se necessário, podem ser adicionados nutrientes (FIGURA 31).

Quando os poços de extração são utilizados, o processo é similar à extração a vácuo. Entretanto, enquanto a extração a vácuo remove os constituintes por volatilização, os sistemas de bioventilação promovem a biodegradação dos constituintes e minimizam a volatilização (FREEMAN, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

Todos os compostos biodegradáveis aerobicamente podem ser tratados por bioventilação. Em particular, a bioventilação provou ser efetiva na remediação de produtos do petróleo, incluindo gasolina, fluidos de aviação, querosene e diesel. É utilizada em locais contaminados por produtos de peso molecular intermediário, porque os produtos leves tendem a volatilizar-se rapidamente. As vantagens e desvantagens da bioventilação estão resumidas no QUADRO 10.

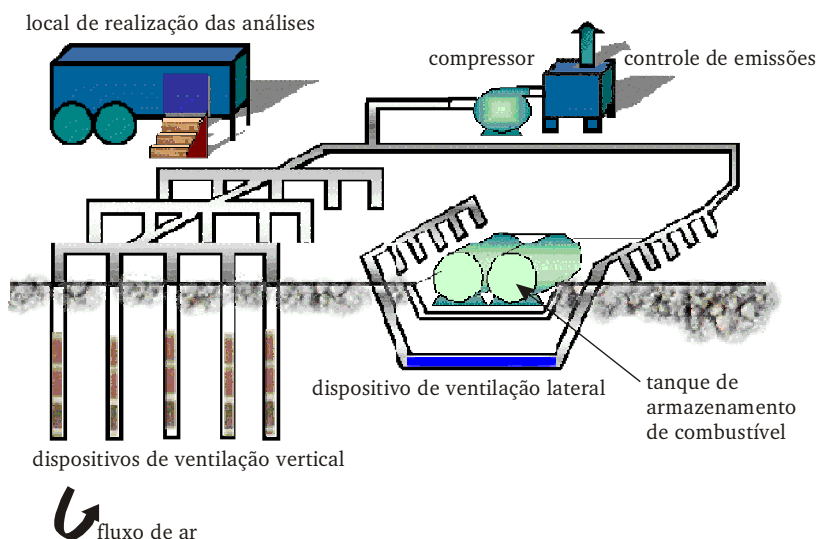


FIGURA 31 - Representação esquemática da tecnologia de bioventilação

#### QUADRO 10 – Vantagens e desvantagens da bioventilação

Vantagens	Desvantagens
- Equipamento disponível, de fácil instalação	- Concentrações elevadas dos constituintes podem ser tóxicas para os microrganismos
- Pouca intervenção no local contaminado	- Não aplicável em solo de baixa permeabilidade ou alto teor de argila
- Tempo de tratamento curto, de seis meses a dois anos	- Pode exigir tratamento oneroso antes da descarga dos vapores para a atmosfera
- Pode ser associada a outras tecnologias	- Exige autorização para a injeção de nutrientes
- Custo competitivo: US\$ 10 a 70/m <sup>3</sup> de solo contaminado	
- Pode ser utilizada sob prédios e outras estruturas que não podem ser escavadas	- Nem sempre reduz a concentração dos contaminantes a valores baixos

FONTES – USEPA, 1995b; USEPA, 2001

A FIGURA 32 apresenta a interferência da permeabilidade e da característica do produto na eficiência da tecnologia. A granulação e umidade do solo influenciam grandemente a sua permeabilidade aos gases. Outras características do solo (pH, concentração dos nutrientes básicos e temperatura) apresentam um impacto sobre a atividade microbiana e, portanto, sobre a eficiência da bioventilação (USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

#### 12.5.3.3 Biopilhas

As biopilhas, também conhecidas como biocélulas, são utilizadas na redução dos constituintes do petróleo em solos escavados através da biodegradação. Esta tecnologia envolve o empilhamento de camadas de solo e a estimulação da atividade microbiana do solo pela aeração e/ou adição de minerais, nutrientes e umidade (FIGURA 33) (FREEMAN, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

São semelhantes ao *landfarming*, já que ocorrem *ex situ*, utilizam oxigênio e estimulam o crescimento e a atividade de bactérias aeróbicas. Diferem, porém, pela forma como a aeração é realizada; no



*landfarming* é efetuada através de arado e nas biopilhas, através de tubulações colocadas nas pilhas. Assim como o *landfarming*, tem demonstrado eficácia na redução das concentrações de quase todos os constituintes do petróleo; os constituintes mais pesados requerem um tempo maior de tratamento (FREEMAM, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

Para utilização desta tecnologia são necessárias a caracterização da área contaminada e do solo, a determinação da concentração dos contaminantes e a realização de estudos laboratoriais e de campo para comprovação da eficácia da remediação. O QUADRO 11 ilustra as vantagens e desvantagens desta tecnologia.

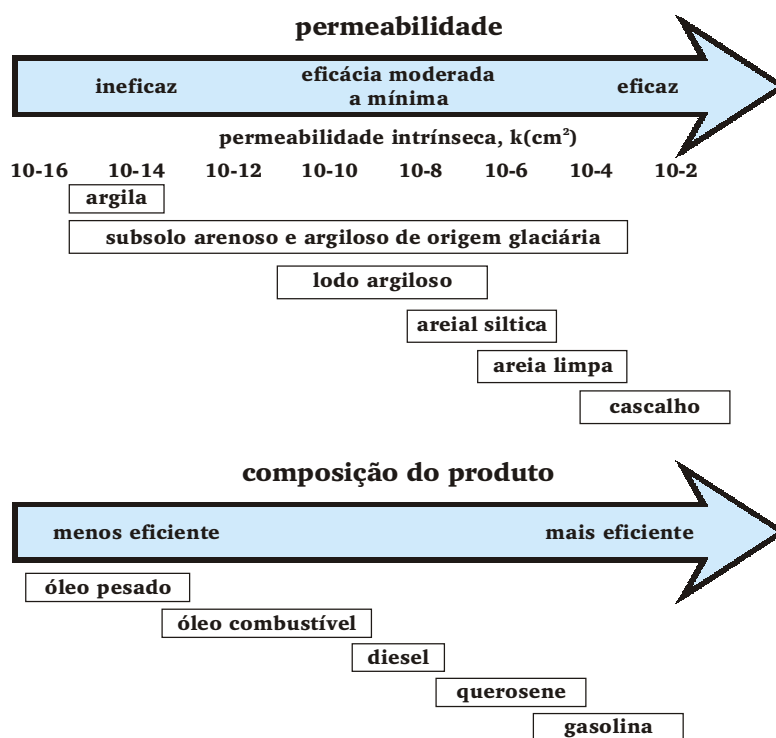


FIGURA 32 – Fatores que interferem na eficácia da bioventilação

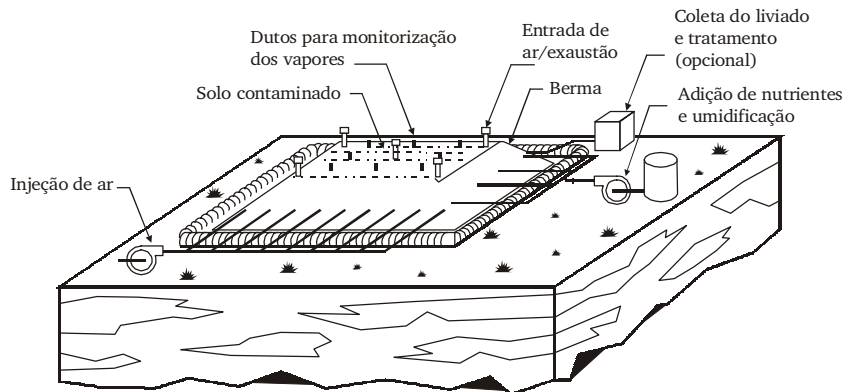


FIGURA 33 – Representação esquemática das biopilhas

**QUADRO 11 – Vantagens e desvantagens da biopilha**

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
- Relativamente simples de implementar	- Redução das concentrações dos constituintes > 95 % difícil de ser obtida
- Requer menos área que o <i>landfarming</i>	- Não é eficiente para concentrações de petróleo > 50.000 ppm
- Tempo de tratamento curto, de seis meses a dois anos	- Presença de metais (> 2.500 ppm) por inibir a atividade dos microrganismos
- Eficiente para constituintes de velocidade de biodegradação lenta	- Geração de vapor durante o tratamento pode exigir tratamento prévio à emissão para o meio ambiente
- Custo competitivo: US\$ 30 a 90/t de solo contaminado	

FONTES – USEPA, 1995b; USEPA, 2001

#### **12.5.3.4 Biorremediação *in situ***

A biorremediação *in situ* é uma tecnologia que incrementa o crescimento e a reprodução de microrganismos nativos, acelerando a biodegradação dos constituintes do petróleo presentes na zona saturada. Esta tecnologia pode degradar os constituintes orgânicos dissolvidos na água ou adsorvidos a matrizes do aquífero (FREEMAM, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

Para favorecer a atividade dos microrganismos fornece-se um aceptor de elétrons (oxigênio ou nitrato), nutrientes (nitrogênio, fósforo) e a fonte de energia (carbono) (FIGURA 34). O tratamento pode ser aeróbico ou anaeróbico. A modalidade aeróbico demonstrou ser mais eficiente na redução de contaminantes alifáticos e aromáticos. Pode ser utilizada em combinação com outras tecnologias como a bioventilação e a extração dos vapores do solo (FREEMAM, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

Pode ser utilizada na remediação de solo, lodo e água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos do petróleo, solventes e praguicidas. Os contaminantes tratados mais frequentemente por esta tecnologia são os HAPs e os BTEXs, a um custo entre 30 e 100/m<sup>3</sup> de solo. O potencial de lixiviação dos contaminantes, sua reatividade química e biodegradabilidade, associadas ao tipo e às propriedades do solo, devem ser conhecidas previamente à aplicação da tecnologia (FREEMAM, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

As vantagens e desvantagens desta tecnologia de remediação estão relatadas no QUADRO 12.

#### **12.5.3.5 *Landfarming***

*Landfarming* é uma tecnologia de superfície de remediação do solo, que reduz as concentrações dos constituintes do petróleo através de biodegradação. Envolve o espalhamento do solo contaminado, escavado em camadas finas sobre a superfície do terreno, e a estimulação da atividade microbiana aeróbica através da aeração e/ou adição de minerais, nutrientes e umidade. Os microrganismos, então, degradam os constituintes do petróleo. O pH do solo, o teor de água, a aeração (aragem) e a concentração dos nutrientes devem ser controlados periodicamente para

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

otimizar a velocidade de degradação dos contaminantes (FREEMAN,  
HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

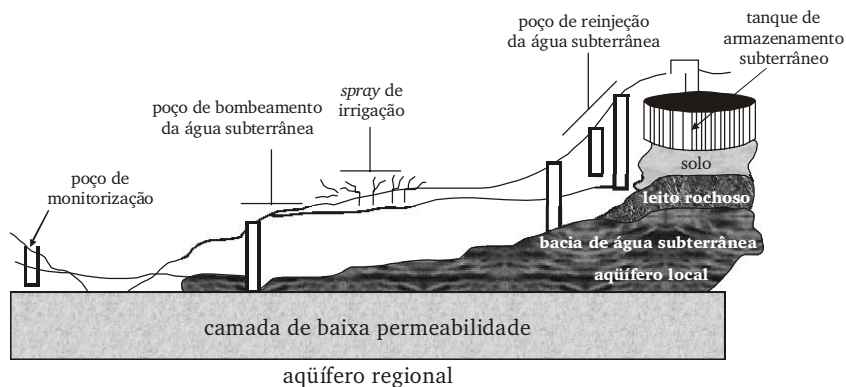


FIGURA 34 – Representação esquemática da biorremediação *in situ*

#### QUADRO 12 – Vantagens e desvantagens da biorremediação *in situ*

Vantagens	Desvantagens
- Os equipamentos empregados são facilmente encontrados e instalados	- Os poços de injeção e as galerias de infiltração podem ser obstruídos pelo crescimento microbiano ou precipitação mineral
- Provoca o mínimo de perturbação nas atividades locais	- Concentrações de petróleo > 50.000 ppm podem ser tóxicas para a microbiota
- Tempo de tratamento pode ser inferior ao de outras tecnologias	- Difícil de ser implementada em aqüíferos de baixa permeabilidade ( $< 10^{-4}$ cm/s)
- É geralmente menos onerosa que outras tecnologias como o bombeamento e a escavação	- Pode requerer monitorização constante e manutenção
- Permite a combinação de outras tecnologias para elevar eficiência e reduzir o tempo de tratamento	- A remediação pode ocorrer somente em camadas mais permeáveis ou canais do aqüífero.
- Na maioria das vezes esta tecnologia não produz resíduos que necessitem de disposição	

FONTE – USEPA, 1995b; USEPA, 2001

Se a contaminação for superficial (menos de 1 m da superfície) pode ser possível estimular a atividade microbiana sem escavação. Se a contaminação é mais profunda, a escavação é requerida (FIGURA 35).

A *landfarming* tem demonstrado a sua eficácia na redução de quase todos os constituintes do petróleo; os produtos mais leves (como a gasolina) volatilizam-se durante a aeração (aragem). Os produtos intermediários (diesel e querosene) são biodegradados rapidamente. Já os mais pesados requerem um maior tempo para se biodegradarem. As vantagens e desvantagens da tecnologia são apresentadas no QUADRO 13 (FREEMAN, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

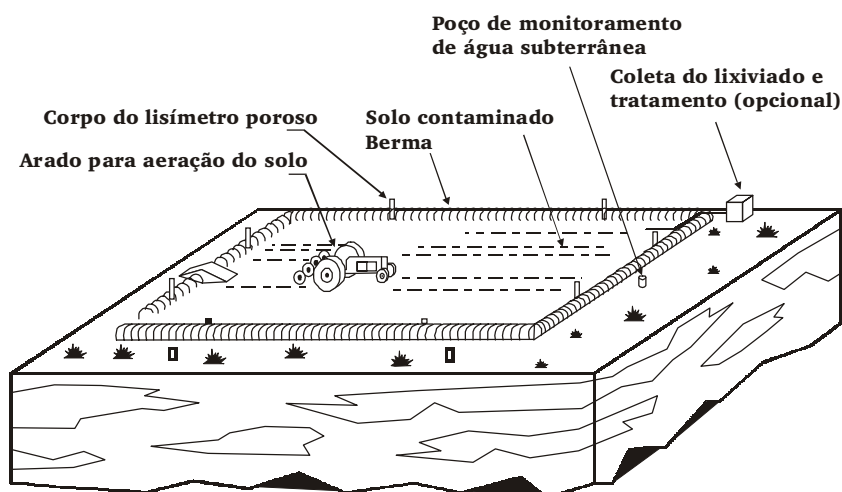


FIGURA 35 – Representação esquemática do *landfarming*

#### 12.5.3.6 Extração multifásica

Esta tecnologia *in situ* é eficaz na remoção de derivados do petróleo das camadas subsuperficiais do solo, reduzindo as concentrações dos hidrocarbonetos de petróleo, tanto das zonas saturadas como insaturadas. É delineada para obter velocidades de extração máximas, estimulando, também, a biodegradação dos constituintes do petróleo nas

zonas insaturadas, por aumentar a oferta de oxigênio de modo similar à bioventilação (USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

### QUADRO 13 – Vantagens e desvantagens do *landfarming*

Vantagens	Desvantagens
- Relativamente simples de planejar e executar	- Muito difícil de se conseguir a redução nas concentrações dos constituintes do petróleo > 95% ou < 0,1 ppm
- Tempo de tratamento curto: geralmente de 6 meses a dois anos	- Pode não ser eficiente para concentrações de petróleo > 50.000 ppm
- Custo competitivo: US\$ 30-70/m <sup>3</sup> de solo contaminado	- A presença de metais pesados em concentrações superiores a 2.500 ppm pode ser tóxica para a biota
- Eficiente para o tratamento de constituintes orgânicos com velocidade de biodegradação baixa	- Constituintes voláteis tendem a evaporar durante o processo, não se biodegradando
	- Pós e poeiras gerados durante a aeração podem afetar a qualidade do ar
	- Pode requerer um duto de coleta se o lixiviado for uma preocupação

FONTES – USEPA, 1995b; USEPA, 2001

Utiliza uma ou mais bombas para extrair a vácuo e separadamente os líquidos e vapores presentes nas camadas subsuperficiais. Devido ao fluxo mais uniforme desenvolvido neste processo, sua eficiência de remediação é maior que o *air stripping*. Os líquidos e vapores extraídos são tratados e coletados para disposição ou reinjetados quando permitido. Ainda que de sistemas multifásicos apresentem variedades, suas vantagens e desvantagens não diferem muito. O QUADRO 14 descreve estes aspectos para o sistema que utiliza uma única bomba (USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

A aplicabilidade e a efetividade do processo são limitadas pela geologia da área contaminada, sendo necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas dos contaminantes, das propriedades do solo (força capilar, porosidade, teor de água e de matéria orgânica, textura,

geologia e regime hidrogeológico) (USEPA, 1995b; USEPA, 2001). A FIGURA 36 ilustra a representação esquemática desta tecnologia.

**QUADRO 14** – Vantagens e desvantagens do sistema de extração bifásica utilizando bomba única

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
- Eficiente em solos de baixa permeabilidade. Não requer a instalação de bomba no interior do poço	- Oneroso para ser implantado em áreas com solos de permeabilidade média a elevada
- Tempo de tratamento curto: geralmente de 6 meses a 2 anos	- O tratamento pode tornar-se oneroso para a extração dos vapores e para a separação óleo-água
- Os distúrbios promovidos no local de operação são mínimos	- Pode extrair um grande volume de água subterrânea que requer tratamento da biota
- Velocidade de extração da água subterrânea é elevada	- Requer equipamentos especializados com controle sofisticado
- Pode ser aplicado em áreas contaminadas que apresentem produtos flutuando e pode ser combinada com outras tecnologias como a biorremediação e o <i>air stripping</i>	- Requer monitorização e controle complexo durante a operação
- Pode reduzir o custo do tratamento das águas subterrâneas por <i>air stripping</i> sem a colocação do tubo de extração	

**FONTES** – USEPA, 1995b; USEPA, 2001

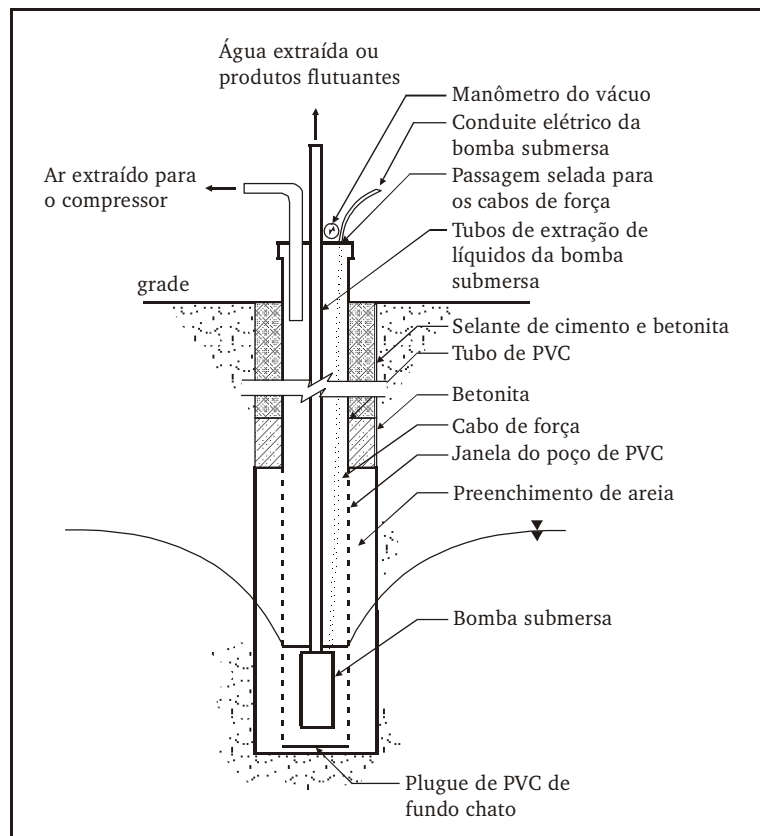
### 12.5.3.7 *Air sparging*

Esta tecnologia *in situ* reduz as concentrações dos constituintes voláteis do petróleo adsorvidos ao solo ou dissolvidos na água subterrânea. Requer a injeção de ar livre de contaminantes na zona saturada subsuperficial, favorecendo a transferência dos hidrocarbonetos dissolvidos para a fase de vapor. O ar é, então, ventilado para a zona insaturada (FREEMAN, HARRIS, 1995; USEPA, 1995b; USEPA, 2001).

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

Em geral, é utilizado em combinação com a extração dos vapores do solo, mas também pode ser associado a outras tecnologias. Quando combinado à extração dos vapores do solo (EVS), o sistema EVS cria uma pressão negativa na zona insaturada através de uma série de poços de extração para controlar a migração da pluma de vapores.

O *air sparging* é mais eficiente para os constituintes leves do petróleo, como os BTEXs presentes na gasolina. A FIGURA 37 ilustra o processo; suas vantagens e desvantagens são apresentadas no QUADRO 15.



**FIGURA 36** – Representação esquemática de um poço para extração multifásica



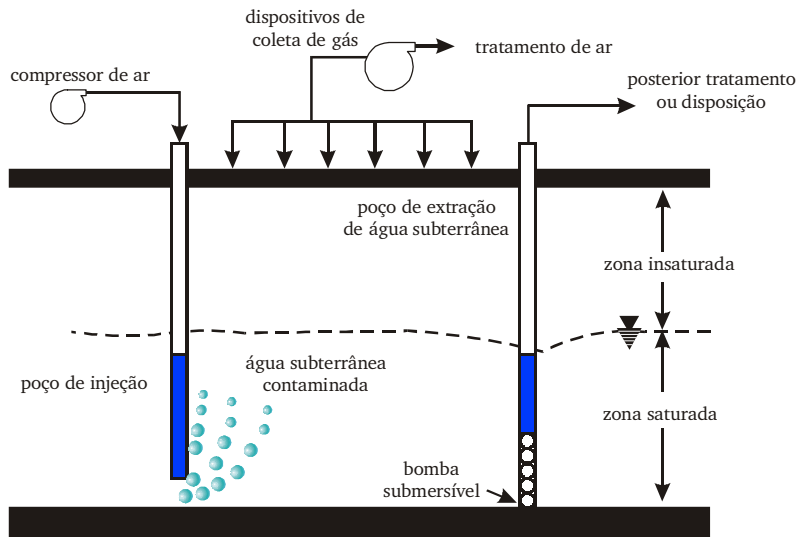


FIGURA 37 – Representação esquemática do sistema de *air sparging*

QUADRO 15 – Vantagens e desvantagens do sistema de *air sparging*

Vantagens	Desvantagens
- Equipamentos disponíveis e de fácil instalação	- Não pode ser utilizado se existirem produtos livres
- Tempo de tratamento curto: geralmente de 1 a 3 anos	- Não pode ser utilizada em aquíferos confinados
- Os distúrbios promovidos no local de operação são mínimos	- Pode ser ineficiente em solos estratificados
- O custo de US\$ 20-50/t de solo saturado é menor do que os tratamentos de superfície	- Algumas interações entre processos químicos, físicos e biológicos complexos podem não ser compreendidas
- Não requer remoção, tratamento, armazenamento ou descarga da água subterrânea contaminada	- Requer teste piloto detalhado para assegurar o controle dos vapores e limitar a migração
- Eficiência do processo pode ser incrementada pela combinação com a extração dos vapores do solo	- Potencial para induzir a migração de constituintes

FONTES – USEPA, 1995b; USEPA, 2001

### 12.5.3.8 Incineração

O processo de incineração a altas temperaturas (870 a 1.200°C) é utilizado para volatilizar e degradar hidrocarbonetos orgânicos persistentes e halogenados. A eficiência de destruição e remoção do incinerador utilizado deve ser de no mínimo 99,99%.

A presença de dioxinas e bifenilas policloradas exige maior eficiência de destruição (99,9999%). Metais voláteis, como chumbo, mercúrio, cádmio e arsênio, podem ser liberados no processo de incineração, exigindo a instalação de um sistema de remoção (filtros) eficientes. Sódio e potássio presentes no solo contaminado podem formar cinzas de baixo ponto de fusão, as quais atacam a tubulação e formam partículas aderentes aos dutos de gases.

A identificação dos contaminantes e de suas concentrações, além das características do solo (umidade, temperatura de fusão, classificação) deve ser prévia para se determinar o tipo de incinerador a ser utilizado e quais os equipamentos de controle da poluição do ar serão requeridos. O custo deste tratamento *ex situ* varia de US\$ 220 a 1.100/t de solo. As unidades móveis de incineração reduzem os custos de transporte do solo e podem ser utilizadas dependendo dos contaminantes presentes no solo.

### 12.3.5.9. Desorção térmica em baixa temperatura

A desorção térmica em baixa temperatura é uma tecnologia de remediação *ex situ* que utiliza o calor para separar fisicamente os hidrocarbonetos do petróleo de solos contaminados escavados. Ainda que este equipamento não seja desenhado para decompor os constituintes orgânicos, dependendo do contaminante presente e da temperatura de operação, pode provocar a decomposição parcial ou completa deste constituinte do petróleo. Os hidrocarbonetos vaporizados são, em geral, tratados numa unidade de tratamento secundária (incinerador, câmara de oxidação catalítica, condensador, unidade de adsorção ao carbono). Os condensadores e as unidades de adsorção ao carbono adsorvem o composto orgânico para subsequente tratamento (USEPA, 2001).

Esta tecnologia é eficaz na redução da contaminação por gasolina, combustíveis de aviação, querosene, diesel, óleos

lubrificantes. Aplica-se aos constituintes que se volatilizam a temperaturas inferiores a 650°C. Os constituintes da gasolina podem ser dessorvidos a temperaturas inferiores, enquanto os semivoláteis, como o querosene e diesel, exigem temperaturas em torno de 370°C e os menos voláteis, como os óleos lubrificantes, temperaturas mais elevadas (USEPA, 2001).

Em geral, todos os solos são passíveis de tratamento por esta tecnologia. Entretanto, alguns solos requerem vários tipos e graus de pré-tratamento como trituração ou fragmentação. O maior custo desta operação deve-se ao consumo de energia elétrica para o bombeamento da água e para o compressor. Em geral, bombas de 4 a 80 L/min requerem de 0,33 a 2 HP de potência; de 380 a 2.270 L/min, 5 a 30 HP. As vantagens e desvantagens desta tecnologia estão apresentadas no QUADRO 16.

#### **12.5.3.10 *Air stripping***

Esta tecnologia é utilizada para retirar hidrocarbonetos voláteis presentes na água subterrânea. Envolve a transferência dos hidrocarbonetos voláteis presentes na água para o ar através de uma torre ou um tanque de aeração (FIGURA 38). O vapor coletado deve ser tratado previamente ao seu descarte. É eficiente somente para hidrocarbonetos voláteis. A constante de Henry é utilizada para se determinar a eficiência da tecnologia. Geralmente, compostos orgânicos com constantes  $> 0,01 \text{ atm/m}^3/\text{mol}$  são passíveis de serem tratados por esta tecnologia, como os BTEXs.

A remediação do local que utiliza esta tecnologia pode levar mais de dez anos e depende da captação de toda a pluma na água subterrânea (USEPA, 2001).

#### **12.5.3.11 Sistema de adsorção ao carvão ativado granulado**

Nesta tecnologia a água subterrânea é bombeada para um ou mais reatores contendo carvão ativado, o qual retém os hidrocarbonetos orgânicos (FIGURA 39). A duração da operação e a sua manutenção dependem do tipo de contaminante, concentração e volume. Esta tecnologia é efetiva na remoção de contaminantes presentes em concentrações

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

inferiores a 10 mg/L na água praticamente para qualquer que seja o fluxo de água e para remoção de concentrações mais elevadas para fluxo de água mais baixos, 2 a 4 L/min. O carvão granular utilizado pode ser recuperado (USEPA, 2001).

**QUADRO 16** – Vantagens e desvantagens da tecnologia de remediação: desorção térmica a baixa temperatura

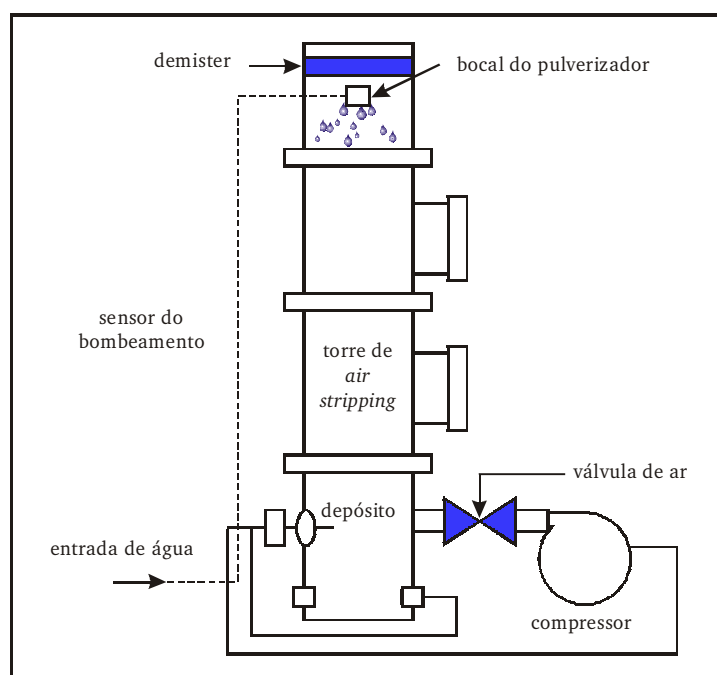
Vantagens	Desvantagens
- Equipamento disponível para tratamento no local ou fora do local contaminado	- Requer escavação do solo, geralmente limitada a 7,5 metros da superfície
- Tempo de tratamento é curto (25 t/h)	- Tratamento no local contaminado requer uma grande área para o equipamento e armazenamento do solo
- Custo competitivo para grandes volumes US\$ 30-70/t de solo contaminado, incluindo escavação e transporte	- O tratamento fora do local de contaminação requer transporte do solo o que onera o processo
- Pode ser utilizado para mitigar a contaminação de concentrações elevadas de hidrocarbonetos do petróleo	- Os solos escavados abaixo da plataforma de água subterrânea requerem desumidificação prévia à aplicação desta tecnologia
- Pode ser acoplado a outras tecnologias como o <i>air sparging</i>	
- O solo tratado pode ser redepositado no local ou utilizado para aterragem, desde que a agência regulamentadora esteja de acordo	
- Pode reduzir a concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo a < 10 ppm, e dos BTEXs < 100 ppb	

**FONTE** – USEPA, 2001

A presença de múltiplos contaminantes pode, entretanto, comprometer o processo. Correntes com partículas em suspensão > 50 mg/L e óleo e gordura > 10 mg/L podem obstruir o grânulo de

carvão e exigir tratamento freqüente. Nestes casos, o pré-tratamento é requerido.

O custo depende da concentração do contaminante e do fluxo. Para um fluxo de 0,4 milhões de litros/dia, o custo varia de US\$ 0,32 a 1,70/1.000 litros tratados (USEPA, 2001).



**FIGURA 38** – Representação esquemática da tecnologia de remediação *air stripping*

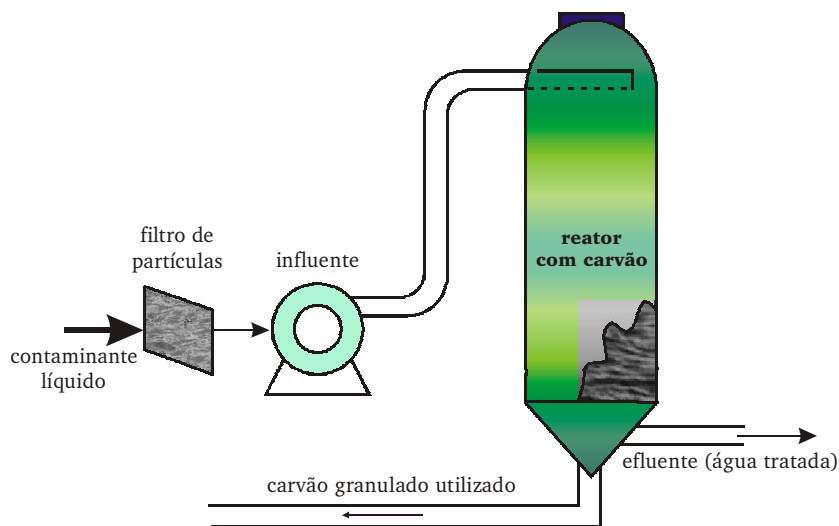
**FONTE** – USEPA-TIO, 2001

#### 12.5.3.12 Fitorremediação

A fitorremediação é um processo *in situ* que utiliza plantas em associação a microrganismos para degradar, conter ou minimizar a periculosidade de contaminantes presentes em solo ou água subterrânea (FIGURA 40). Em suma, a fitorremediação emprega a iniciativa humana

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

para favorecer a atenuação natural de áreas contaminadas. Como este processo depende da relação sinérgica natural entre plantas, microrganismos e ambiente não requer o uso de técnicas de engenharia de grande porte ou escavação. A intervenção humana pode, entretanto, ser requerida para estabelecer uma comunidade planta-microrganismo apropriado ao local contaminado ou para aplicar técnicas agrícolas – como aragem ou uso de fertilizantes – para favorecer a degradação natural ou os processos de contenção (FRICK et al, 1999).



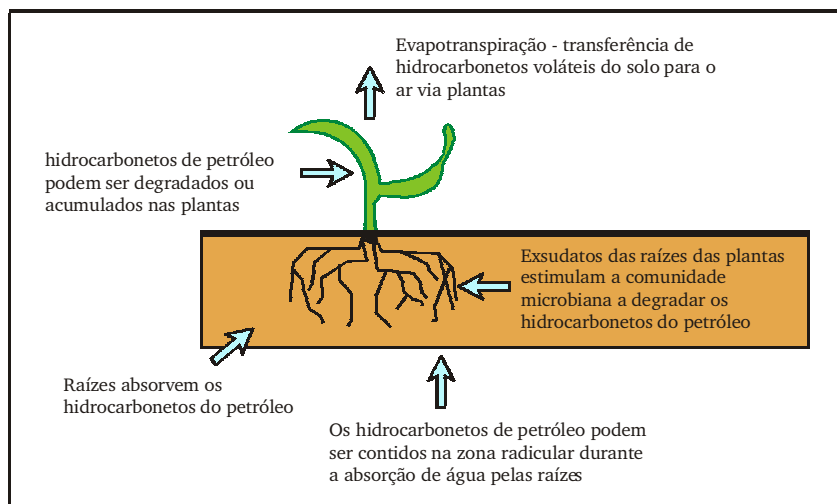
**FIGURA 39** – Representação esquemática do sistema de adsorção ao carvão ativado granulado

Várias espécies de plantas facilitaram a fitorremediação em áreas contaminadas, tais como:

- trigo do oeste (*Agropyron smithii*)
- aveia (*Bouteloua curtipendula*)
- gramíneas (*Buchloe dactyloides*; *Chloris gayana*; *Cynodon dactylon* L.; *Festuca arundinacea* Schreb.; *Festuca rubra* var. Arctared; *Panicum virgatum*; *Zoysia japonica* var. Meyer)

- cenoura (*Daucus carota*)
- soja (*Glycine max*)
- centeio (*Lolium multiflorum*; *Secale cereale* L.; *Lolium perenne* L.; *Elymus canadensis*)
- alfafa (*Medicago sativa* L.)
- feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)
- choupo (*Populus deltoides x nigra*)
- sorgo (*Sorghum bicolor*; *Sorghastrum nutans*; *Sorghum vulgare* L.)

A fitorremediação é influenciada pela estrutura do solo, textura e teor de matéria orgânica, disponibilidade de água e de oxigênio, temperatura, concentração de nutrientes, radiação solar e pelos processo de degradação (volatilização, evapotranspiração, fotomodificação, hidrólise, lixiviação e biotransformação do contaminante). O QUADRO 17 apresenta a comparação entre a fitorremediação e outras alternativas de biorremediação.



**FIGURA 40** – Mecanismo de fitorremediação de hidrocarbonetos do petróleo

**FONTE** - FRICK et al, 1999

**QUADRO 17** – Comparação entre a fitorremediação e atenuação natural, biorremediação e outras tecnologias

Características	Fitorremediação	Atenuação natural	Biorremediação	Outras alternativas
<i>In situ</i> ou <i>ex situ</i>	<i>In situ</i>	<i>În situ</i>	<i>Ex situ</i> ou <i>in situ</i>	<i>Ex situ</i> : escavação, <i>landfarming</i> , incineração <i>In situ</i> : extração dos vapores do solo, desorção térmica, <i>air sparging</i>
Intervenção humana	Sim; agrônômica, aragem, fertilizante, inoculação, plantio	Não	Sim; extensa: temperatura, oxigênio, nutrientes para otimizar a atividade microbiana	Sim; extensa
Benefícios diretos	<i>In situ</i> : aplicação relativamente fácil, microrganismos degradam uma grande variedade de contaminantes, as plantas transferem oxigênio para a rizosfera ou promovem a contenção dos contaminantes, adequado para grandes áreas, esteticamente agradável	<i>In situ</i> : não provoca distúrbios no local contaminado	Provoca distúrbios limitados <i>in situ</i> ; é efetiva	<i>Ex situ</i> : são mais rápidas e mais eficazes que outras tecnologias de remediação; a extração a vácuo não depende da profundidade da água subterrânea
Benefícios indiretos	Aumenta a qualidade do solo, previne a erosão, as árvores reduzem o ruído	Previne a erosão e diminui a poluição do ar		

(continua)



(continuação)

Características	Fitorremediação	Atenuação natural	Biorremediação	Outras alternativas
Limitações	As plantas podem não crescer se os níveis de contaminação forem elevados; mais lenta que os métodos <i>ex situ</i> ; lixiviação e volatilização podem ocorrer antes da fitorremediação; as condições ambientais devem permitir a eficiência do processo	Mais lenta que qualquer outra tecnologia de remediação; maior período de risco ecotoxicológico e para o homem; microorganismos, plantas e as condições ambientais requeridas podem não estar naturalmente presentes	<i>Ex situ</i> : grande modificação da área devido à escavação <i>In situ</i> : requer sistema de coleta, monitorização intensa, longo tempo de tratamento	Grande modificação na área contaminada, especialmente na escavação; disposição das cinzas na incineração, algumas tecnologias são lentas
Custo	US\$ 17 a 100/m <sup>3</sup>	Sem custo operacional	<i>In situ</i> : US\$ 50 a 133/m <sup>3</sup> <i>Ex situ</i> : US\$ 133 a 400/m <sup>3</sup>	US\$ 10 a 1.000/m <sup>3</sup> , tecnologias <i>in situ</i> , em geral, menos onerosas do que as <i>ex situ</i>

FONTE – FRICK et al., 1999

### 12.5.3.13 Oxidação UV

A oxidação UV é um processo de destruição que oxida os contaminantes orgânicos presentes nas águas subterrâneas pela adição de oxidantes fortes (ozônio, e/ou peróxido de hidrogênio) e irradiação com luz ultravioleta. O processo gera radicais hidroxilas altamente reativos, destruindo a maioria dos compostos químicos. Se a completa mineralização ocorre, os produtos finais desta tecnologia são dióxido de carbono, água e sais. O processo pode ser configurado em fluxo constante ou em lotes (TRACH, 1996).

Vários compostos são suscetíveis a esta tecnologia, incluindo os hidrocarbonetos do petróleo, solventes halogenados, fenóis, dioxinas, glicóis e bifenilas policloradas. Esta tecnologia tem sido mais utilizada para contaminantes com concentração abaixo de 500 mg/L.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

A grande vantagem deste tratamento é a não geração de produtos tóxicos, como ocorre no *air stripping* ou adsorção de carvão. As limitações associadas ao processo são decorrentes de:

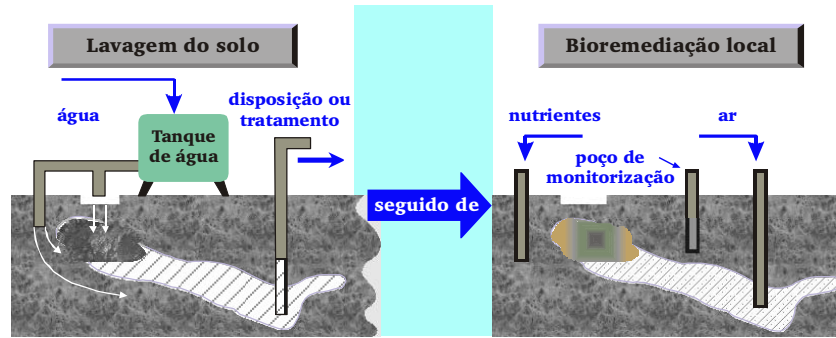
- utilização de peróxido de hidrogênio em comprimentos de onda superiores a 200 nm, o que determina a ineficiência do processo;
- interferência no processo de elevada turbidez e concentração de sólidos em suspensão na água subterrânea;
- presença de radicais livres *scavengers*, que inibem a eficiência de destruição do contaminante;
- presença de metais pesados em concentrações superiores a 10 mg/L ou óleo e gordura, elevada alcalinidade e carbonatos, que obstruem o quartzo de UV;
- o custo pode ser mais elevado do que as outras tecnologias pela necessidade de energia das instalações;
- a manipulação e o armazenamento dos oxidantes requerem medidas de segurança;
- possível emissão de ozônio para o ambiente.

O custo do tratamento varia de US\$ 0,10 a US\$ 10,00 para cada 3,8 m<sup>3</sup> tratados. Os fatores que afetam o custo são: grau de degradação requerido; fluxo da água subterrânea; tipo e concentração dos contaminantes, por afetar a seleção do oxidante; concentração do oxidante; intensidade da luz UV e tempo de tratamento; pré-tratamento requerido (TRACH, 1996).

#### 12.5.3.14 Combinação de tecnologias

As tecnologias mais utilizadas são a lavagem do solo, seguida de biorremediação (FIGURA 41). Os contaminantes adsorvidos às partículas finas do solo são removidos por sua dissolução na solução de lavagem. A remoção de hidrocarbonetos de partículas de argila pode ser difícil (USEPA, 2001).

A combinação de tecnologias reduz o tempo de tratamento permitindo que os valores de orientação sejam atingidos com maior rapidez.



**FIGURA 41** – Combinação de tecnologias em áreas contaminadas com petróleo e derivados



## 13 Conclusões e recomendações para proteção à saúde e ao meio ambiente

### *Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*

Na última década tem-se observado a crescente preocupação das indústrias petrolíferas em preservar a saúde dos trabalhadores e o meio ambiente. Investimentos na área de segurança foram realizados para controlar a exposição e evitar acidentes. Não obstante, a contaminação do meio ambiente por hidrocarbonetos do petróleo é freqüente e bastante difundida. Tanto o óleo cru como os produtos de refino são acidentalmente liberados do local de armazenamento, durante a transferência e o transporte destes produtos.

O petróleo é uma mistura complexa constituída por mais de 250 hidrocarbonetos, de composição bastante variável. Após o derramamento ou liberação destes componentes para o meio ambiente, alterações podem ocorrer tanto no local da contaminação como na composição dos hidrocarbonetos presentes na mistura. Os compostos de menor peso molecular apresentam pressão de vapor e hidrossolubilidade relativamente elevadas, volatilizando-se para a atmosfera, dissolvendo-se na água das chuvas e infiltrando-se no solo até as águas profundas, e biodegradando-se. Os constituintes de maior peso molecular tendem a adsorver-se ao solo ou sedimento e aí permanecem relativamente imóveis.

A avaliação dos impactos ecológicos e sobre a saúde humana depende de vários fatores, condições e circunstâncias e é limitada pela complexidade do produto e dos organismos e ecossistemas afetados, pela falta de dados toxicológicos de todos os componentes das misturas e pelo custo.

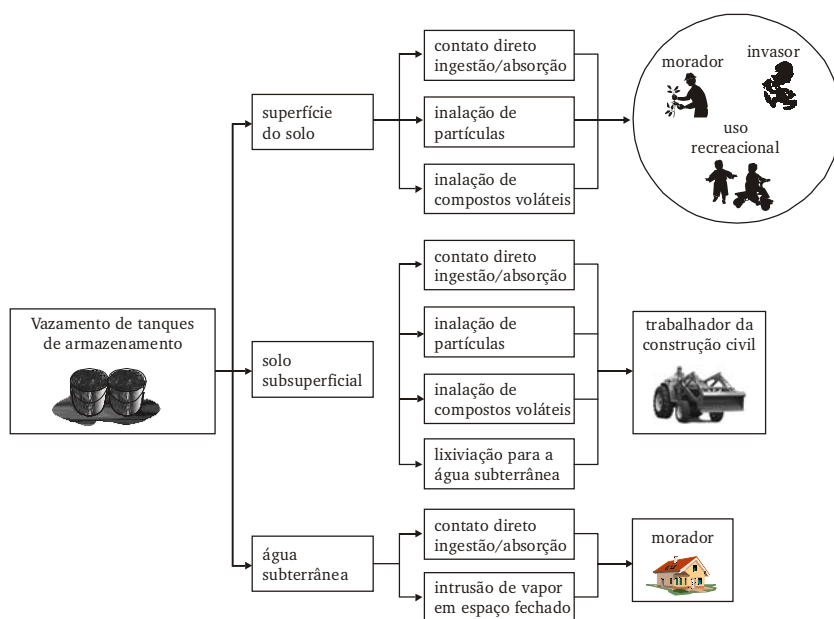
A definição do cenário da contaminação é de primordial importância para a avaliação dos riscos à saúde como ilustra a FIGURA 42. Por exemplo, imediatamente após a liberação de quantidades elevadas de produtos leves do petróleo, como gasolina de automóveis, a população do entorno pode apresentar depressão do sistema nervoso central se inalar os componentes voláteis. Em ambientes confinados ou de pouca ventilação, a asfixia deve ser considerada. Estas substâncias (BTEXs) presentes na gasolina podem ainda contaminar as águas superficiais e subterrâneas impactando as fontes de água de beber por semanas ou anos; conseqüentemente, efeitos sobre o sistema nervoso central, teratogênicos e mutagênicos poderão ser observados.

Os constituintes menos voláteis da gasolina derramada (como o benzo[a]pireno) tendem a permanecer no local contaminado por um período extenso. Mesmo no início da liberação, a exposição decorre das frações do produto e não do produto como um todo. Desta forma a avaliação da saúde pública, decorrente da exposição ao petróleo e derivados, requer a caracterização das frações específicas e/ou das substâncias químicas em cada fonte de exposição (poços de água potável, solo, ar).

A *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR) utiliza como instrumento de avaliação do impacto à saúde o nível de risco mínimo. Estes valores guias foram definidos para alguns dos constituintes do petróleo. Na ausência destes valores, a avaliação pode ser realizada com base nas frações específicas, assumindo-se que a toxicidade dos constituintes da fração é aditiva.

Para refinar esse procedimento, recomenda-se a determinação do índice de consideração (IOC) para os compostos indicadores da fração aromática EC<sub>5</sub>-EC<sub>9</sub> (BTEXs), ou para avaliar a exposição de mais de uma fração. Este procedimento também se baseia na assunção da adição da toxicidade, e é adequado para compostos ou frações que afetem o mesmo sistema ou órgão-alvo. O IOC é a soma das razões entre a concentração de cada componente ou fração no local contaminado e o seu nível aceitável, como o nível de risco mínimo. O *Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group* (TPHCWG) sugere o cálculo do risco baseado nos níveis triados em solo e água subterrânea (ATSDR, 1999; LITJZEN et al., 2001).

A cada dia, novos instrumentos e programas estão sendo lançados para facilitar a avaliação de risco, em decorrência dos riscos da exposição. Alguns dos constituintes do petróleo são carcinogênicos, como o benzeno e o benzo[*a*]pireno. Estudos de coorte comprovam o mieloma múltiplo induzido pela exposição ocupacional ao benzeno (WONG, RAABE, 1997). O binômio causa/efeito é difícil de ser estabelecido nas exposições ambientais, o que torna a avaliação de risco ainda mais importante e mais difícil. É este o desafio do novo milênio – garantir o crescimento econômico de forma sustentável, portanto, sem comprometimento do meio ambiente e da saúde da população.



**FIGURA 42** – Vias de exposição da população nos derramamentos de petróleo





### **Referências bibliográficas**

[ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **TLVs e BEIs**: limites de exposição (TLVs) para substâncias químicas e agentes físicos e índice biológicos de exposição (BEIs). Tradução da Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais. Campinas, 2001.

AITIO, K.; WADA, H. Behavioral approaches to toluene intoxication. **Environmental Research**, v. 62, p. 53-62, 1993.

AMDUR, M. O. Air pollutants. In: AMDUR, M. O.; DOULL, J.; KLAASSEN, C. D. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology**: the basic science of poisons. 4th. ed. New York: Pergamon Press, 1991.

ANDERSEN, M. E. Development of physiologically based pharmacokinetic and physiologically based pharmacodynamic models for applications in toxicology and risk assessment. **Toxicol. Lett.**, v. 79, p. 35-44, 1995.

[ASTM] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E1739-95**: standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites. Philadelphia, 1995.

[ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for benzene**. Atlanta, Georgia, 1993a.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for toluene**. Atlanta, Georgia, 1993b.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for xylenes**. Atlanta, Georgia, 1995a.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for naphthalene/1-methylnaphthalene/2-methylnaphthalene**. Atlanta, 1995b.

\_\_\_\_\_. **Toxicological profile for ethylbenzene**. Atlanta, 1999a.

\_\_\_\_\_. **Total petroleum hydrocarbons**. 1999b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 25 fev. 2002.

BAARS, B. J. The wreckage of the oil tanker "Erika": human health risk assessment of beach cleaning, sunbathing and swimming. **Toxicol. Letters**, v. 128, p. 55-68, 2002.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

BALBA, M. T.; AL-AWADHI, N.; AL-DAHER, R. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. **J. Microbiol. Meth.**, v. 32, p. 155-164, 1998.

BALLANTYNE, B.; SULLIVAN, J. B. Basic principles of toxicology. In: SULLIVAN, J. B.; KRIEGER, G. R. (Eds.). **Hazardous materials toxicology: clinical principles of environmental health**. Baltimore: Williams & Wilkins, 1997.

BARBOSA, E. M. **Exposição ocupacional ao benzeno: o ácido *trans,trans*-mucônico como indicador biológico de exposição na indústria de refino do petróleo**. 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

BARRET, J. C.; VAINIO, H.; PEAKALL, D.; GOLDSTEIN, B. D. Susceptibility to environmental hazards. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, p. 699-737, 1997. (Suppl. 4).

BENEDIK, M. J.; GIBBS, P. R.; RIDDLE, R. R.; WILLSON, R. C. Microbial denitrogenation of fossil fuels. **Tibtech**, v. 16, p. 390-395, 1998.

BORBINGER, S.; ANDERSSON, J. T. Degradation of the petroleum components monomethylbenzothiophenes on exposure to light. **Chemosphere**, v. 36, n. 12, p. 2569-2579, 1998.

BORDEN, R. C.; BEDIANT, P. B.; LEE, M. D. et al. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation: 2: field application. **Water Resources Research**, v. 22, n. 13, p.1983-1990, 1986 In: AGENCY OF TOXIC SUBSTANCE DISEASE REGISTRY. Total petroleum hydrocarbons. 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 25 fev. 2002.

BRASIL. Ministério do Trabalho. **Normas regulamentadoras aprovadas pela Portaria 3214, de 8 de junho de 1978, atualizadas até 18/7/1997**. Segurança e Medicina do Trabalho. 38. ed. São Paulo: Atlas, 1997a. NR-7.

\_\_\_\_\_. Ministério do Trabalho. **Normas regulamentadoras aprovadas pela Portaria 3214, de 8 de junho de 1978, atualizadas até 18/7/1997**. Segurança e Medicina do Trabalho. 38. ed. São Paulo: Atlas, 1997b. NR-15.

\_\_\_\_\_. Ministério do Trabalho e Emprego. Secretaria de Inspeção do Trabalho. Departamento de Segurança e Saúde no Trabalho. Portaria nº 34. Dispõe sobre o protocolo para a utilização de indicador biológico da exposição ocupacional ao benzeno. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 20 dez. 2001.

\_\_\_\_\_. Agência Nacional de Petróleo. Superintendência de Desenvolvimento de Produção. **Reservas nacional de petróleo e gás natural: 2001**. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/documentos/Reservas-2001\\_BRASIL1.xls](http://www.anp.gov.br/documentos/Reservas-2001_BRASIL1.xls)>. Acesso em: 12 jun. 2002.

BURGESS, W.A. **Identificação de possíveis riscos à saúde do trabalhador nos diversos processos industriais**. 1. ed. Belo Horizonte: Ergo Editora, 1997.

CAMPHUYSEN, C.; HEUBECK, M. Marine oil pollution and beached bird surveys: the development of a sensitive monitoring instrument. **Environ. Poll.**, v. 112, p. 443-461, 2001.

CASARINI, D. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Campinas: Embrapa, 1996. p. 21-38.

CENTRO PANAMERICANO DE ECOLOGIA HUMANA Y SALUD. **Evaluación epidemiológica de riesgos causados por agentes químicos ambientales**. México: Limusa. 1988.

CHOU, C. H.; WILLIAMS-JOHNSON, M. Health effects classification and its role in the derivation of minimal risks levels: neurological effects. **Toxicol. Ind. Health**, v. 14, p. 455-471, 1998.

COHEN, A.; NUGEGODA, D.; GAGNON, M. M. Metabolic responses of fish following exposure to two different oil spill remediation techniques. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v. 48, p. 306-310, 2001.

[CENPES] CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO A. MIGUEL DE MELLO. **Relatório da produção anual de óleo e gás**. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/PDEAB/TAP, 2001.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo, 2001.

[CONCAWE] EUROPEAN OIL COMPANIES ORGANIZATION FOR ENVIRONMENTAL AND HEALTH PROTECTION. **Environmental classification of petroleum substances: summary data and rationale**. Brussels, 2001. Report n. 01/54.

DELILE, D.; DELILE, B. Field observation on the variability of crude oil impact on indigenous hydrocarbon-degrading bacteria from sub-antarctic intertidal sediments. **Marine Environ. Res.**, v. 49, p. 403-417, 2000.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

DOMASK, W. G. Introduction to petroleum hydrocarbons: chemical and composition in relation to petroleum-derived fuels and solvents. In: MacFARLAN, H. N.; HOLDSWORTH, C. E. (Eds.). **Advances in modern environmental toxicology**. Princeton, N.J.: Princeton Scientific, 1984. v. 6.

DOYLE, J. **Crude awakening**: the oil mess in America. Washington: Friends of the Earth, 1994. In: AGENCY OF TOXIC SUBSTANCE DISEASE REGISTRY. Total Petroleum hydrocarbons. 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 25 fev. 2002.

DROR, I.; GERSTL, Z.; YARON, B. Temporal changes in kerosene content and composition in filed soil as a result of leaching . **J. Contam. Hydrol.**, v. 48, p. 305-323, 2001.

DUHAUT, A.; LEMOINE, S.; ADAM, P.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions. **Organic Geochem.**, v. 31, p. 977-1003, 2000.

EASTCOTT, L.; SHIU W. Y.; MACKAY, D. Modeling petroleum products in soils. In: KOSTECKI, P. T.; CALABRESE, E. S. (Eds.). **Petroleum contaminated soils**. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1989. v. 1, p. 63-80.

EDWARDS, D. A.; ANDRIOT, M. D.; AMORUSO, M. A.; TUMMEY, A. C.; BEVAN, C. J.; TVEIT, A.; HAYES, L. A.; YOUNGREN, S. H.; NAKLES, D. V. **Development of fraction specific reference doses (RfDs) and reference concentrations (RfCs) for total petroleum hydrocarbons**. Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, 1997. (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v. 4).

[ENVIRON] COUNSEL IN HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCE. **Elements of toxicology and chemical risk assessment**. Washington, D.C, 1986.

EVALUATE ENERGY. Accelerating Company Analysis. **Oil and gas review 2000**. London, 2000. Disponível em: <<http://www.evaluateenergy.com/PDF/2000AR.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2002.

FERNÍCOLA, N. A. G. G.; JAUGE, P. **Nociones basicas de toxicología**. Mexico: Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, Programa de Salud Ambiental, Organizacion Panamericana de la Salud, Organizacion Mundial de la Salud (ECO/OPS/OMS), 1985.

FISCHHOFF, B.; BOSTROM, A.; QUADREL, M. J. Risk perception and communication. **Annu. Rev. Public Health**, v. 14, p. 183-203, 1993.

FOO, S. C.; JEYARATNAM, J.; KOH, D. Chronic neurobehavioural effects of toluene. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 47, p. 617-635, 1990.

FRANKENBERGER, W. T. The need for laboratory feasibility study in bioremediation of petroleum hydrocarbons. In: CALABRESE, E.; KOSTECKI, P. (Eds.). **Hydrocarbon contaminated soils and groundwater**. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1992. v. 2, p. 237-293.

FREEMAN, H. M.; HARRIS, E. F. **Hazardous waste remediation**: innovative treatment technologies. Lancaster: Technomic, 1995.

FRICK, C. M.; FARRELL, R. E.; GERMIDA, J. J. **Assessment of phytoremediation as an *in situ* technique for cleaning oil-contaminated sites**. Saskatoon: Petroleum Technology Alliance of Canada, 1999.

GAGNON, M. M.; HOLDWAY, D. A. Metabolic enzyme activities in fish gills as biomarkers of exposure to petroleum hydrocarbons. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v. 44, p. 92-99, 1999.

GANONG, W. F. **Review of medical physiology**. 20th ed. Imprensa Stamford, Conn.: McGraw Hill, 2001.

GÓES, R. C. S. **Toxicologia industrial**: um guia prático para prevenção e primeiros socorros. Rio de Janeiro: Revinter, 1997.

GUSTAFSON, J. B.; TELL, J. G.; OREM, D. **Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations**. Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, 1997. (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v. 3).

HAMMER, M. J.; HAMMER JUNIOR, M. J. **Water and wastewater technology**. 3rd. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

[HAZARDTEXT] HAZARD MANAGEMENT. Propane. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000a. CD-ROM.

\_\_\_\_\_. Butane. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000b. CD-ROM.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. Propane. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, Occupational Medicine and Environmental Series**. Englewood: Micromedex; 2000a. CD-ROM.

\_\_\_\_\_. Butane. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000b. CD-ROM.

HODGSON, E.; LEVI, P. E.; GUTHRIE, F. E. Biochemical toxicology: definition and scope. In: HODGSON, E.; LEVI, P. E. (Eds.). **Introduction to biochemical toxicology**. 2 ed. New York: Appleton & Lange, 1994.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

HOZUMI, T.; TSUTSUMI, H.; KONOS, M. Bioremediation on the shore after na oil spill from the Nakhoda in the sea of Japan: I: chemistry and characteristics of heavy oil loaded on the Nakhodka and biodegradation tests by a bioremediation agent with microbiological cultures in the laboratory. **Marine Poll. Bull.**, v. 40, n. 4, p. 308-314, 2000.

[IARC] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Genetic and related effects**: an updating of selected IARC monographs from volums 1-42. Lyon, 1987. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Suppl. 6, p. 399-401.

\_\_\_\_\_. **Occupational exposures in petroleum refining**: crude oil and major petroleum fuels. Lyon, 1989. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.

KALABOKAS, P. D.; HATZIANESTIS, J.; BARTZIS, J. G.; PAPAGIANNAKOPOULOS, P. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 2545-2555, 2001.

KERR, J. M.; HAMED, M. M.; MELTON, H. R.; MAGAW, R. I.; McMILLEN, S. J.; NAUGHTON, G. **Risk-based soil screening levels for crude oil: the role of polyaromatic hydrocarbons**. In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999, Houston. Houston: Integrated Petroleum Environmental Consortium, 1999a.

\_\_\_\_\_. **Polyaromatic hydrocarbons content in crude oil around the world**. In: SPE/EPA EXPLORATION AND PRODUCTION ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999, Houston. Houston: Integrated Petroleum Environmental Consortium, 1999b. SPE n. 52724.

KLAASSEN, C. D.; ROZMAN, K. Absorption, distribution, and excretion of toxicantes. In AMDUR, M. O.; DOULL, J.; KLAASSEN, C. D. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology**: the basic science of poisons. 4th. ed. New York: Pergamon Press, 1991.

LEE, J.; CHEON, J.; LEE, K.; LEE, S.; LEE, M. Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. **J. Contam. Hydr.**, v. 50, p. 139-158, 2001.

LEITE, E. A. Solventes orgânicos. In: OGA, S. (Ed.). **Fundamentos de toxicologia**. 1. ed. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 187-229.

LITJZEN, J. P. A.; BAARS, A. J.; OTTE, P. F.; RIKKEN, M. G. J.; SWARTJES, F. A.; VERBRUGGEN, E. M. J.; WEZEL, A. P. **Technical evaluation of the intervention**

**values for soil/sediment and groundwater.** Bilthoven: National Institute of Public Health and Environment, 2001. Research for man and environment - RIVM report 711701023.

LINDAU, C.; DELAUNE, C.; JUGSUIJINDA, A.; SAJO, E. Response of *Spartina alterniflora* vegetation to oiling and burning of applied oil. **Marine Poll. Bull.**, v. 38, n. 12, p. 1216-1220, 1999.

LYONS, R. A.; TEMPLE, J. M.; EVANS, D.; FONE, D. L.; PALMER, S. R. Acute health effects of the sea empress oil spill. **J. Epidemiol. Comm. Health**, v. 53, n. 5, p. 306-310, 1999.

MAACHI, R.; ABOUSSEUD, M; CHAABANE, T. Kinetics of biodegradation of petroleum by *Pseudomonas* sp. **Desalination**, v. 139, p. 367, 2001.

MacGREGOR, D.G.; FLEMING, R. Risk perception and symptom reporting. **Risk Anal.**, v. 16, p. 773-783, 1996.

MAESTRI, L.; GHITTORI, S.; FIORENTINO, M. L.; IMBRIANI, M., 1995. Il dosaggio dell'acido trans,trans-muconico urinario a basse concentrazioni. **La Medicina del Lavoro**, v. 86, n. 1, p. 40-49, 1995.

MAGAW, R. I.; McMILLEN, S. J.; GALA, W. R.; TREFFY, J. H.; TROCINE, R. P. **Risk evaluation of metals in crude oils.** In: SPE/EPA EXPLORATION AND PRODUCTION ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999, Houston. Austin: Integrated Petroleum Environmental Consortium, 1999. Paper n. 52725

MARTINS, I.; SIQUEIRA, M. E. P. B. Aspectos toxicológicos da exposição ocupacional ao benzeno. **Rev. Bras. Toxicol.**, v.15, n. 1, p. 10-25, 2002.

[MDEP] MASSACHUSETTS DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. Bureau of Waste Site Clean-up. **Interim final petroleum report:** development of health-based alternative to the total petroleum hydrocarbon (TPH) parameter. Wakefield, 1994.

McMILLEN, S. J.; MAGAW, R. I.; KERR, J. M.; EDWARDS, D. A. **A risk-based screening method for evaluating total petroleum hydrocarbons at upstream sites.** In: SPE/EPA EXPLORATION AND PRODUCTION ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999, Houston. Austin: Integrated Petroleum Environmental Consortium, 1999a. SPE Paper n. 52722.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; SWEENEY, R. E., NAKLES, D. V., GEIGER, S. C. **A new risk-based approach to establish clean-up levels for total petroleum hydrocarbons.** In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999, Houston. Austin: Integrated Petroleum Environmental Consortium, 1999b.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

[MEDITEXT] MEDICAL MANAGEMENT. Benzene. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000a. CD-ROM.

\_\_\_\_\_. Butane. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000b. CD-ROM.

\_\_\_\_\_. Toluene. In: TOMES CPS tm SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000c CD-ROM.

\_\_\_\_\_. Xylene (mixed isomers). In: TOMES CPS tm SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000d. CD-ROM.

MORGAN, M. G. Risk analysis and management. **Sci. Am.**, v. 269, p. 24-30, 1993.

[MSRC] MARINE SPILL RESPONSE CORPORATION. **Occupational health implications of crude oil exposure**: literature review and research needs. Washington, D.C.: Michael Holliday & Associates, 1993. Report 93-007.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contamination soil: a review. **Engineering Geology**, v. 60, p. 371-380, 2001.

NAKLES, D. V. Risk-based methodologies for evaluating petroleum hydrocarbon impacts at oil and natural gas E&P sites. **American Petroleum Institute Publication**, n. 4709, 2001.

\_\_\_\_\_; LYNCH, J. W.; EDWARDS, D. A.; TELL, J. G.; POTTER, T. L.; ANDES, R. P. **Risk-based determination of soil clean-up goals for diesel-contaminated sites in the railroad industry**. Washington, D.C.: Association of American Railroads, 1996.

NARDOCCI, A. C. **Risco como instrumento de gestão ambiental**. 1999. Tese (Doutorado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NEIL, N.; MALMFORMS, T.; SLOVIC, P. Intuitive toxicology: expert and lay judgments of chemical risks. **Toxicol. Pathol.**, v. 22, p. 198-201, 1994.

NEIVA, J. **Conheça o petróleo e outras fontes de energia**. 4a. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1983.

NEWMAN, S. H.; ANDERSON, D. W.; ZICCARDI, M. H.; TRUPKIEWICZ, J. G.; TSENG, F. S.; CHRISTOPHER, M. M.; ZINKL, J. G. **An experimental soft-release of oil-spill rehabilitated American coots (*Fulica americana*): II: effects on health and blood parameters**. **Environ. Poll.**, v. 107, p. 295-304, 2000.



[NRC] NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Environmental epidemiology**: use of the gray literature and other data in environmental epidemiology. Washington, D.C.: National Academy Press, 1997. v. 2.

OKA, N.; OKUYAMA, M. Nutritional status of dead oiled rhinoceros auklets (*Cerorhinca monocerata*) in the Southern Japan Sea. **Marine Poll. Bull.**, v. 40, n. 4, p. 340-347, 2000.

OLECKNO, W. A. Guidelines for improving risk communication in environmental health. **J. Environ. Health**, v. 36, p. 20-26, 1993.

[OPS] ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. Hidrocarburos aromáticos y salud: el estado del arte. In: MENDES, R. **Salud ocupacional en la industria del petróleo**. Bogotá, 1996.

OUDOT, J.; MERLIN, F.X.; PINVIDIC, P. Weathering rates of oil components in a bioremediation experiment in estuarine sediments. **Marine Environ. Res.**, v. 45, n. 2, p. 113-125, 1998

OVERTON, E. B.; SHARP, W. D.; ROBERTS, P. Toxicity of petroleum. In: COCKERHAM, L.; SHANE, B. (Eds.). **Basic environmental toxicology**. Boca Raton: CRC Press, 1994. p. 132-157.

PACHECO, M.; SANTOS, M. A. Biotransformation, endocrine and genetic responses of *Anguilla anguilla* L. to petroleum distillate products and environmentally contaminated waters. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v. 49, p. 64-75, 2001.

PEDROZO, M. F. M. Inalantes. In: OGA, S. [Ed.]. **Fundamentos de toxicologia**. 1. ed. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 297- 306.

\_\_\_\_\_; SILVA, M. G. J. Inalantes. In: OGA, S. [Ed.]. **Fundamentos de toxicologia**. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2002. No prelo.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, V.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

[PETROBRAS] PETRÓLEO BRASILEIRO. Assessoria de Saúde Ocupacional do Serviço de Recursos Humanos. **Exposições ocupacionais a agentes potencialmente perigosos na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS/SEREC/ASSAO, 1994. (Tema de saúde ocupacional, n. 25/94).

PEZESHKI, S. R.; HESTER, M. W.; LIN, Q.; NYMAN, J. A The effects of oil spill and clean-up on dominant US Gulf coast marsh macrophytes: a review. **Environ. Poll.**, v. 108, p. 129-139, 2000.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo / Eduardo Macedo Barbosa / Henry X. Corseuil /  
Márcio R. Schneider / Mônica Moreira Linhares

POIRIER, M. C.; BELAND, F. A. Determination of carcinogen-induced macromolecular adducts in animals and humans. **Prog. Exp. Tumor Res.**, v. 31, p. 1-10, 1987.

POTTER T. L.; SIMMONS K. E. **Composition of petroleum mixtures**. Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, 1998. (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v. 2).

REID, B. J.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments: a perspective on mechanisms, consequences and assessment. **Environ. Pollut.**, v. 108, p. 103-112, 2000.

RENWICK, A. G. Data-derived safety factors for the evaluation of food additives and environmental contaminants. **Food Addit Contam.**, v. 10, p. 275-305, 1993.

ROSATO, Y. B. Biodegradação do petróleo. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA/CNPMA, 1997. p. 308-334.

RUNION, H. Occupational exposures to potentially hazardous agents in the petroleum industry. **Occupational Medicine-State of the Arts Reviews**, v. 3, p. 431-444, 1988.

SHANKAR, U.; KUMAR, A.; RAO, G. S.; DWIVEDI, P. P.; PANDYA, K. P.; RAY, P. K. Modulation of benzene induced toxicity by protein A. **Biochemical Pharmacology**, v. 46, n. 3, p. 517-524, 1993.

SIKKEMA, J.; BONT, J. A. M.; POOLMAN, B. Interactions of cyclic hydrocarbons with biological membranes. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 269, n. 11, p. 8022-8028, 1994.

SIPES, I. G.; GANDOFI, A. J. Principles of toxicology. In: AMDUR, M. O.; DOULL, J.; KLAASSEN, C. D. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons**. 4th ed. New York: Pergamon Press, 1991.

SOKOLOWSKA, J.; TYSZKA, T. Perception and acceptance of technological environmental risks: why are poor countries less concerned? **Risk Anal.**, v. 15, p. 733-743, 1995.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin: Springer-Verlag, 1978.

TOYODA, M.; INAGAKI, M. **Heavy oil sorption using exfoliated graphite: new application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution**. **Carbon**, v. 38, p. 199-210, 2000.

TRACH, R. J. **Ultraviolet/oxidation treatment**. Pittsburg: Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, 1996.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME. **Chemical pollution: a global overview**. Geneva, 1992.

[UNICAMP] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Departamento de Engenharia de Petróleo. **O petróleo**. Campinas, 2001. Disponível em: <<http://www.dep.fem.unicamp.br/>>. Acesso em: 10 maio 2002.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Compliance. Office of Enforcement and Compliance Assurance. **Profile of the petroleum refining industry**. Washington, 1995a.

\_\_\_\_\_. Solid Waste and Emergency Response. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites**. Washington, 1995b.

\_\_\_\_\_. Remediation Technologies Development Forum. **Development of risk-based clean-up goals for hydrocarbon-contaminated soils**. Houston, 1998.

\_\_\_\_\_. Technical & Professional Training. **Training in the performance, use and application of ASTM standard: RBCA fate and transport models: compendium and selection guidance**. Washington, 1999a. 104 p.

\_\_\_\_\_. United States Office of Emergency. Environmental Protection and Remedial. Oil Program Center. **Understanding oil spills and oil spill response in freshwater environments**. Washington, 1999b.

\_\_\_\_\_. Office of Environmental Information. **Toxic release inventory**. Washington, 1999c. Disponível em: <<http://www.epa.gov/triexplorer/chemical.htm>>. Acesso em: 3 mar. 2002.

\_\_\_\_\_. Technology Innovation Office. **Treatment technologies screening matrix and reference guide: version 4.0**. Washington, 2001. Disponível em: <[http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2\\_7\\_1.html](http://www.frtr.gov/matrix2/section2/2_7_1.html)>. Acesso em: 10 jun. 2002.

VAN VLIET, C.; SWAEN, G. M. H.; MEIJERS, J. M. M.; SLANGEN, J.; BOORDER, T.; STURMANS, F. Prenarcotic and neurasthenic symptoms among dutch workers exposed to organic solvents. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 46, p. 586-590, 1989.

VASHEGHANI-FARAHANI, E.; MEHRNIA, M. Bio-physicochemical treatment of oil contaminated sea water. **J. Petrol. Sci. Eng.**, v. 26, p. 179-185, 2000.

VASUDEVAN, N.; RAJARAM, P. Bioremediation of oil sludge-contaminated soil. **Environ. Internat.**, v. 26, p. 409-411, 2001.

VORHEES, D. J.; GUSTAFSON, J.; WEISMAN, W. **Human health for risk-based evaluation of petroleum release sites**: implementing the working group approach. Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, 1999. (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v. 5).

WATANABE, T. Cytogenetics and cytogenetica of cultural lymphocytes from benzene-exposed workers. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 46, n. 1, p. 31-41, 1988.

WESTERN STATES PETROLEUM ASSOCIATION. **Chemical and physical characteristics of crude oil, gasoline, and diesel fuel**: a comparative study. Western States Petroleum Association, 1993.

WONG, O; RAABE, G. K. Multiple myeloma and benzene exposure in a multinational cohort of more than 250,000 petroleum workers. **Regul. Toxicol. Pharmacol.**, v. 26, p. 188-199, 1997.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Selected petroleum products**. Geneva, 1982 (Environmental Health Criteria, v. 20).

\_\_\_\_\_. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Toluene**. Geneva, 1986. (Environmental Health Criteria, v. 52).

\_\_\_\_\_. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Benzene**. Geneva, 1993. (Environmental Health Criteria, v. 150).

\_\_\_\_\_. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Assessing human health risks of chemicals**: derivation of guidance values for health-based exposure limits. Geneva, 1994. (Environmental Health Criteria, v. 170).

\_\_\_\_\_. **Diesel fuel and exhaust emissions**. Geneva, 1996. (Environmental Health Criteria, v. 171).

\_\_\_\_\_. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons**. Geneva, 1998. (Environmental Health, Criteria, v. 202).

\_\_\_\_\_. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Principles for the assessment of risks to human health from exposure to chemicals**. Geneva, 1999. (Environmental Health, Criteria, v. 210).

XIE, S.; YAO, T.; KANG, S.; XU, B.; DUAN, K.; THOMPSON, L. G. Geochemical analyses of a himalayan snowpit profile: implications for atmospheric pollution and climate. **Organic Chem.**, v. 31, p. 15-23, 2000.

YANG, R. S. H.; EL-MASRI, H. Á.; THOMAS, R. S.; CONSTAN, A. A.; TESSARI, J. D. The application of physiologically based pharmacokinetic/pharmacodynamic (PBPK/PD) modeling for exploring risk assessment approaches of chemical mixtures. **Toxicol. Lett.**, v. 79, p. 193-200, 1995.

YARDLEY-JONES, A.; ANDERSON, D.; LOVELL, D. P.; JENKINSON, P. C. Analysis of chromosomal aberrations in workers exposed to low level benzene. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 47, n. 1, p. 48-51, 1990.

\_\_\_\_\_; PARKE, D. V.; ANDERSON, D. The toxicity of benzene and its metabolism and molecular pathology in risk assessment. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 48, p. 437-444, 1991.

ZAHLSEN, K.; EIDE, I.; NILSEN, A. M.; NILSEN, O. G. Inhalation kinetics of C6 to C10 aliphatic, aromatic and naphthenic hydrocarbons in rats after repeated exposures. **Pharmacological Toxicology**, v. 71, p. 144-149, 1992.

ZANARDI, E.; BICEGO, M.; WEBER, R. Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. **Marine Poll. Bull.**, v. 38, n. 5, p. 410-413, 1999.

ZENICK, H.; GRIFFITH, J. The role specimen banking in risk assessment. **Environment Health Perspectives**, v. 3, n. 103, p. 9-12, 1996.

ZHU, H.; LI, Y.; TRUSH, M. A. Differences in xenobiotic detoxifying activities between bone marrow stromal cells from mice and rats: implications for benzene-induced hematotoxicity. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 46, p. 183-201, 1995.

