

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GEANNA ALVES SANTOS DA CRUZ

**Avaliação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo na Água Subterrânea
Estudo de Caso em Posto Revendedor de Combustível**

São Paulo
2024

Avaliação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo na Água Subterrânea
Estudo de Caso em Posto Revendedor de Combustível

Monografia – Revisão 01

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof. Sasha Tom Hart

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na Publicação

Cruz, Geanna Alves Santos da

Avaliação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo na Água Subterrânea - Estudo de Caso em Posto Revendedor de Combustível / G. A. S. Cruz -- São Paulo, 2024.

49 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Hidrocarbonetos 2.TPH fracionado 3.Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos 4.Águas subterrâneas 5.Postos de combustíveis I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

CRUZ, Geanna Alves Santos. **Avaliação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo na Água Subterrânea - Estudo de Caso em Posto Revendedor de Combustível**. 2024. 49 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

A demanda crescente por petróleo tem levado a desafios ambientais significativos, tendo como relação a contaminação do solo e da água. Diante desse cenário, torna-se relevante o estudo da investigação da contaminação por Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) em águas subterrâneas, ressaltando a necessidade crítica de avaliação e gestão eficazes de áreas contaminadas. A ausência de critérios e valores orientadores específicos para TPH no cenário brasileiro é considerado e discutido neste estudo, onde isso contrasta com a abordagem da USEPA que utiliza Níveis Regionais de Triagem (RSLs) para avaliar e gerenciar contaminações, evidenciando a necessidade de atualização das normas e práticas regulatórias no Brasil. A monografia em questão aborda a investigação da contaminação por TPH em um posto revendedor de combustível em Brasília/DF, utilizando uma abordagem metodológica abrangente que inclui revisão bibliográfica, levantamento de dados históricos e interpretação dos resultados das análises químicas. A pesquisa revela a complexidade da detecção, avaliação e remediação de áreas contaminadas por TPH, sublinhando a importância de abordagens analíticas avançadas que permitam uma caracterização da contaminação. Com base na avaliação realizada no posto revendedor de combustível, os resultados das amostras de água subterrânea realizada em 2022, mostraram que as concentrações para hidrocarbonetos alifáticos foram maiores em relação os hidrocarbonetos aromáticos, enquanto nas amostras de 2023 essa relação se inverteu, onde os aromáticos estiveram maiores em relação aos alifáticos. Tal evento mostra que o sistema de remediação por extração multifásica (MPE) (ativo de janeiro de 2022 a março de 2023), pode ter interferido e contribuído para a o particionamento dos contaminantes, causando a variação das frações de carbono de TPH em 2022 e 2023.

Palavras-chave: hidrocarbonetos, TPH fracionado, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, águas subterrâneas, postos de combustíveis.

ABSTRACT

CRUZ, Geanna Alves Santos. **Assessment of Total Petroleum Hydrocarbons in Groundwater - Case Study at a Gas Reseller Station**. 2024. 49 f. Monograph (MBA in Contaminated Area Management, Sustainable Urban Development and Brownfields Revitalization) – Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2024.

The growing demand for oil has led to significant environmental challenges, including soil and water contamination. Given this scenario, the study of the investigation of contamination by Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in groundwater becomes relevant, highlighting the critical need for effective assessment and management of contaminated areas. The absence of specific criteria and guiding values for TPH in the Brazilian scenario is considered and discussed in this study, where this contrasts with the USEPA approach that uses Regional Screening Levels (RSLs) to evaluate and manage contaminations, highlighting the need to update standards and regulatory practices in Brazil. The monograph in question addresses the investigation of TPH contamination at a gas station in Brasília/DF, using a comprehensive methodological approach that includes bibliographical review, historical data collection and interpretation of the results of chemical analyzes. The research reveals the complexity of detecting, evaluating and remediating areas contaminated by TPH, highlighting the importance of advanced analytical approaches that allow for the characterization of contamination. Based on the assessment carried out at the fuel dealer station, the results of groundwater samples carried out in 2022 showed that the concentrations for aliphatic hydrocarbons were higher in relation to aromatic hydrocarbons, while in the 2023 samples this relationship was inverted, where aromatic were higher in relation to the aliphatic ones. This event shows that the multiphase extraction (MPE) remediation system (active from January 2022 to March 2023) may have interfered and contributed to the partitioning of contaminants, causing the variation in TPH carbon fractions in 2022 and 2023.

Keywords: hydrocarbons, fractionated TPH, aromatic and aliphatic hydrocarbons, groundwater, gas stations.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE QUADROS	VII
1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 Justificativa.....	11
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Desenvolvimento do Gerenciamento de Áreas Contaminadas.....	13
3.1.1 Legislação Ambiental	13
3.1.2 Gerenciamento de Área Contaminada.....	15
3.2 Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	17
3.2.1 Definição e Composição Química.....	17
3.2.2 Legislação Ambiental sobre o TPH.....	20
3.2.3 Desafios e Detecção do TPH.....	23
3.2.4 Toxicidade e Risco à Saúde Humana	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
5 RESULTADOS OBTIDOS	28
5.1 Caracterização da Área em Estudo.....	28
5.1.1 Localização da área	28
5.1.2 Histórico da Contaminação	28
5.1.3 Instalações Atuais.....	30
5.1.4 Sistema de Monitoramento da Água Subterrânea	30
5.1.5 Meio Físico	31
5.1.5.1 <i>Geologia, Geomorfologia e Pedologia</i>	31
5.1.5.2 <i>Hidrogeologia e Hidrografia</i>	32
5.2 Coleta das Amostras e Análises Químicas	33
5.3 Resultados Laboratoriais	34
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	40
7 CONCLUSÃO.....	43
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização dos poços existentes.....	31
Figura 2 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Alifáticos médio.	38
Figura 3 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Aromáticos médio.	38
Figura 4 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Aromáticos alto.	39
Figura 5 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Alifáticos baixo.	39
Figura 6 – Gráfico comparativo das concentrações dos poços contaminados em 2022 e 2023.	40
Figura 7 – Gráfico comparativo das concentrações de alifáticos e aromáticos em 2022 e 2023.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados analíticos das amostras de água subterrânea para TPH Fracionado.....	35
--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Frações representativas de TPH.	25
Quadro 2 – Poços de monitoramento acima da referência adotada.....	37

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da atividade industrial, motivado pelo aumento populacional, tem desempenhado um papel significativo no aumento da exploração e comercialização de petróleo, resultando em uma série de desafios ambientais relacionados à contaminação do solo e da água (Bathrinath et al., 2021). A extração, refino e distribuição de petróleo e seus derivados envolvem uma série de processos que podem levar à liberação de substâncias químicas nocivas no ambiente, contribuindo assim para a contaminação do solo e da água (Guimarães, 2007; Tiburtius et al., 2004).

A atividade industrial associada à exploração de petróleo frequentemente resulta em vazamentos de óleo, derramamentos acidentais e descargas não intencionais de produtos químicos, que contaminam o solo e podem percolar para as águas subterrâneas, impactando negativamente os ecossistemas aquáticos e representando riscos para a saúde humana (Bathrinath et al., 2021). Além disso, as práticas de refino de petróleo e os processos de armazenamento e transporte de seus derivados também podem levar à contaminação do solo e da água devido à liberação de produtos químicos e subprodutos tóxicos (Lima et al., 2017, Oliveira, 1992; Sarkar et al., 2005).

A contaminação do solo e da água por substâncias provenientes da indústria petrolífera, especialmente devido a vazamentos de tanques de armazenamento de combustíveis, podem resultar na liberação de uma variedade de substâncias químicas nocivas no ambiente, incluindo hidrocarbonetos, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), metais pesados, como chumbo e mercúrio, e compostos orgânicos voláteis (COVs), como tricloroetileno (TCE) e tetracloroetileno (PCE) (Correa, 2017; Trovão, 2006).

Além disso, é importante citar que os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) desempenham um papel fundamental na avaliação e remediação de áreas contaminadas, fornecendo informações para orientar as medidas de gerenciamento e mitigação dos impactos da contaminação petrolífera. Ao quantificar a concentração total de hidrocarbonetos presentes no ambiente afetado, o TPH permite uma avaliação abrangente da extensão e da gravidade da contaminação, facilitando a identificação de áreas prioritárias para intervenção e a definição de metas de remediação adequadas (Choi, 2020; Correa, 2017).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), juntamente com Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR) enfatiza que essas substâncias podem ter efeitos adversos na saúde humana e nos ecossistemas, podendo causar problemas respiratórios, câncer, danos ao sistema nervoso central e danos aos ecossistemas aquáticos e

terrestres (ATSDR, 1999; USEPA, 1999). A compreensão desses fatores é fundamental para desenvolver estratégias eficazes de gerenciamento de áreas contaminadas no local, ao ponto de mitigar os impactos negativos dessas substâncias nocivas, restaurar a saúde ambiental e proteger as gerações futuras (Barbosa, 2022, Khan et al., 2018; Ossai, 2019).

Dentro dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), há várias frações que representam diferentes classes de hidrocarbonetos. Algumas das mais comuns incluem o TPH Fingerprint, que permite a identificação específica dos compostos individuais, auxiliando na determinação da origem da contaminação e no desenvolvimento de estratégias de remediação (Speck, 2019 e USEPA, 1991). O TPH GRO (Gasoline Range Organics) compreende os hidrocarbonetos de faixa de gasolina (C6-C10/12); TPH DRO (Diesel Range Organics) inclui hidrocarbonetos de faixa de diesel (C8/12 a C24/28), além do TPH ORO (Oil Range Organics), que inclui hidrocarbonetos de faixa de óleo lubrificante (C28-C40) (ATSDR, 1999; Sousa, 2023). O TPH Fracionado permite uma avaliação mais detalhada da composição química da contaminação e dos seus efeitos no meio ambiente. Todas essas frações são importantes para determinar a extensão da contaminação por hidrocarbonetos e orientar as medidas de gerenciamento e remediação necessárias (ATSDR, 1999; Speck, 2019).

Atualmente o TPH Fracionado é amplamente considerado como a abordagem mais adequada para a avaliação da contaminação, onde divide os hidrocarbonetos em frações com base no tamanho da cadeia de carbono, permitindo uma caracterização mais detalhada dos contaminantes presentes no ambiente. As frações de TPH Fracionado incluem TPH de cadeia curta (C6-C10), cadeia média (C10-C16) e cadeia longa (C16-C36), onde também separam as cadeias abertas (alifáticas) e fechadas (aromáticas). Essa abordagem é crucial para entender a composição específica dos hidrocarbonetos presentes na área contaminada e orientar as estratégias de remediação adequadas (ATSDR, 1999; Khan et al., 2018, USEPA, 1999; USEPA, 2023a).

Portanto, é crucial que medidas de gerenciamento ambiental sejam implementadas para mitigar os impactos negativos da atividade industrial relacionada à exploração de petróleo. Isso inclui o desenvolvimento e a implementação de práticas de prevenção de vazamentos, tecnologias de remediação de áreas contaminadas e estratégias de monitoramento ambiental contínuo para garantir a proteção dos recursos naturais e a saúde pública (Barbosa, 2020; IPT, 2014).

No contexto legal, o gerenciamento de áreas contaminadas é regido por uma variedade de leis e regulamentos, que variam de acordo com o país e a jurisdição. Essas legislações estabelecem diretrizes para a identificação, avaliação e remediação de áreas contaminadas, bem

como para a responsabilização das partes envolvidas na contaminação. O cumprimento dessas regulamentações é fundamental para garantir a proteção da saúde pública e do meio ambiente (IPT, 2014).

Cabe citar que a aplicação do TPH no gerenciamento de áreas contaminadas apresenta desafios significativos. A ausência de valores orientadores padronizados para o TPH em nível nacional pode dificultar a interpretação dos resultados e a definição de metas de remediação adequadas (Guedes, 2020). Além disso, a complexidade do grupo de substâncias químicas do TPH, sendo elas agrupadas exclusivamente em função do número de carbonos, exigem abordagens analíticas avançadas e uma compreensão aprofundada das características específicas de cada local contaminado (Guedes, 2020, ITRC, 2018; Ossai, 2019).

Todavia, a utilização das frações de hidrocarbonetos de petróleo (TPH Fracionado) apresentam como uma alternativa para avaliação do TPH no GAC, onde a implantação do TPH no gerenciamento de áreas contaminadas deve ser realizada adequadamente, após a avaliação do modelo conceitual da área, para que seja possível avaliar a delimitação da contaminação existente no local, garantindo viabilidade e eficiência nos dados e resultados a serem obtidos (CETESB, 2017, Correa, 2017; ITRC, 2018 e Khan et al., 2018).

Além dos aspectos legais, o gerenciamento de áreas contaminadas também tem implicações significativas do ponto de vista econômico e social. Os custos associados à investigação e remediação de áreas contaminadas podem ser substanciais, envolvendo despesas com amostragem, análise laboratorial, engenharia de remediação e monitoramento de longo prazo. Esses custos podem recair sobre os proprietários do terreno contaminado, as empresas responsáveis pela contaminação ou, em alguns casos, sobre os contribuintes (Correa, 2017; IPT, 2014).

Por fim, esta pesquisa se propõe a explorar o papel dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) no gerenciamento de áreas contaminadas, analisando os desafios, as melhores práticas e as perspectivas futuras relacionadas a esse parâmetro, por meio de uma revisão crítica da literatura existente e estudos de caso. Ao final, espera-se contribuir para o avanço do conhecimento e o desenvolvimento de abordagens mais eficazes para enfrentar esse importante desafio ambiental, com foco especial em um estudo de caso em um posto revendedor de combustível.

1.1 Justificativa

A avaliação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) na água subterrânea, com foco em postos revendedores de combustível, representa uma temática de extrema relevância ambiental e social. Com o aumento da atividade industrial, especialmente no setor petrolífero, a contaminação por hidrocarbonetos tem se tornado uma preocupação global devido aos seus impactos negativos na saúde humana, nos ecossistemas e nos recursos naturais. Nesse contexto, os postos revendedores de combustível emergem como potenciais fontes de contaminação devido aos vazamentos de tanques de armazenamento e às operações diárias.

Este estudo se justifica pela necessidade de compreender a extensão e os efeitos da contaminação por TPH na água subterrânea. A avaliação dos níveis de TPH é crucial para identificar potenciais riscos à saúde pública e ao meio ambiente, bem como para orientar medidas de remediação e prevenção eficazes, cujo local escolhido para tal análise se refere a um posto revendedor de combustíveis, sendo comum em grandes cidades.

Portanto, este trabalho pretende contribuir para o avanço do conhecimento científico sobre a contaminação por TPH em postos revendedores de combustível, fornecendo insights valiosos para profissionais e pesquisadores envolvidos na gestão ambiental de áreas contaminadas. Ademais, busca-se subsidiar políticas públicas e práticas de monitoramento mais eficientes, visando à preservação da qualidade da água subterrânea e à promoção da saúde pública.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar uma avaliação abrangente dos níveis de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) na água subterrânea, com foco em um estudo de caso em um posto revendedor de combustível.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar um levantamento do modelo conceitual da área em estudo, dados históricos e informações relevantes sobre o posto revendedor de combustível em estudo, incluindo registros de operações, incidentes anteriores, práticas de manuseio de combustíveis e medidas de controle ambiental adotadas.
- Analisar os resultados históricos das campanhas de monitoramento da água subterrânea, utilizando técnicas analíticas adequadas para quantificar os níveis de TPH e identificar possíveis variações espaciais e temporais na contaminação.
- Interpretar os resultados das análises laboratoriais em conjunto com os dados históricos e informações levantadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desenvolvimento do Gerenciamento de Áreas Contaminadas

3.1.1 Legislação Ambiental

No Brasil, o gerenciamento de áreas contaminadas foi iniciado no estado de São Paulo, sendo considerado um dos estados com legislação ambiental mais avançada com constantes atualizações das normas e valores orientadores, e tendo uma legislação referência em âmbito nacional, onde começou a ter pautas ambientais em 1976, com a publicação da Lei nº 997 de 31 de maio de 1976 que institui o sistema de prevenção e controle do meio ambiente (Correa, 2017; São Paulo, 1976; Santos, 2022).

As diretrizes previstas na Lei nº 997/1976 são regulamentadas no Decreto nº 8468 de 8 de setembro de 1976, detalhando os procedimentos, atividades potenciais poluidoras, limites de referência e processo de licenciamento ambiental, exigindo das atividades potencialmente poluidoras medidas de prevenção e prévia autorização por meio da emissão das licenças ambientais, onde neste processo, o órgão poderá exigir adequações no projeto (Correa, 2017; São Paulo, 1976; Santos, 2022).

Em 2001, em uma cooperação técnica entre a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e o governo Alemão, foi elaborado um Manual de Áreas Contaminadas, sendo um marco importante para o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC), na qual dispõe de procedimentos técnicos para os estudos ambientais, direcionando de que forma os estudos ambientais deveriam ser elaborados. A publicação do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas disponibilizou aos técnicos e consultores conteúdos de qualidade, sendo um importante passo para a evolução técnica do assunto na realidade paulista, e por consequência, na esfera brasileira (CETESB, 2001; IPT, 2014; Santos, 2022). No mesmo ano a cooperativa publicou os valores orientadores (VOR) da CETESB no “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores de Referência para Solos e Água Subterrânea no Estado de São Paulo” contendo 37 substâncias com valores definidos (CETESB, 2001).

Em 2008, no âmbito nacional, foi publicada a Resolução CONAMA nº 396 de 3 de abril de 2008 em que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Esta normativa visa enquadrar e classificar as águas subterrâneas de acordo com sua classe de qualidade da água subterrânea, definindo Valores Orientadores de Referência para a água subterrânea (CONAMA, 2008). Já em 2009, em São Paulo

foi publicado a Lei Estadual nº 13.577 de 2009 que dispõe da proteção de solo e o gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) (São Paulo, 2009), sendo normatizado em 2013 pelo Decreto nº 59.263/2013 (São Paulo, 2013) que abordam conceitos, definições e diretrizes gerais relativos ao GAC.

Ainda no mesmo ano, a Lei Estadual nº 13.577 de 2009, serviu como base para a elaboração da Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009 no âmbito nacional, onde dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, para os procedimentos, obrigações e exigências nos estudos ambientais no âmbito nacional (CONAMA, 2009; IPT, 2014; Santos, 2022).

Em 2017, em São Paulo, a DD nº 103/2007 emitida pela CETESB, foi revogada pela Decisão de Diretoria nº 038/2017/IE, onde dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências (CETESB, 2017).

Em 2021, ainda em São Paulo, a CETESB emitiu a Decisão de Diretoria nº 125/2021/IE, onde veio com a atualização dos valores orientadores (VOR), separados em Valor de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Intervenção (VI) para os solos, conforme o uso da área (Residencial, Agrícola ou Industrial) e para as águas subterrâneas. Cabe citar que os valores orientadores apresentados foram para substâncias inorgânicas, hidrocarbonetos aromáticos voláteis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, benzeno clorados, etanos clorados, etenos clorados, metanos clorados, fenóis clorados, fenóis não clorados, ésteres fálcos, pesticidas e outras substâncias como PCBs, Dioxinas e Furanos (CETESB, 2021; Santos, 2022).

Atualmente, os estados brasileiros que não apresentam uma instrução normativa, resolução e/ou decreto relacionado ao gerenciamento de áreas contaminadas, acabam utilizando como referência as diretrizes apresentadas na Resolução CONAMA nº 420/2009. Cabe citar que fora de São Paulo, alguns estados acabam seguindo as orientações apresentadas pela CETESB, devido a uma forte influência do órgão ambiental para os demais estados. Caso haja necessidade de investigar substâncias químicas de interesse que não apresentam valores orientadores no âmbito brasileiro, deve-se recorrer à literatura estrangeira para tal análise (CONAMA, 2009).

Diante disso, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency - USEPA*), apresenta os valores orientadores de qualidade da água

e do solo pela lista denominada Níveis Regionais de Triagem, em inglês *Regional Screening Levels (RSL)* sendo que o tema é classificado com prioridade do EUA. Os valores consideram as seguintes vias de exposição: 1) Ingestão de Solo: Usos derivados do solo; 2) Inalação do ar do solo (Compostos Voláteis); 3) Migração para a água subterrânea (Santos, 2022; USEPA, 2023a).

Os valores orientadores a serem seguidos pela USEPA são atualizados regularmente, onde a última atualização ocorreu em novembro de 2023, sendo possível obter o pronunciamento da instituição sobre a atualização da *Lista Regional Screening Levels (RSL)* (Santos, 2022; USEPA, 2023a).

3.1.2 Gerenciamento de Área Contaminada

Uma área contaminada pode ser caracterizada pela presença de poluição ou contaminação resultante da introdução planejada, acidental ou natural de substâncias e/ou resíduos depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados no local. Esses poluentes podem se concentrar em diferentes compartimentos ambientais, como solo, sedimentos, rochas, materiais de aterro, águas subterrâneas e outras áreas não saturadas ou saturadas, além de poderem afetar estruturas de construções, como paredes e pisos (CETESB, 2023; CORREA, 2017).

Os poluentes ou contaminantes podem se deslocar e disseminar por diferentes vias, como o ar, o solo em si, as águas subterrâneas e superficiais, resultando na alteração das características naturais desses meios e acarretando impactos negativos ou riscos para os recursos a serem protegidos, tanto dentro da área afetada quanto em suas proximidades (CETESB, 2023; Finotti et. al., 2001).

Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente, são considerados bens a proteger: 1) a saúde e o bem-estar da população; 2) a fauna e flora; 3) a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza/paisagem; 4) a ordenação territorial e planejamento regional e urbano; 5) a segurança e ordem pública (Brasil, 1981, CETESB, 2023).

No cenário nacional, a Resolução CONAMA n° 420/2009 estabelece obrigações legais, técnicas, procedimentos e valores orientadores para os estudos ambientais em áreas contaminadas, classificando os solos conforme a concentração de contaminantes em relação aos valores orientadores. Na resolução existe 3 valores orientadores, os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) admitindo características naturais do solo, o Valor de Prevenção (VP) indicando alguma alteração sem comprometer as funções do solo, e o Valor de Investigação (VI) que variam conforme

o uso, podendo ser agrícola, residencial ou industrial, exigindo assim ações de investigação no *site* se for ultrapassado (CONAMA, 2009; Santos, 2022).

A vistas da esfera do Estado de São Paulo, a CETESB é um dos principais promotores do tema e atualmente umas das legislações brasileiras mais avançadas devido aos esforços realizados nos últimos 30 anos, como criação de normativas e o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Atualmente, as principais normativas da CETESB sobre o tema é a Decisão de Diretoria nº 038/2017/C que normatiza o Gerenciamento de áreas Contaminadas, e a Decisão de Diretoria nº 125/2021/E que realizou a atualização dos Valores Orientadores de Referência (VOR), organizados da mesma forma que a Resolução CONAMA 420 (CETESB, 2023; ITP, 2014).

Conforme apresentado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) na Decisão de Diretoria Nº 038/2017/C, a metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas é composta de dois processos: o Processo de Identificação de Áreas Contaminadas e o Processo de Reabilitação de Áreas Contaminadas (CETESB, 2017).

O Processo de Identificação de Áreas Contaminadas objetiva identificar as áreas contaminadas, determinar sua localização e características e avaliar os riscos a elas associados, possibilitando a decisão sobre a necessidade de adoção de medidas de intervenção. Esse processo é constituído por seis etapas: 1) Identificação de Áreas com Potencial de Contaminação; 2) Priorização de Áreas com Potencial de Contaminação; 3) Avaliação Preliminar; 4) Investigação Confirmatória; 5) Investigação Detalhada; 6) Avaliação de Risco. Já o Processo de Reabilitação de Áreas Contaminadas possibilita selecionar e executar, quando necessárias, as medidas de intervenção, visando reabilitar a área para o uso declarado, sendo constituído por três etapas: 1) Elaboração do Plano de Intervenção; 2) Execução do Plano de Intervenção; 3) Monitoramento para Encerramento (CETESB, 2017).

As principais fontes potenciais de contaminação dos solos superficiais, subsuperficiais e das águas subterrâneas são as atividades relacionadas ao armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, incluindo os combustíveis derivados de petróleo, produtos químicos, substâncias tóxicas e resíduos e alguns materiais de apoio a produção; abordando também atividades minerárias que expõem o aquífero; sistemas de saneamento e o gerenciamento de resíduos sólidos, sendo eles comuns (lixões e aterros sanitários) e industriais (indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, eletroeletrônicas, alimentícias, galvanoplastias, curtume) (CETESB, 2023).

Em relação a elaboração dos estudos ambientais no exterior, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) é a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, onde utiliza uma metodologia denominada “*Triad Approach, Expedite Site and Site*

assessment” no qual consiste em: 1) Tomada de decisão rápida e em campo: acompanhamento em campo de um profissional experiente permitirá análise dos dados obtidos e constante revisão do plano de trabalho; 2) Modelo Conceitual (MC) da área tem de ser alvo de constante revisão e adaptações, não ter um modelo fixo, e sim um MC em constante evolução e crescimento, assim, diminuindo as incertezas no processo; 3) Equipamento de coleta apresentar capacidade de coleta de dados de alta resolução (amostragem com baixos espaçamentos entre si, de forma contínua e lógica com as características da área (ASTDR, 1999; Riyis, 2012; Santos, 2022).

Essa metodologia prevê primeiramente a obtenção de dados em alta quantidade e em tempo real, podendo assim auxiliar na tomada de decisão em campo, direcionando melhor os esforços na etapa de compreensão do problema e como produto desta investigação a elaboração e constante revisão do Modelo Conceitual da Área. Estes mesmos princípios são observados na DD nº 038/2017 com a sugestão de técnicas de investigação com alta resolução para os estudos ambientais a serem elaborados (CETESB, 2017; Santos, 2022).

3.2 Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

3.2.1 Definição e Composição Química

Com o aumento da industrialização do país e do avanço populacional, os produtos derivados do petróleo são considerados uma das principais fontes de energia para a indústria e para a vida cotidiana. Um dos principais componentes das principais fontes de petróleo são os hidrocarbonetos (ou seja, moléculas que consistem apenas em átomos de carbono e hidrogênio), podendo atingir aproximadamente 98% da composição total além de outros compostos orgânicos que normalmente contêm enxofre, nitrogênio ou oxigênio e constituintes inorgânicos, como metais (ASRDR, 1999; ITRC, 2018).

A contaminação por hidrocarbonetos de petróleo no meio físico pode ser identificada em uma variedade de locais, incluindo áreas de armazenamento, manuseio e uso de produtos petrolíferos, tanto em descargas marítimas quanto terrestres. Essa contaminação pode afetar propriedades vizinhas com diferentes usos de terra, como residenciais, comerciais ou institucionais, em relação aos locais de liberação dos hidrocarbonetos (ITRC, 2018). Esses locais incluem desde postos de gasolina com tanques de armazenamento subterrâneos ou acima do solo, tanques de óleo para aquecimento residencial, até grandes instalações industriais, como terminais de armazenamento, refinarias e fábricas de gás manufacturado (DAS e CHANDRAN, 2010; Finotti et al., 2001).

Os Hidrocarbonetos de Petróleo referem-se aos hidrocarbonetos encontrados naturalmente no petróleo bruto ou em seus produtos derivados. Os hidrocarbonetos de petróleo podem incluir uma variedade de compostos, como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Durante o processo de refino do petróleo, conhecido como destilação fracionada, o petróleo bruto é separado em frações com pontos de ebulição semelhantes (ATSDR, 1999). Essas frações incluem a nafta, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel e óleos combustíveis mais pesados, cada uma delas com aplicações específicas e de grande importância econômica (ATSDR, 1999; Kolesnikovas, 2006).

Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem uma classe de compostos orgânicos caracterizados pela presença de anéis benzênicos em sua estrutura molecular. São mais solúveis em água do que os hidrocarbonetos alifáticos com número semelhante de átomos de carbono, o que os torna mais móveis no ambiente (ITRC, 2018). Esses compostos estão presentes em praticamente todos os tipos de petróleo, embora em quantidades pequenas na maioria deles. São conhecidos por sua alta toxicidade, com capacidade inerente de causar efeitos adversos em organismos vivos, e são associados a efeitos não carcinogênicos e carcinogênicos, devido à sua lenta degradação (Kolesnikovas, 2006).

Eles podem ser divididos em duas categorias principais: os Hidrocarbonetos Monoaromáticos, também conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), que possuem apenas um anel aromático e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH), que consistem em compostos com dois ou mais anéis aromáticos (ITRC, 2018; Tiburtius et al., 2004).

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos e têm maior mobilidade devido à sua solubilidade em água ser significativamente maior, comparados aos hidrocarbonetos alifáticos. Além disso, apresentam uma toxicidade crônica mais significativa, o que aumenta seu potencial de causar danos ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, a presença de hidrocarbonetos aromáticos em locais contaminados exige uma atenção especial devido aos seus impactos adversos e à dificuldade de remediação associada a esses compostos (ASTDR, 1999; Tiburtius et al., 2004).

Os hidrocarbonetos alifáticos são uma classe de compostos orgânicos que consistem em cadeias lineares ou ramificadas de átomos de carbono, sem anéis benzênicos em sua estrutura, sendo os alcanos (parafinas), alcenos (olefinas), alcinos (acetilenos). Eles são geralmente menos solúveis em água do que os hidrocarbonetos aromáticos e têm uma degradação mais rápida no meio ambiente (ITRC, 2018).

Os alcanos ou parafinas, são hidrocarbonetos alifáticos saturados, caracterizados por ligações simples entre os átomos de carbono. Eles são os componentes mais comuns do petróleo bruto e são amplamente utilizados como combustíveis e na fabricação de produtos químicos (ATSDR, 1999). Os alcenos, ou olefinas, possuem pelo menos uma ligação dupla em sua estrutura, conferindo-lhes uma maior reatividade química em comparação com os alcanos. Eles são encontrados em combustíveis, solventes e na indústria petroquímica para a produção de plásticos e polímeros (ATSDR, 1999; ITRC, 2018). Por fim, os alcinos, ou acetilenos, apresentam uma ligação tripla entre dois átomos de carbono em suas moléculas, o que os torna altamente reativos. Eles são utilizados principalmente na indústria química para síntese de produtos orgânicos e na soldagem e corte de metais (ATSDR, 1999; Correa, 2017).

Embora os hidrocarbonetos alifáticos sejam geralmente menos tóxicos do que os hidrocarbonetos aromáticos, eles ainda podem representar riscos para o meio ambiente e a saúde humana em caso de vazamentos ou derramamentos. Sua presença em áreas contaminadas pode exigir medidas de remediação para prevenir danos adicionais ao ecossistema e às fontes de água subterrânea (ITRC, 2018).

Em relação aos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), eles são uma medida quantitativa da quantidade total de hidrocarbonetos presentes em um compartimento ambiental, como solo, água ou ar. Essa massa abrange não apenas os hidrocarbonetos de petróleo, mas também outros hidrocarbonetos de origem natural ou antropogênica. O TPH é comumente utilizado em estudos de avaliação de risco ambiental, investigações de contaminação e monitoramento de locais contaminados (ITRC, 2018).

Dentro dos TPH, tem-se o TPH *Fingerprint*, onde se refere à análise detalhada da composição dos hidrocarbonetos presentes em uma amostra, por análises químicas, permitindo a quantificação da massa e identificação específica dos compostos individuais. Além disso, existem algumas frações que representam diferentes classes de hidrocarbonetos, cada uma com características e propriedades distintas (Speck, 2019 e USEPA, 1991).

O TPH GRO (Gasoline Range Organics) compreende os hidrocarbonetos de faixa de gasolina (C6-C10/12), associados a vazamentos de postos de gasolina e tanques de combustível. Já o TPH DRO (Diesel Range Organics) inclui hidrocarbonetos de faixa de diesel (C8/12 a C24/28), geralmente compostos de peso molecular um pouco mais elevado, associados principalmente a vazamentos de tanques de armazenamento de diesel e sistemas de combustível, além do TPH ORO (Oil Range Organics), que inclui hidrocarbonetos de faixa de óleo lubrificante (C28-C40) (ATSDR, 1999 e Sousa, 2023).

O TPH Fracionado refere-se à análise dos hidrocarbonetos em diferentes faixas de peso molecular, permitindo uma avaliação mais detalhada do grupo de substâncias químicas de interesse (SQIs) incluído em cada faixa separada e uma melhor compreensão de seus principais efeitos no meio ambiente. Essa técnica divide os hidrocarbonetos em frações com base no número de átomos de carbono na cadeia, o que proporciona uma compreensão mais precisa da distribuição e da natureza dos compostos presentes no ambiente contaminado (ATSDR, 1999; Khan et al., 2018 e USEPA, 1999).

As frações comuns de TPH Fracionado incluem: 1) TPH de cadeia curta: Compreende hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como metano, etano, propano e butano. Esses compostos são altamente voláteis e podem se mover facilmente através do solo e da água subterrânea; 2) TPH de cadeia média: sendo compostos são menos voláteis que os de cadeia curta e podem permanecer no solo por períodos mais longos, afetando a qualidade da água subterrânea, como hexano, heptano, octano e nonano; 3) TPH de cadeia longa: são compostos menos voláteis e podem persistir no ambiente por longos períodos, representando um risco potencial para a saúde humana e o meio ambiente devido à sua toxicidade e capacidade de bioacumulação, como dodecano, tridecano e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) (ITRC, 2018).

Além disso, cabe citar que o TPH Total pode conter outros componentes, com uma medição mais ampla de matéria orgânica total, onde em áreas de ocorrência natural, o valor medido de TPH pode incluir matéria orgânica natural, produtos químicos e metabólitos (ou seja, subprodutos de degradação), dependendo da fonte de contaminação e das condições ambientais específicas; mas cabe citar que tal evento não se repete na maioria das áreas com efeito antrópico (ATSDR, 1999; ITRC, 2018; USEPA, 1999).

3.2.2 Legislação Ambiental sobre o TPH

As normativas brasileiras não definem atualmente valores orientadores para TPH. Inicialmente, os métodos de teste de TPH baseavam-se em gravimetria (Método 413 da EPA), utilizados para medir concentrações de óleo e graxa, em conformidade com os programas de monitoramento de tratamento de águas residuais regulamentados pelo governo federal dos Estados Unidos. Naquela época, apenas alguns estados empregavam métodos de análise abrangentes de TPH, como produtos orgânicos para gasolina (GRO) e produtos orgânicos para diesel (DRO), ou realizavam a avaliação de compostos químicos individuais, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (ITRC, 2018).

No entanto, a evolução tecnológica e as demandas por uma avaliação mais precisa da contaminação ambiental impulsionaram o desenvolvimento de métodos analíticos mais sofisticados, como cromatografia gasosa e cromatografia líquida, que permitem uma análise detalhada dos diferentes grupos de hidrocarbonetos presentes no TPH, proporcionando uma compreensão mais abrangente dos riscos associados à contaminação por petróleo. Esses avanços também levaram à adoção de abordagens mais integradas no gerenciamento de áreas contaminadas, visando não apenas identificar e quantificar os contaminantes, mas também desenvolver estratégias eficazes de remediação e monitoramento para proteger a saúde humana e o meio ambiente (ESTCP, 2020; Trovão, 2006; USEPA, 2020).

Uma evolução significativa no campo da avaliação de áreas contaminadas ocorreu na década de 1990, com a introdução de métodos de avaliação baseados no risco para orientar ações corretivas em locais impactados por derramamentos de petróleo. Um marco importante foi o lançamento do Guia Padrão ASTM E1739 para Ações Corretivas Baseadas no Risco Aplicadas em Locais de Liberação de Petróleo em 1995, que proporcionou uma estrutura para avaliar os riscos à saúde humana e ao meio ambiente associados à contaminação por petróleo (ATSDR, 1999, ITRC, 2018 e Guedes, 2020).

Essas avaliações baseadas no risco frequentemente incorporam concentrações de compostos indicadores, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), além do TPH, para uma avaliação mais abrangente dos impactos da contaminação. Além disso, foram desenvolvidos testes para frações de hidrocarbonetos de petróleo, visando medir faixas específicas de peso molecular tanto para alifáticos quanto para aromáticos, proporcionando uma melhor definição da toxicidade associada a esses grupos de compostos (ITRC, 2018). Esses avanços foram pioneiramente adotados pelo Departamento de Proteção Ambiental de Massachusetts (DEP) no início da década de 1990, marcando um progresso significativo na abordagem regulatória e técnica para lidar com a contaminação por petróleo em ambientes contaminados (ITRC, 2018).

Uma mudança significativa no campo da avaliação de áreas contaminadas ocorreu nas últimas décadas, com a transição da análise total de TPH para medições fracionadas de GRO (produtos orgânicos de faixa de gasolina), DRO (produtos orgânicos de faixa de diesel) e ORO (produtos orgânicos de faixa de petróleo), conforme indicado pelos dados da pesquisa de 2000 (ITRC, 2018). Esta transição foi impulsionada pelo abandono generalizado da análise de TPH por vários estados, com apenas um pequeno número deles adotando padrões adicionais de remoção de TPH Fracionado naquela época (ITRC, 2018).

Paralelamente, a medição de produtos químicos individuais, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), tornou-se praticamente universal para fins de conformidade regulatória, refletindo uma tendência contínua em direção a uma avaliação mais específica e direcionada dos componentes do petróleo (ITRC, 2018). No entanto, apesar desses avanços, estudos recentes indicam que, para a remoção de TPH, ainda exibem uma grande variabilidade, mesmo quando nominalmente baseados no risco. Essa constatação destaca a necessidade contínua de aprimorar e padronizar os critérios de avaliação e remoção em relação à contaminação por hidrocarbonetos de petróleo (ITRC, 2018; Takdastan et. al., 2017).

Conforme indicado pelo ITRC, o uso do TPH fracionado na regulação de áreas contaminadas por petróleo foi registrado nas questões 5 e 11 do Inquérito aos Estados. Quando questionados sobre a razão para a não ampla adoção dos hidrocarbonetos fracionados, 30% dos entrevistados afirmaram atualmente empregar esses hidrocarbonetos em algum grau, enquanto uma proporção similar considera que os padrões totais de TPH são adequados ou que os compostos indicadores são suficientes. Um número reduzido de entrevistados expressou preocupação com os custos associados à análise fracionada (ITRC, 2018). Esses resultados evidenciam a diversidade de abordagens adotadas pelos diferentes estados no que diz respeito à avaliação e gestão da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, ressaltando a importância de considerar diversos fatores, como custo, eficácia e adequação regulatória, ao decidir sobre a utilização do TPH Fracionado. Cabe citar que um possível conservadorismo na adoção do TPH fracionado na tomada de decisão dentro do GAC também pode ser considerado (ITRC, 2018; Takdastan et. al., 2017).

Os Níveis Regionais de Triagem (RSLs) são valores orientadores estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) para avaliar e gerenciar a contaminação por TPH em locais afetados pela legislação CERCLA (Lei de Resposta e Compensação de Emergência e de Comunidades Superfund). Esses valores são atualizados regularmente pela USEPA e servem como referência para determinar a extensão da contaminação e orientar as ações de remediação necessárias (USEPA, 2023a).

Além de fornecer os valores orientadores, a USEPA também oferece orientações sobre como aplicar os RSLs nos locais contaminados, explicando o processo de cálculo e fornecendo diretrizes sobre como interpretar e utilizar os resultados. Isso ajuda os profissionais envolvidos na gestão de áreas contaminadas a tomar decisões informadas e eficazes durante o processo de investigação e remediação (USEPA, 2023a).

3.2.3 Desafios e Detecção do TPH

Identificar os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) no meio ambiente apresenta diversos desafios devido à complexidade da matriz ambiental e à diversidade de compostos presentes. Diante disso, análises químicas de TPH Fracionado são fundamentais para gerenciar incertezas relacionadas a presença de hidrocarbonetos não identificados em análises químicas convencionais, e para os quais não existem dados toxicológicos, além de orientar a implementação de medidas de remediação eficazes, visando proteger tanto o meio ambiente quanto a saúde pública (Speack, 2019).

A amostragem e análise de TPH envolvem várias etapas, desde a coleta de amostras até a determinação quantitativa dos hidrocarbonetos presentes. Os desafios começam na própria coleta das amostras, pois é crucial garantir que estas sejam representativas da área contaminada. Além disso, a presença de interferentes pode dificultar a detecção precisa dos hidrocarbonetos de interesse (Reis et al., 2016). Durante a análise laboratorial, é preciso considerar que os TPH podem estar presentes em uma ampla faixa de concentrações e em diferentes formas, desde compostos de cadeia curta até compostos de cadeia longa. Portanto, é necessário utilizar métodos analíticos sensíveis e seletivos para detectar e quantificar esses compostos com precisão (ITRC, 2018; Penha, 2022).

Além disso, uma limitação significativa surge quando um produto petrolífero é liberado no ambiente, pois sua composição sofre alterações devido à meteorização, que envolve o destino e o transporte diferenciado de seus componentes. Esse processo resulta na separação de frações compostas por hidrocarbonetos com propriedades físicas e químicas semelhantes, com algumas frações migrando para outras áreas e meios ambientais, enquanto os componentes restantes permanecem relativamente imóveis no local original, formando o produto intemperizado, podendo interferir nos resultados da análise de TPH. Consequentemente, a mistura real de hidrocarbonetos de petróleo à qual uma determinada população está exposta varia de acordo com a localização, o tempo e as condições ambientais (ATSDR, 1999).

O produto intemperizado normalmente contém: menor proporção de frações mais voláteis e solúveis, onde muitas delas com maior toxicidade e aumento das frações menos solúveis e consequentemente menos móveis (ESTCP, 2020). Essas diferentes frações de TPH apresentam características distintas, influenciando seu comportamento no ambiente. Hidrocarbonetos de cadeia curta, por exemplo, são frequentemente mais voláteis e solúveis, podendo se dispersar facilmente, enquanto hidrocarbonetos de cadeia longa tendem a ser mais

persistentes por serem menos biodegradáveis, representando potenciais riscos ambientais e para a saúde humana (Guedes, 2020; Hosseini, 2023; Speack, 2019).

É importante ressaltar que a interpretação dos resultados da análise de TPH também é um desafio, pois nem todos os hidrocarbonetos presentes no meio ambiente representam um risco significativo à saúde humana ou ao meio ambiente. Portanto, é necessário avaliar os resultados em conjunto com informações sobre as características do local contaminado, as vias de exposição potenciais e os padrões regulatórios aplicáveis (Hosseini, 2023; ITRC, 2018).

Salienta-se que muitos produtos petrolíferos contêm aditivos que não são hidrocarbonetos, como álcoois, éteres, metais e outros produtos químicos que podem afetar a toxicidade da mistura. Os dados de toxicidade de hidrocarbonetos estão disponíveis para cerca de 95 deles, mas apenas cerca de 25 foram considerados como tendo dados suficientes para desenvolver critérios de toxicidade de acordo com o Grupo de Trabalho de Critérios de Hidrocarbonetos de Petróleo Total (ATSDR, 1999).

Conforme apresentado pela ATSDR (1999), ainda não é possível avaliar as implicações gerais do TPH para a saúde a partir dos componentes individuais de hidrocarbonetos porque muitos dos componentes conhecidos carecem de dados de toxicidade adequados, padronizados e comparáveis.

Para superar esses desafios, os profissionais envolvidos na investigação e remediação de áreas contaminadas utilizam uma variedade de técnicas analíticas avançadas, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, cromatografia líquida de alta eficiência e técnicas espectroscópicas. Essas técnicas permitem uma análise mais precisa e seletiva dos hidrocarbonetos presentes, mesmo em concentrações muito baixas e em amostras complexas (Avidos, 2017; Guimarães, 2007).

Por esse motivo, se destacam a importância de uma abordagem integrada e multidisciplinar para a identificação e avaliação de TPH no meio ambiente, envolvendo profissionais de diversas áreas, como química analítica, toxicologia ambiental, engenharia ambiental e gestão de riscos (Avidos, 2017; Fernandes et al., 2020).

3.2.4 Toxicidade e Risco à Saúde Humana

Os efeitos dos TPH na saúde humana variam dependendo da composição química dos hidrocarbonetos, da via e do período de exposição, bem como das condições individuais de saúde. Portanto, a avaliação dos riscos à saúde associados à exposição do TPH requer uma abordagem abrangente, considerando não apenas a concentração total desses compostos, mas

também sua composição química e as vias potenciais de exposição. É essencial implementar medidas de prevenção e controle adequadas para reduzir o risco de exposição da população a esses contaminantes e proteger a saúde pública (ITRC, 2018).

As avaliações de perigos e riscos para a saúde são essenciais para orientar a gestão de locais contaminados, exigindo um entendimento profundo da composição química dos hidrocarbonetos presentes nos meios contaminados.

Com isso, em 2022, o Centro de Suporte Técnico de Risco à Saúde do Superfund (STSC), do centro nacional da EPA, divulgou um documento fornecendo dados, métodos e suposições para derivar Valores Provisórios De Toxicidade Revisados Por Pares (PPRTVs) para seis frações de hidrocarbonetos de petróleo. Diante disso, para cada fração foram definidos compostos representativos em toda a faixa, avaliando os dados toxicológicos definidos para determinar os valores de toxicidade e parâmetros químicos específicos para calcular os Níveis Regionais de Triagem (RSL) (USEPA, 2023a; USEPA, 2023d).

As faixas de carbono propostas por este grupo e os compostos representativos para os Reference Dose (RfD), Reference Concentration (RfC) e parâmetros químicos específicos estão listados no quadro 1.

Quadro 1 – Frações representativas de TPH.

Frações TPH	Número de carbonos	Índice de Número de Carbono Equivalente	Composto Representativo (RfD/RfC)	Composto Representativo (Parâmetros Químicos)
Alifático Baixo	C5-C8	EC5-EC8	ciclohexeno/n-heptano e n-hexano	média de ciclohexeno, n-heptano e n-hexano
Alifático Médio	C9-C18	EC>8-EC16	fluxos de hidrocarbonetos alifáticos de médio porte	n-nonano
Alifático Alto	C19-C32	EC>16-EC35	óleo mineral branco	óleo mineral branco
Aromático Baixo	C6-C8	EC6-EC<9	benzeno	benzeno
Aromático Médio	C9-C10	EC9-EC<11	1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e 1,2,3-trimetilbenzeno	média de 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno e 1,2,3-trimetilbenzeno
Aromático Alto	C10-C32	EC>11-EC35	benzo[a]pireno	benzo[a]pireno

Fonte: USEPA, 2023a.

As faixas de carbono, conforme avaliadas no PPRTV, podem não se alinhar exatamente com as gamas de carbono dos resultados laboratoriais para frações de TPH, abrangendo também as análises de DRO, GRO, ORO ou RRO (USEPA, 2023a).

Dentro do programa Superfund, quando os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) são considerados na caracterização do local, eles são incorporados em avaliações

adicionais de risco à saúde somente para possíveis efeitos não cancerígenos (USEPA, 2023a). A partir da atualização de maio de 2014, os Níveis de Triagem Regional (NSR) não são mais calculados usando valores de toxicidade cancerígena. A maioria dos carcinógenos presentes na faixa de carbono dos TPH está listada individualmente na tabela RSL. Combinar os riscos de câncer dos TPH com os de constituintes individuais seria excessivamente precaucionário (ATSDR, 1999 e USEPA, 2023a).

Em relação aos efeitos na saúde humana, alguns estudos sugerem que os hidrocarbonetos aromáticos, podem apresentar efeitos mais graves devido à sua maior toxicidade e potencial carcinogênico. A exposição crônica a esses compostos pode estar associada a distúrbios hematológicos, como anemia aplástica e leucemia, além de afetar o sistema nervoso central, o fígado e os rins (ATSDR, 1999 e Who, 2003).

Os hidrocarbonetos de cadeia curta, apresentam uma toxicidade geralmente menor em comparação com os aromáticos, mas ainda podem causar irritação nas vias respiratórias e nos olhos, bem como problemas gastrointestinais em caso de ingestão (Khan et al., 2018). Por outro lado, os hidrocarbonetos de cadeia longa, podem persistir por mais tempo no ambiente e causar danos crônicos à saúde humana, incluindo efeitos cancerígenos e mutagênicos (ATSDR, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo adotou uma abordagem metodológica, estruturada e abrangente para investigar a contaminação por hidrocarbonetos totais de petróleo em um posto revendedor de combustíveis localizado em Brasília/DF. Para a execução desta monografia, foi adotado a seguinte metodologia:

- Revisão Bibliográfica: Realização de uma revisão bibliográfica abrangente sobre o comportamento do TPH no gerenciamento de áreas contaminadas, com foco em conceitos, metodologias de análise, frações de TPH e implicações ambientais.
- Levantamento de Dados: Coleta de dados históricos sobre o posto revendedor de combustíveis, incluindo registros de operações, incidentes anteriores e práticas de manuseio de combustíveis. Os dados levantados correspondem aos estudos ambientais realizados por empresas de consultoria responsáveis por cada etapa do gerenciamento de áreas contaminadas. Por razões de confidencialidade, neste trabalho, as consultorias e laboratórios responsáveis pelas análises químicas, assim como a localização precisa do empreendimento em estudo, não são identificados.
- Análise de Dados: Utilização dos valores orientadores apresentados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* - USEPA), para analisar os níveis de TPH nas amostras de água subterrânea e identificar variações temporais e espaciais na contaminação.
- Interpretação dos Resultados: Análise dos resultados das análises laboratoriais em conjunto com dados históricos para identificar fontes potenciais de contaminação por TPH e compreender os padrões de distribuição da contaminação.

5 RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Caracterização da Área em Estudo

A avaliação acerca da presença de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) na Água Subterrânea foi realizada no posto revendedor de combustível localizado em Brasília, no Distrito Federal. O empreendimento opera na área desde meados de 1996. Sua ocupação se dá pela atividade de comércio varejista de combustíveis para veículos automotores (CNAE 47.31-8-00), desde meados de 1996. Não foram identificados registros quanto à ocupação anterior a esta.

5.1.1 Localização da área

A área em estudo está inserida na Macrozona Urbana, na Macroárea do Conjunto Tombado (ZUCT), na região da Superquadra Sul (SQS) (SEDUH, 2023). Avaliando as edificações da circunvizinhança em um raio de 250 metros, pode-se observar: comércios, residências, condomínios residenciais e áreas desocupadas. Como edificações especialmente sensíveis pela quantidade de pessoas que frequentam o local, destacam-se a presença de hotéis, igrejas, instituições de ensino e laboratório clínico. Observa-se ainda, a presença de empreendimentos que apresentam potenciais fontes de contaminação, a presença de oficinas mecânicas e um posto de combustível, localizado a 220 metros do empreendimento em estudo.

5.1.2 Histórico da Contaminação

O primeiro estudo ambiental realizado no posto revendedor de combustível foi em 2005, para fins de obtenção da licença ambiental do local. No estudo realizado, foi identificado valores de compostos orgânicos voláteis (VOC) em um ponto localizado próximo a unidade abastecedora, nas profundidades de 0,50 e 1,00 metro. Neste período o empreendimento já contava com duas pistas de abastecimento.

Em abril de 2019, para efeito de manutenção do posto, uma reforma foi iniciada no *site* para a troca das unidades abastecedoras, tubulações subterrâneas de combustíveis, incluindo retirada e substituição de cinco tanques subterrâneos e todos periféricos envolvidos na instalação, bem como a troca do piso da área de tancagem. Em seguida foram instalados três tanques subterrâneos de parede dupla adjacente à primeira pista de abastecimento. Já em

novembro de 2019, foi suprimida a segunda pista de abastecimento, onde fornecia o abastecimento apenas de óleo diesel, juntamente com o acréscimo da cobertura.

Em março de 2020, uma nova investigação de passivo ambiental foi realizada na área, para fins de regularização da licença ambiental. Durante os serviços em campo, foram instalados três poços de monitoramento e através dos resultados laboratoriais das amostras de água subterrânea, foi identificado presença de contaminação por benzeno e xilenos em fase dissolvida em duas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento instalados, estando eles localizados a jusante da pista de abastecimento existente no local. Diante disso, recomendou-se a elaboração de novos estudos para a delimitação da pluma de contaminação.

Em setembro de 2020, iniciou-se os serviços em campo para delimitação da contaminação existente no posto. Em dezembro do mesmo ano, foi identificado fase livre de produto sobrenadante na água subterrânea em dois poços de monitoramento, estando eles localizados a jusante da antiga pista de abastecimento. Os resultados analíticos das amostras de água subterrânea apontaram contaminação para benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e naftaleno. Devido as plumas de contaminação não terem sido delimitadas e pela presença de fase livre no local, foi recomendado que houvesse a elaboração de novos estudos no local.

Em novembro de 2021, a área contava com 25 poços de monitoramento da água subterrânea e produto em fase livre foi identificado em apenas 2 poços de monitoramento instalados na área. Neste período, iniciou-se os processos e estudos para remoção da fase livre existente e a delimitação das plumas de contaminação identificadas.

Em junho de 2022, foi finalizada a investigação de passivo ambiental realizada no local, onde foi identificado que a área apresenta contaminação de hidrocarbonetos oriundos dos combustíveis em fase dissolvida na água subterrânea e em fase residual no solo. O centro de massa de contaminação no solo foi delimitado e esteve localizado em um ponto específico próximo à antiga área de tancagem e de abastecimento, uma profundidade de 0,40 a 11,60 metros de profundidade para o composto benzeno e TPH Fracionado nas faixas de Alifático médio (>C9 a C18) e Aromático alto (>C17 a C32); e para o composto xilenos a 11,60 metros. A zona saturada neste ponto específico variou de 10,72 a 10,88 metros de profundidade.

Cabe citar que o *site* foi submetido ao processo de remediação pelo sistema de extração multifásica (MPE), de janeiro de 2022 a março de 2023, sendo finalizado devido à ausência de fase livre no local. Ao final da operação do sistema, foi identificado um decréscimo nas concentrações de BTEX, nas amostras coletadas em 98% dos poços existentes.

Com o objetivo de monitorar a área, em março de 2023 foi realizado uma nova inspeção nos 41 poços instalados na superfície do aquífero livre, sendo: 31 poços de monitoramento da água subterrânea e 10 poços de extração (que faziam parte do sistema de remediação ambiental por extração multifásica), onde foi identificado contaminação em fase dissolvida na água subterrânea.

Não se tem informações precisas sobre os fatores que ocasionaram este cenário de contaminação, mas, de acordo com a posição da massa de contaminação e ao histórico da área, infere-se que seja oriunda da antiga área de tancagem e antiga pista de abastecimento. Corroborar com esta inferência os altos valores de TPH Total identificados nas análises de solo das cavas dos antigos tanques TQ-1 e TQ-2, reportados no Memorial Descritivo de Remoção dos Tanques.

Não se tem informações e/ou registros acerca de vazamentos, transbordamentos e acidentes envolvendo combustível na área do posto, assim como não há registros de não-estanqueidade no histórico de ensaios de estanqueidade e nem reclamações da comunidade do entorno sobre as atividades exercidas no local.

5.1.3 Instalações Atuais

Atualmente a estrutura operacional do posto é composta por uma pista de abastecimento em formato retangular, feita em estrutura metálica, ligada a uma edificação térrea por meio de uma extensão da cobertura. A edificação abriga escritório, sala comercial, depósito, sanitários. Outros edifícios também se fazem presentes, localizados no perímetro do empreendimento, sendo terceirizados e não se integram nas atividades fim do posto, como loja de conveniência, troca de óleo e lavador de veículos.

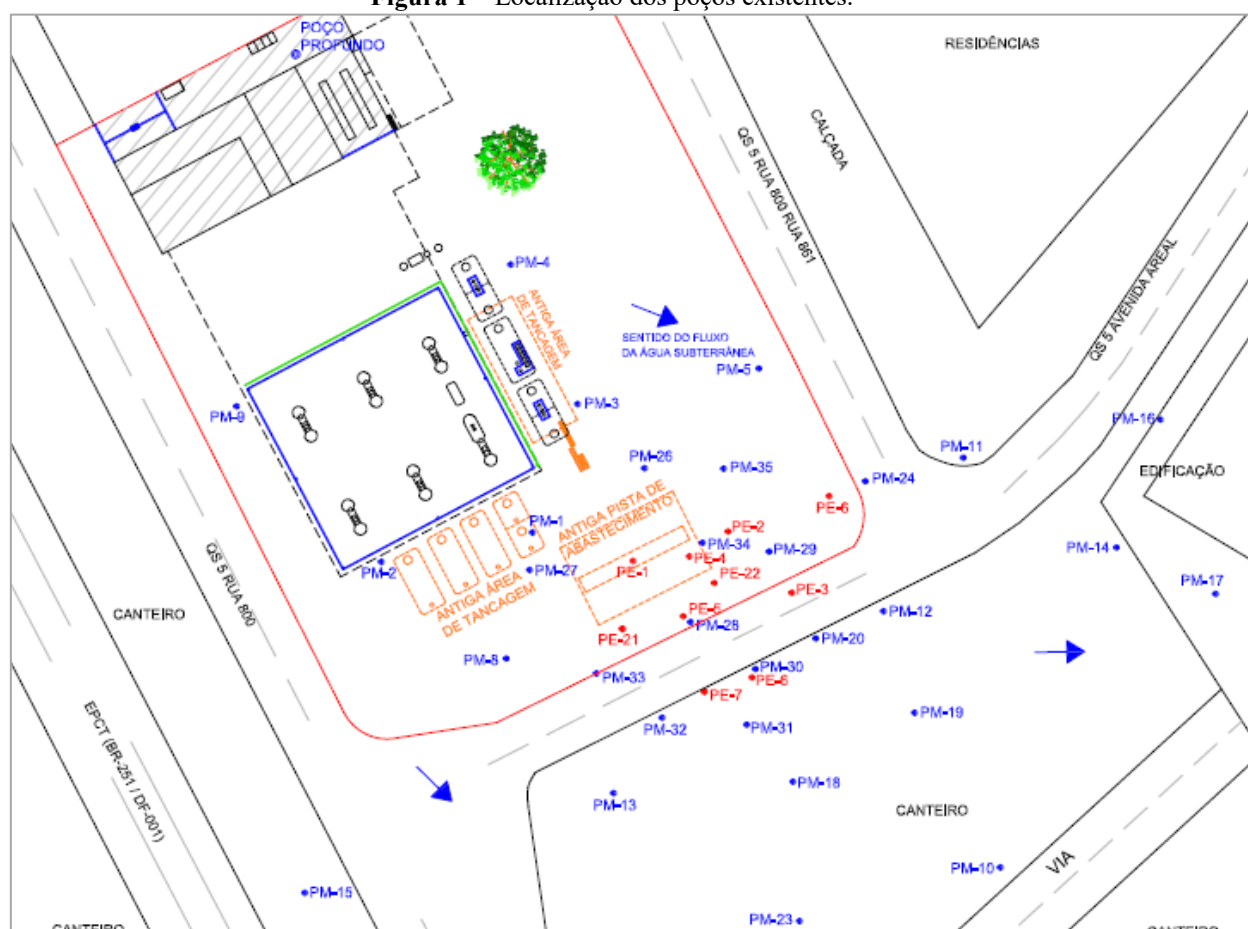
O sistema de abastecimento de combustíveis do empreendimento é composto por seis unidades abastecedoras e uma unidade filtrante dupla, ligadas a três tanques subterrâneos, sendo um pleno e dois bicompartimentados, com capacidade total de armazenamento de 90.000 L, incluindo também um tanque aéreo de 500 L para armazenamento de óleo lubrificante usado (OLU).

5.1.4 Sistema de Monitoramento da Água Subterrânea

O sistema de monitoramento da água subterrânea do empreendimento, utilizado para avaliação da contaminação por hidrocarbonetos identificada na área do posto de combustível, é composto por 41 poços com seção filtrante instalada na superfície do aquífero

livre, na transição da zona saturada e não saturada, sendo: 31 poços de monitoramento da água subterrânea e 10 poços de extração (na qual era utilizado na operação do sistema de remediação ambiental por extração multifásica). A profundidade dos poços varia de 12,00 a 15,00 metros. Além disso, na área contém um poço profundo de captação de água subterrânea, na qual não apresenta histórico de contaminação; cabe citar que sua utilização é apenas para lavagem dos veículos. A distribuição e a identificação dos poços são mostradas na Figura 1.

Figura 1 – Localização dos poços existentes.



Fonte: Último estudo realizados pela consultoria responsável pelo local.

5.1.5 Meio Físico

5.1.5.1 Geologia, Geomorfologia e Pedologia

Conforme dados apresentados no Sistema Distrito de Informações Ambientais (SISDIA) do Distrito Federal, a região onde o empreendimento se encontra, está sobre as unidades litoestratigráficas Ardósias e Metarritmito Arenoso (SISDIA, 2023), já o empreendimento encontra-se sobre a unidade litoestratigráficas denominada Metarritmito

Arenoso, sendo composta por alternâncias de metassiltitos, metargilitos e quartzitos finos em camadas predominantemente centimétricas, com certo domínio da fração silte argila (Embrapa, 2002; SISDIA, 2023).

De acordo com as características litoestratigráficas do local, a área em estudo apresenta um solo heterogêneo com a predominância de uma camada na textura areno argiloso até a profundidade de 2,00 metros, seguido de 2,00 metros de argila arenosa e uma camada de argila, entre 4,00 e 5,00 metros de profundidade; finalizado com uma camada de argilo arenoso, até os 12,00 metros de profundidade. Quanto à coloração do solo, esta varia entre vermelho amarelado, bruno amarelado e oliva acinzentado, sendo desconhecido as profundidades inferiores a 12,00 metros.

Conforme dados apresentados no Sistema Distrital de Informações Ambientais (SISDIA) do Distrito Federal, a região administrativa em estudo é caracterizada pelas estruturas geomorfológicas denominadas como Plano Elevado, Rebordo e Vale Dissecado.

Conforme dados disponibilizados pelo SISDIA (2023), o local encontra-se sobre uma pedologia classificada como Cambissolo Haplico, Gleissolo Haplico, Latossolo Vermelho (>35 e <=60% - argiloso), Latossolo Vermelho Amarelo (>15 e <=35% - média), Latossolo Vermelho Amarelo (>35 e <=60% - argiloso) e Plintossolo Petrico, segundo tabela de atributos do *shapefile* de Pedologia disponibilizado pelo SISDIA, que utilizou como fonte a Embrapa (2002). O empreendimento em estudo apresenta uma pedologia classificada como Latossolo Vermelho com uma textura argilosa (>35 e <=60%) e com uma declividade do terreno de até 3%.

5.1.5.2 Hidrogeologia e Hidrografia

No Distrito Federal, três grandes grupos de aquíferos são discriminados, os quais são classificados como diferentes domínios de águas subterrâneas, sendo o Domínio Intergranular (freático ou Poroso), o Domínio Fraturado e o Domínio Físsuro-Cárstico (ADASA, 2018).

Conforme a nova proposta de distribuição dos sistemas intergranulares freáticos (Sistema Aquíferos Porosos) apresentado pela ADASA, identifica-se que de forma regional o empreendimento encontra-se sobre um Domínio Intergranular cujo sistema corresponde ao P₁. O sistema P₁ é caracterizado por espessuras maiores que 20 metros, condutividade hidráulica alta (maior que 10⁻⁶ m/s) e a predominância da ocorrência de latossolos arenosos e neossolos quartzarênicos (ADASA, 2018).

Sotoposta ao Domínio Intergranular, encontra-se o Domínio Fraturado. Como no Distrito Federal o substrato rochoso é representado por metassedimentos, os espaços intergranulares foram preenchidos durante a litificação e o metamorfismo.

Dessa forma, os eventuais reservatórios existentes nas rochas proterozóicas estão inclusos dentro do Domínio Fraturado, onde os espaços armazenadores de água são classificados como porosidade secundária. A classificação deste domínio se dá em quatro conjuntos distintos, denominados de sistemas aquíferos Paranoá, Canastra, Araxá e Bambuí.

Conforme dados apresentados no Sistema Distrito de Informações Ambientais (SISDIA) do Distrito Federal, a região em estudo é caracterizada pelo sistema Paranoá. Para o Sistema Paranoá, tem-se ainda, na região em estudo, os Subsistemas A e R3/Q3. O Subsistema A apresenta uma vazão média de 4,50 m³/h e a litologia predominante é Ardósias e o R3/Q3 apresenta uma vazão média de 12,00 m³/h e as litologias predominantes são: quartzitos e metarritmitos (Campos, 2004; SISDIA, 2023).

Diante disso, o empreendimento encontra-se instalado sob o sistema Paranoá, no subsistema “RE/Q3”. De acordo com estudos realizados no posto revendedor de combustível, a zona saturada na área ocorre à uma profundidade média de 10,43 metros, devido a interferência de variações sazonais, apresentando uma variação de 9,04 metros (PM-25, abril de 2021) a 11,81 metros (PM-4, novembro de 2021) de profundidade, com um coeficiente hidráulico de $1,55 \times 10^{-4}$ cm/s a $2,02 \times 10^{-4}$ cm/s e uma velocidade média do fluxo da água subterrânea identificada de 33,83 m/ano.

O empreendimento está situado na Unidade Hidrográfica do Rio Melchior, pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Paraná, na sub-bacia do Rio Descoberto, conforme classificação Otto da região, de nível nº 849692 (CRH/DF, 2014). O sentido do fluxo da água subterrânea é de noroeste (NO) para sudeste (SE).

5.2 Coleta das Amostras e Análises Químicas

Para o processo de avaliação da qualidade da água subterrânea por TPH, foram realizadas a análise de 2 campanhas de monitoramento com amostragem de água nos 31 poços de monitoramento da água subterrânea e nos 10 poços de extração existentes na área.

Salienta-se que uma campanha se refere aos meses de maio e junho de 2022, onde o sistema de remediação por MPE encontrava-se ativo e a outra campanha refere-se ao mês de março de 2023, 20 dias após a finalização do sistema de remediação no local.

As purgas e coletas de água subterrânea foram realizadas por meio de amostrador descartável (*bailer*), cujo método apresenta inconsistências no volume determinado de purga ao utilizar o *bailer*, estando em desacordo com a NBR 16.435 (ABNT, 2015). Posterior a isso, as amostras foram encaminhadas para o laboratório para análises químicas por TPH Fracionado, com o objetivo de obter mais informações sobre as frações de carbono de cada amostra.

Com base nas informações obtidas pelo laboratório responsável, as soluções padrão para TPH Fracionado Semivoláteis (Alifáticos médio (>C9 a C18), Alifáticos alto (>C19 a C32), Aromáticos médio (>C9 a C16), Aromáticos alto (>C17 a C32)), foram preparadas pelo Método de teste validado 8015D: orgânicos não halogenados usando cromatografia gasosa/detecção de ionização de chama (GC/FID), onde o método determina as concentrações de vários compostos orgânicos voláteis não halogenados e compostos orgânicos semivoláteis por cromatografia gasosa (USEPA, 2023b).

Para o TPH Fracionado Voláteis (Alifáticos baixo (>C5 a C8), Aromáticos baixo (>C6 a C8)), foi utilizado o Método de teste SW-846 8260D: Compostos orgânicos voláteis por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS), onde o método determina compostos orgânicos voláteis em uma variedade de matrizes de resíduos sólidos (USEPA, 2023c). Durante o processo de análise, foram utilizados os equipamentos da Agilent, nos modelos 7890A e o 5975C.

5.3 Resultados Laboratoriais

Devido à ausência de valores de referência de TPH Fracionado no âmbito nacional, foram adotados os Níveis de Triagem Regionais (*RSLs*, do inglês *Regional Screening Levels*) publicados em novembro de 2023 pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2023a).

Cabe citar que, durante as análise das amostras realizadas em 2022, o laboratório responsável por tais procedimentos não possuía certificação pelo INMETRO (de acordo com a NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2017)) para análises das faixas de aromáticos C9 a C10 e C10 a C32, portanto, a empresa responsável pelo estudo realizou adaptações nas faixas de carbono apresentadas pelo laboratório, para coincidir com as faixas apresentadas pela USEPA (2023), onde a fração de carbono C9-C16 se lê C9-C10 e C17-C32 se lê C10-C32, para coincidir com a referência adotada.

A tabela 1 apresenta os resultados das amostras de água subterrânea na unidade de medida em micrograma por litro ($\mu\text{g/L}$), juntamente com os valores orientadores.

Tabela 1 – Resultados analíticos das amostras de água subterrânea para TPH Fracionado.

Faixas de TPH	Água (µg/L)	PM-1		PM-2		PM-3		PM-4		PM-5		PM-8		PM-9	
		mai/22	mar/23	jun/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	jun/22	mar/23
Alifáticos médio (>C9 a C18)	100	287 [#]	358 [#]	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Alifáticos alto (>C19 a C32)	60.000	110	102	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14
Aromáticos médio (>C9 a C10)	57	157 [#]	1.490 [#]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Aromáticos alto (>C10 a C32)	6	201 [#]	575 [#]	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	28	1.296 [#]	159 [#]	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
Aromáticos baixo (>C6 a C8)	NR	51	82	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	21	<3	<3	<3

Faixas de TPH	Água (µg/L)	PM-10		PM-11		PM-12		PM-13		PM-14		PM-15		PM-16	
		jun/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23
Alifáticos médio (>C9 a C18)	100	<10	<10	<10	<10	1.160 [#]	282 [#]	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Alifáticos alto (>C19 a C32)	60.000	<14	<14	<14	<14	981	90	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14	<14
Aromáticos médio (>C9 a C10)	57	<5	<5	<5	<5	899 [#]	1.118 [#]	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Aromáticos alto (>C10 a C32)	6	<7	<7	<7	<7	1.341 [#]	321 [#]	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7	<7
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	28	<4	<4	<4	<4	613 [#]	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
Aromáticos baixo (>C6 a C8)	NR	<3	<3	<3	<3	455	83	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3

Faixas de TPH	Água (µg/L)	PM-17		PM-18		PM-19		PM-20		PM-23		PM-24		PM-25	
		mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23
Alifáticos médio (>C9 a C18)	100	<10	<10	139 [#]	26	761 [#]	562 [#]	11.496 [#]	7.429 [#]	<10	<10	4.079 [#]	<10	<10	<10
Alifáticos alto (>C19 a C32)	60.000	<14	<14	48	<14	374	215	7.146	2.701	<14	<14	3.523	<14	<14	<14
Aromáticos médio (>C9 a C10)	57	<5	<5	99 [#]	98 [#]	451 [#]	2.418 [#]	5.389 [#]	25.252 [#]	<5	<5	3.894 [#]	<5	<5	<5
Aromáticos alto (>C10 a C32)	6	<7	<7	72 [#]	37 [#]	524 [#]	916 [#]	9.818 [#]	9.697 [#]	<7	<7	4.265 [#]	<7	<7	<7
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	28	<4	<4	<4	<4	2.872 [#]	19	4.686 [#]	655 [#]	<4	<4	597 [#]	7	<4	<4
Aromáticos baixo (>C6 a C8)	NR	<3	<3	<3	<3	291	52	1.197	1.395	<3	<3	12	16	<3	<3

Legenda: µg/L – Micrograma por litro; NR – Não Referenciado; # - Concentração maior que os valores orientadores da USEPA (2023).

Tabela 1 – Resultados analíticos das amostras de água subterrânea para TPH Fracionado. (Continuação)

Faixas de TPH	Água (µg/L)	PM-26		PM-27		PMN-27	PM-28		PM-29		PM-30		PMN-30	PM-31	
		mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	set/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mar/23	mai/22	mar/23
Alifáticos médio (>C9 a C18)	100	427 [#]	<10	874 [#]	2.478 [#]	<10	389 [#]	1.685 [#]	4.975 [#]	104 [#]	1.398 [#]	4.414 [#]	<10	403 [#]	<10
Alifáticos alto (>C19 a C32)	60.000	298	<14	655	721	<14	320	656	2.996	33	981	1.564	<14	179	<14
Aromáticos médio (>C9 a C10)	57	312 [#]	<5	676 [#]	10.000 [#]	<5	271 [#]	6.330 [#]	3.579 [#]	545 [#]	1.103 [#]	17.606 [#]	<5	328 [#]	<5
Aromáticos alto (>C10 a C32)	6	381 [#]	<7	749 [#]	3.060 [#]	<7	426 [#]	1.765 [#]	3.768 [#]	177 [#]	1.341 [#]	4.886 [#]	<7	361 [#]	<7
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	28	2.016 [#]	<4	4.836 [#]	202 [#]	<4	730 [#]	386 [#]	995.601 [#]	<4	1.837 [#]	461 [#]	<4	745 [#]	<4
Aromáticos baixo (>C6 a C8)	NR	218	146	2.037	1.520	62	1.230	664	<3	441	634	409	107	185	27

Faixas de TPH	Água (µg/L)	PM-32		PM-33		PM-34		PM-35		PM-36	PM-37	Poço Profundo	
		mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	mai/22	mar/23	set/23	mar/23	jun/22	mar/23
Alifáticos médio (>C9 a C18)	100	487 [#]	<10	443 [#]	<10	1.298 [#]	1.077 [#]	815 [#]	70	<10	<10	<10	<10
Alifáticos alto (>C19 a C32)	60.000	312	<14	312	<14	987	322	540	24	<14	<14	<14	<14
Aromáticos médio (>C9 a C10)	57	347 [#]	<5	274 [#]	<5	972 [#]	4.094 [#]	568 [#]	277 [#]	<5	<5	<5	<5
Aromáticos alto (>C10 a C32)	6	305 [#]	<7	426 [#]	<7	1.187 [#]	1.147 [#]	635 [#]	94 [#]	<7	<7	<7	<7
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	28	9.378 [#]	<4	2.570 [#]	59 [#]	847 [#]	333 [#]	561 [#]	<4	<4	<4	<4	<4
Aromáticos baixo (>C6 a C8)	NR	958	27	698	149	379	1.487	124	432	7	<3	<3	<3

Faixas de TPH	Água (µg/L)	PE-1		PE-2		PE-3		PE-6		PE -7		PE -21		PE-22	
		jun/22	mar/23	jun/22	mar/23	jun/22	mar/23	jun/22	mar/23	jun/22	mar/23	jun/22	mar/23	jun/22	mar/23
Alifáticos médio (>C9 a C18)	100	413 [#]	2.125 [#]	<10	23	502 [#]	35	162 [#]	<10	171 [#]	60	2.980 [#]	4.141 [#]	598 [#]	140 [#]
Alifáticos alto (>C19 a C32)	60.000	336	761	<14	<14	231	<14	68	<14	67	21	2.087	1.223	243	51
Aromáticos médio (>C9 a C10)	57	271 [#]	8.326 [#]	<5	99 [#]	297 [#]	133 [#]	63 [#]	<5	73 [#]	235 [#]	2.358 [#]	17.789 [#]	324 [#]	541 [#]
Aromáticos alto (>C10 a C32)	6	421 [#]	2.151 [#]	<7	37 [#]	408 [#]	45 [#]	132 [#]	<7	141 [#]	88 [#]	2.781 [#]	5.786 [#]	384 [#]	160 [#]
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	28	245 [#]	131 [#]	<4	<4	769 [#]	51 [#]	79 [#]	<4	<4	<4	1.275 [#]	466 [#]	17	61 [#]
Aromáticos baixo (>C6 a C8)	NR	222	448	146	180	546	183	88	<3	95	93	1.074	1.663	177	214

Legenda: µg/L – Micrograma por litro; NR – Não Referenciado; PE – Poço de extração; # - Concentração maior que os valores orientadores da USEPA (2023).

Os resultados analíticos das amostras de água subterrânea indicaram concentrações acima dos valores estabelecidos pela RSL (USEPA, 2023a) em 23 poços, sendo eles apresentados no quadro 2; para os demais poços analisados, não foram identificadas anomalias hidrogeoquímicas.

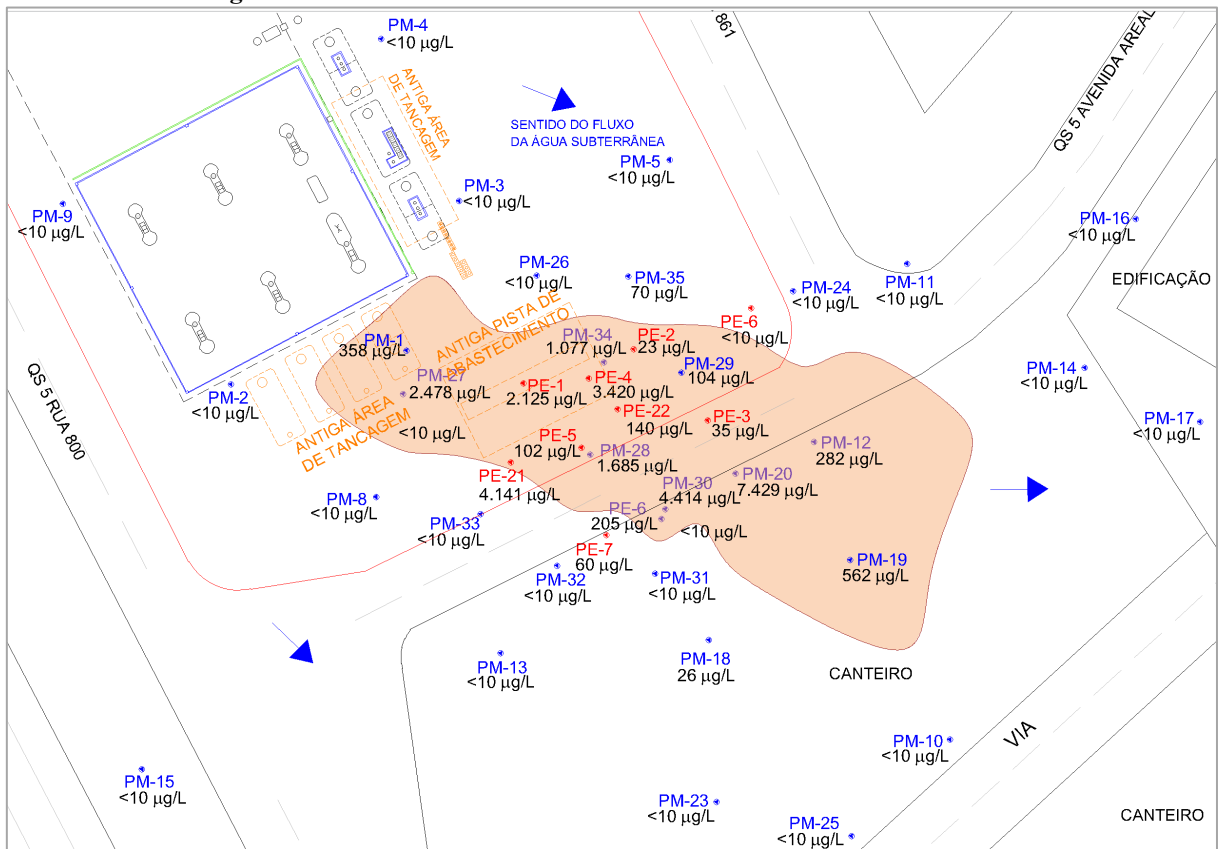
De acordo com as informações obtidas através da empresa responsável pelo projeto, os resultados analíticos das amostras de água de branco de campo e viagem indicaram um processo de amostragem sem interferência, garantindo um resultado laboratorial fidedigno com a realidade em campo.

Quadro 2 – Poços de monitoramento acima da referência adotada.

Faixas de TPH	Poços com contaminação
Alifáticos médio (>C9 a C18)	PM-1, PM-12, PM-19, PM-20, PM-27, PM-28, PM-29, PM-30, PM-34, PE-1, PE-21 e PE-22.
Aromáticos médio (>C9 a C16)	PM-1, PM-12, PM-18, PM-19, PM-20, PM-27, PM-28, PM-29, PM-30, PM-34, PM-35, PE-1, PE-2, PE-3, PE-7, PE-21 e PE-22.
Aromáticos alto (>C17 a C32)	PM-1, PM-12, PM-18, PM-19, PM-20, PM-27, PM-28, PM-29, PM-30, PM-34, PM-35, PE-1, PE-2, PE-3, PE-7, PE-21 e PE-22.
Alifáticos baixo (>C5 a C8)	PM-1, PM-20, PM-27, PM-28, PM-30, PM-33, PM-34, PE-1, PE-3, PE -21 e PE-22.

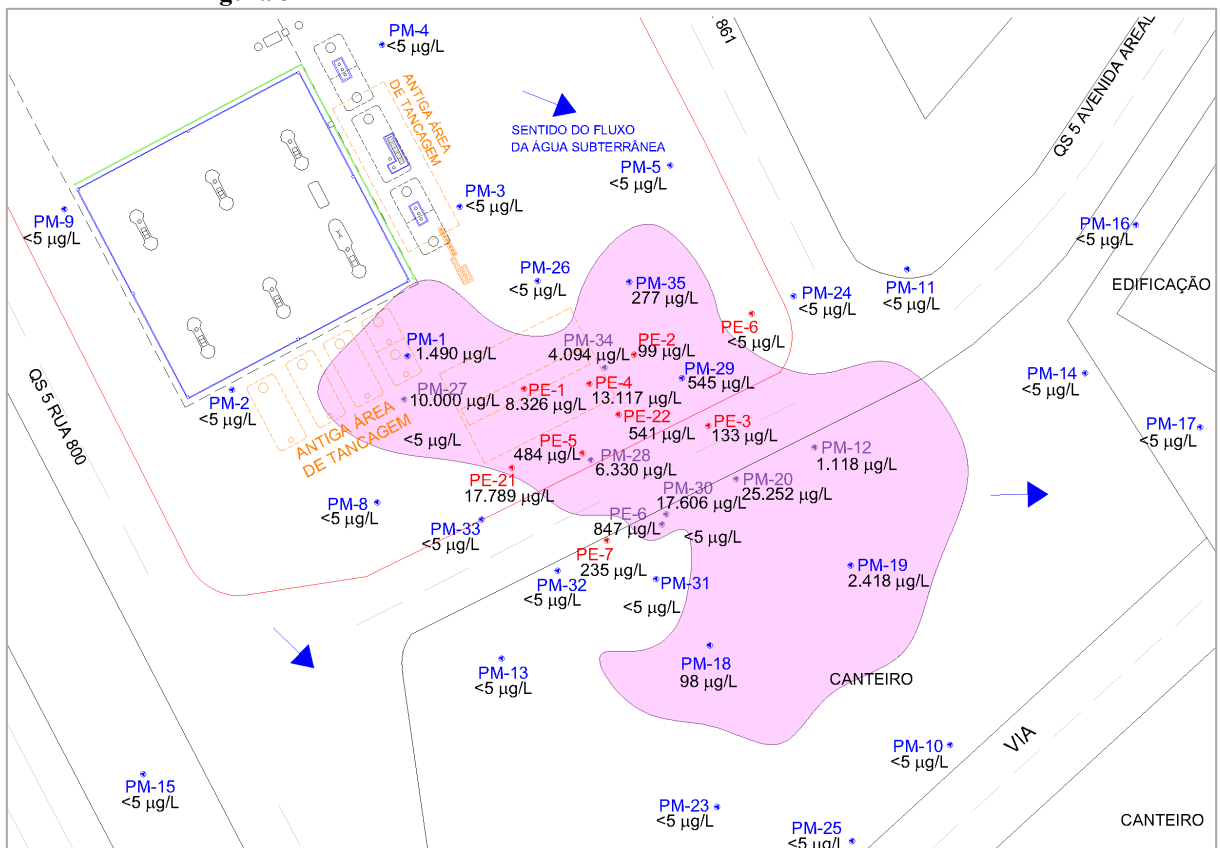
O mapeamento das plumas de contaminação por hidrocarbonetos oriundos dos combustíveis de petróleo em fase dissolvida na água subterrânea, seguiu-se conforme orientações da NBR 15.515-3 (ABNT, 2013). Diante disso, nas figuras 2 a 4, pode ser visualizado as plumas de contaminação abrangendo o cenário mais recente, conforme os resultados obtidos em março de 2023.

Figura 2 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Alifáticos médio.



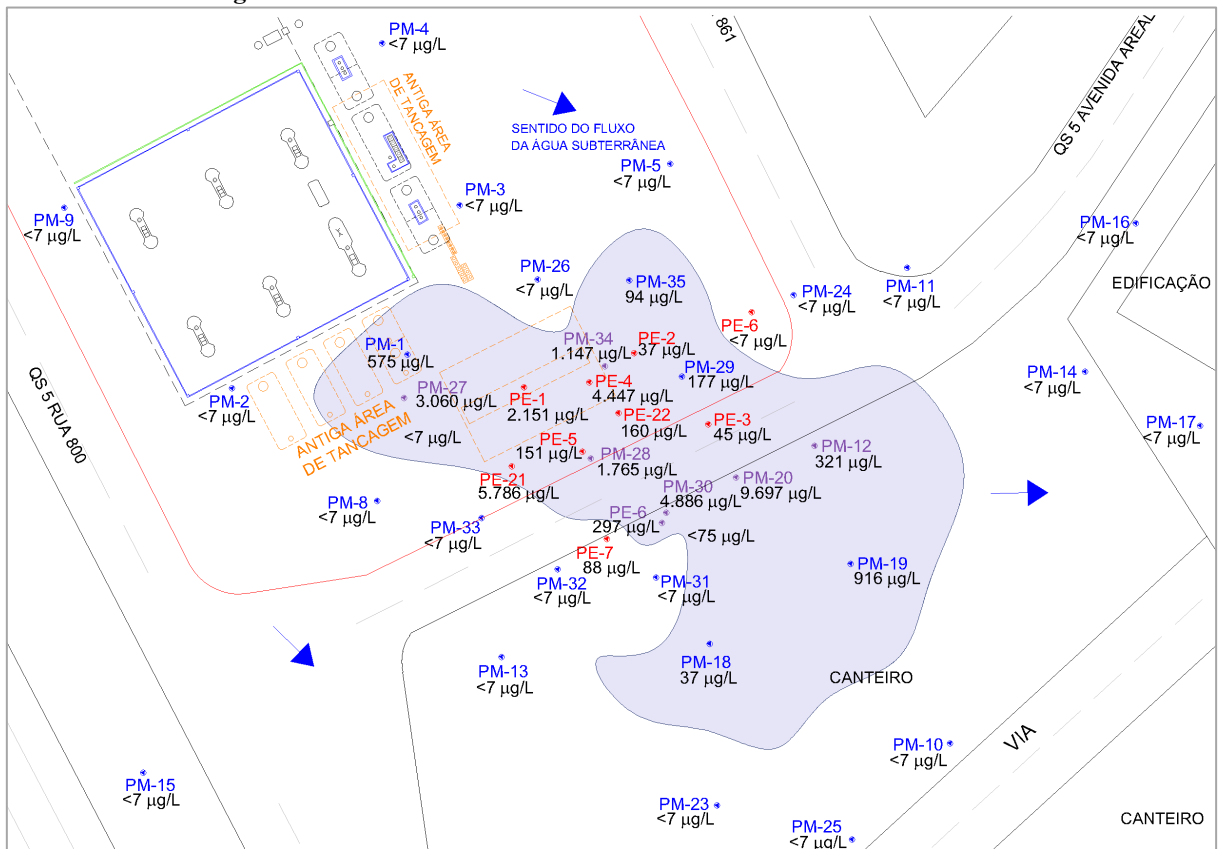
Fonte: Último estudo realizados pela consultoria responsável pelo local.

Figura 3 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Aromáticos médio.



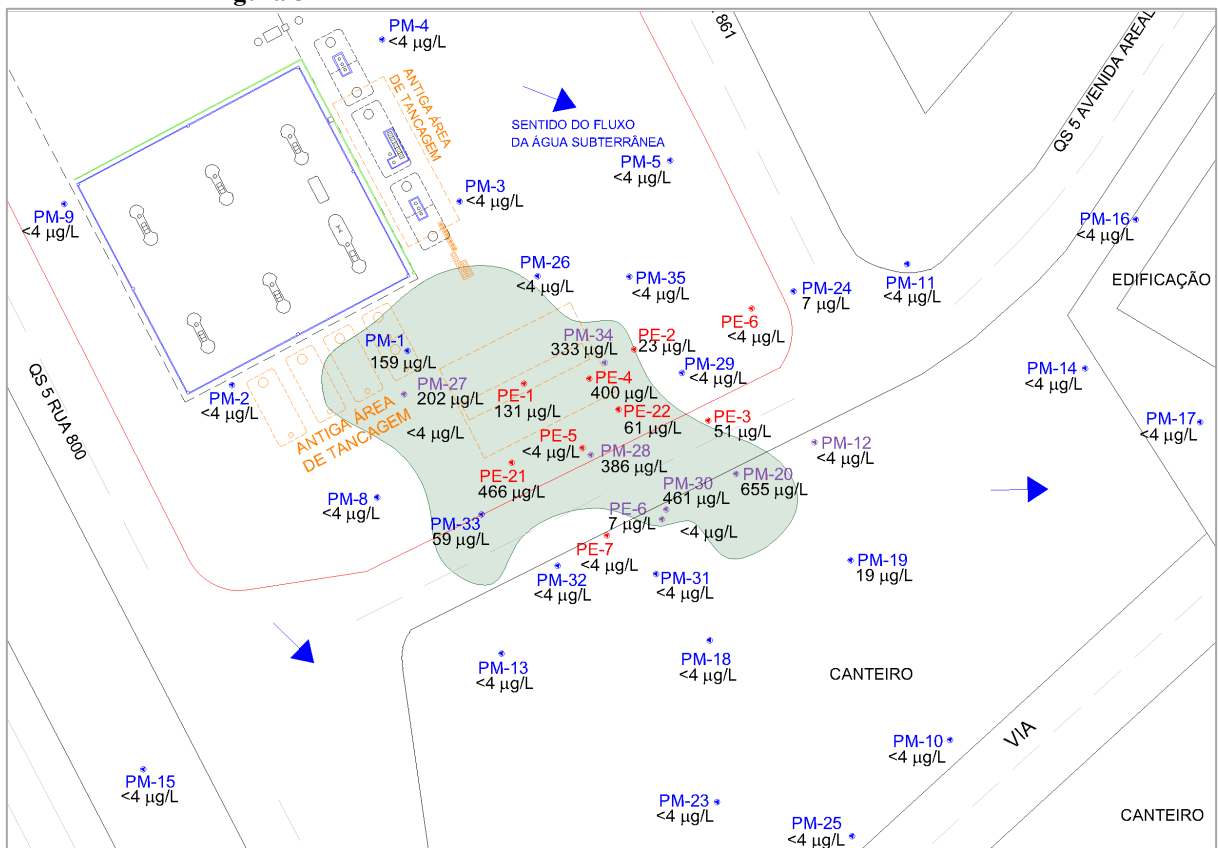
Fonte: Último estudo realizados pela consultoria responsável pelo local.

Figura 4 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Aromáticos alto.



Fonte: Último estudo realizados pela consultoria responsável pelo local.

Figura 5 - Pluma de fase dissolvida de TPH Fracionado - Alifáticos baixo.



Fonte: Último estudo realizados pela consultoria responsável pelo local.

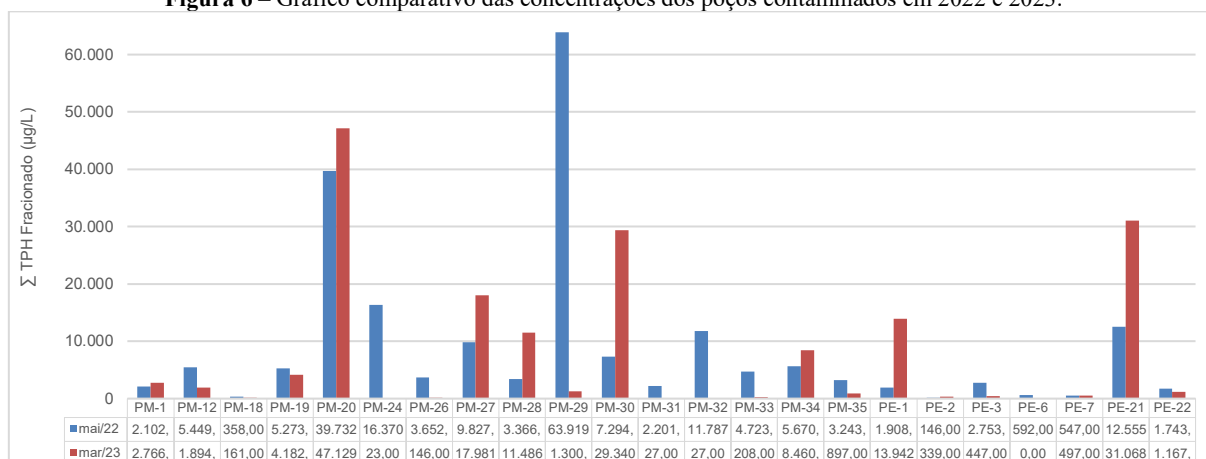
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os detalhes sobre os procedimentos de coleta das amostras de água, não foram analisadas neste estudo, no entanto, infere-se que a utilização do *bailer* como método de coleta, possa interferir nos resultados das amostras. Em relação às análises laboratoriais, foi verificada a metodologia utilizada pelo laboratório para obtenção dos resultados, onde os procedimentos executados pelo laboratório estiveram em conformidade com os métodos analíticos apresentados pela ATSDR (1999).

Outro ponto a ser analisado, refere-se às atualizações dos Níveis de triagem regionais (RSL) realizadas pela USEPA (2023). A cada atualização realizada nas faixas de TPH, o laboratório responsável pelas análises deve passar por um processo de certificação pelo INMETRO (de acordo com a NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2017)), onde isso pode acabar sendo um desafio para atender os RSL da USEPA. Cabe ressaltar que no Brasil não contém uma legislação que abrange valores de referência para TPH, diante disso, é necessário que seja utilizado referências externas para a realização do efeito comparativo dos resultados laboratoriais obtidos. Caso haja alguma interferência do método laboratorial para obtenção das concentrações de TPH, o consultor técnico responsável por avaliar os resultados, deve realizar ou não as adaptações nas frações de carbono necessárias (ITRC, 2018).

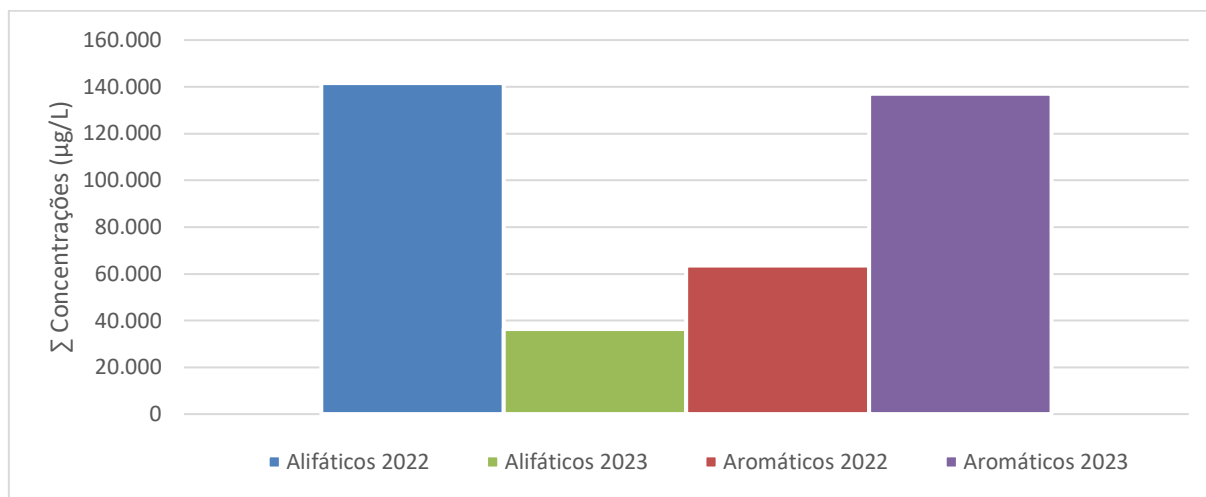
Avaliando o cenário de contaminação nas amostras realizadas, nota-se um decaimento das concentrações em 57% dos poços (PM-12, PM-18, PM-19, PM-24, PM-27, PM-28, PM-30, PM-34, PE-1, PE-3, PE-6, PE-7 e PE-22) e um crescimento das concentrações em 43% dos poços (PM-1, PM-20, PM-26, PM-29, PM-31, PM-32, PM-33, PM-35, PE-2 e PE-21). Para tal análise e efeito de interpretação, foi realizada a somatória dos valores das frações de TPH nas amostragens realizadas em 2022 e 2023, na qual pode ser observada na figura 6.

Figura 6 – Gráfico comparativo das concentrações dos poços contaminados em 2022 e 2023.



Para uma melhor interpretação dos dados, na figura 7, foi realizada a somatória dos resultados obtidos nas frações de carbono de TPH em todos os poços, para os alifáticos (baixo, médio e alto) e aromáticos (baixo, médio e alto), nos anos de 2022 e 2023.

Figura 7 – Gráfico comparativo das concentrações de alifáticos e aromáticos em 2022 e 2023.



Fonte: Autor (2024).

Perante o exposto, em relação aos hidrocarbonetos alifáticos, ao comparar a somatória dos resultados da campanha realizada em 2022 com a campanha realizada em 2023, nota-se uma diminuição das concentrações em 2023. Fazendo a mesma comparação em relação aos hidrocarbonetos aromáticos da campanha realizada em 2022 com a campanha de 2023, é possível observar um aumento das concentrações nos resultados obtidos em 2023.

Com base nisso, é possível verificar que os resultados das concentrações obtidas quase se mantêm em uma forma inversamente proporcional, onde em 2022, quando a área do posto estava com o sistema de remediação ativo, nota-se altos valores de alifáticos e baixos valores de aromáticos. Já em 2023, 20 dias após a desativação do sistema de remediação, nota-se altos valores de aromáticos e baixos valores de alifáticos, onde ainda prevalece o cenário de contaminação.

Cabe ressaltar que os hidrocarbonetos alifáticos são compostos por cadeias lineares (também chamados de parafinas), ramificados (isoparafinas), ou cíclicos (naftenos) e podem ser saturados (alcanos) ou insaturados (alcenos, alcinos e outros). Já os hidrocarbonetos aromáticos possuem um ou mais anéis benzênicos ou heterocíclicos conjugados em suas estruturas e possuem polaridade moderada, que é responsável por maior solubilidade em água. Diante disso, os aromáticos geralmente preferem estar na fase aquosa em comparação aos alifáticos, enquanto os alifáticos preferem a fase vapor.

Salienta-se que esses contaminantes podem passar por mudanças na composição da mistura original, com as alterações físicas, químicas ou biológicas ocasionadas pelo meio físico (ITRC, 2018). Na medida que o alifático de baixo peso molecular for maior que o aromático, o processo de degradação pode-se referir à volatilização, e na presença de aromático de baixo peso molecular ser maior que o alifático, o processo de degradação pode-se referir à dissolução; ambos por uma alteração física (ITRC, 2018). Nisso, o composto mais leve e volátil se degrada de forma mais rápida (o que acontece com as frações alifáticas, por terem uma biodegradação mais rápida) e as frações mais pesadas permanecem (podendo ser representada pelas frações aromáticas) (ESTCP, 2020).

No entanto, vale ressaltar que a mudança de fase do contaminante também ocorre durante a operação do sistema de remediação por extração multifásica (MPE), onde o MPE atua com a volatilização, dissolução e transporte advectivo dos contaminantes (Soriano et. al., 2023), podendo também ter contribuído para as variações das concentrações das faixas de TPH na área.

7 CONCLUSÃO

No processo de avaliação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) na água subterrânea do posto revendedor de combustível analisado, é possível observar alguns questionamentos diante dos valores das concentrações de TPH obtidos após análise laboratorial.

De acordo com o documento do ITRC (2018), dependendo do método analítico utilizado, as medições de TPH nem sempre podem representar hidrocarbonetos de petróleo, mas sim uma medição mais ampla de matéria orgânica total, onde o valor medido de TPH pode incluir matéria orgânica natural, produtos químicos e metabólitos (ou seja, subprodutos de degradação). Diante disso, cabe citar que para a elaboração deste estudo, não foi possível quantificar a existência dos índices de matéria orgânica presentes no solo do posto revendedor de combustível; onde tais informações também não foram disponibilizadas pelas empresas responsáveis pela realização dos estudos ambientais no local.

Em avaliação aos resultados obtidos, nas amostras realizadas em 2022, as concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos estiveram menores em relação as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos. Por outro lado, em relação aos resultados laboratoriais das amostras realizadas em 2023, é possível ver um comportamento inversamente proporcional, onde as concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos estiveram maiores em relação aos hidrocarbonetos alifáticos.

Tal evento mostra que o sistema de remediação por extração multifásica (MPE) (ativo de janeiro de 2022 a março de 2023), pode ter interferido e contribuído para a o particionamento dos contaminantes, causando a variação das frações de carbono de TPH em 2022 e 2023.

Por fim, para o aprofundamento do estudo, é necessário a realização de novas campanhas de monitoramento com amostras de água subterrânea para análises químicas de TPH Fracionado para que a análise e avaliação dos resultados em uma escala temporal seja favorável. Além disso, o comportamento das concentrações de BTEX e PAH pode ser avaliando, onde essas substâncias podem auxiliar nas tomadas de decisões acerca do TPH, conforme apresentado no documento do ITRC (2018). Cabe citar que tais procedimentos devem ser realizados caso não existam fontes primárias de contaminação em ação no local.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Norma Brasileira de Regulamentação 15.515-3**: Avaliação de passivo ambiental em solo e água subterrânea Parte 3 — Investigação detalhada. Rio de Janeiro, RJ: ABNT. 2013. 22 p.

_____. **Norma Brasileira de Regulamentação 15.847**. Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga. Rio de Janeiro, RJ: ABNT. 2010. 20 p.

_____. **Norma Brasileira de Regulamentação 16.435**. Controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 16 p.

_____. **Norma Brasileira de Regulamentação ISO/IEC 17025**. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Terceira edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 22p.

ADASA – Agência Da Agência Reguladora De Águas, Energia e Saneamento Básico Do Distrito Federal. Resolução nº16 de 18 de julho de 2018. **Define as disponibilidades hídricas dos aquíferos das diferentes unidades hidrográficas (UHs) do Distrito Federal e dá outras providências**. Disponível em: https://www.sinj.df.gov.br/sinj/Norma/10294e5c044c421d961a7076d00c3770/adasa_res_16_2018.html. Acesso em: 19 jan. 2023.

ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US). **Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)**. Atlanta: National Library of Medicine, 1999. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK595978/>. Acesso em: 10 fev. 2024.

AVIDOS, Jorge Duarte Araujo. **Implementação e Validação de um Método Analítico para a Determinação do Índice de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH) em Águas Residuais por Cromatografia Gasosa**. 2017. 60 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2017.

BARBOSA, Larissa de Andrade. **A importância do compliance ambiental para as empresas do setor petrolífero: uma análise à aplicabilidade do Relatório de Sustentabilidade da Petrobras**. 2022. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Direito) - Instituto de Ciências da Sociedade, Universidade Federal Fluminense, Macaé.

BATHRINATH, S.; ABUTHAKIR, N.; KOPPIAHRAJ, K.; SARAVANASANKAR, S.; RAJPRADEESH, T.; MANIKANDAN, R. An initiative towards sustainability in the petroleum industry: A review. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 46, p. 7798–7802, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.330. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.330>. Acesso em: 5 dez. 2023

BRASIL, **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: 28 dez. 2023.

CAMPOS, J. E. G. Hidrogeologia Do Distrito Federal: Bases Para a Gestão Dos Recursos Hídricos Subterrâneos. **Revista Brasileira de Geociências**, Brasília, v. 34, n. 1, p. 41–48, Marc. 2004. DOI: 10.25249/0375-7536.20043414148. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.25249/0375-7536.20043414148>. Acesso em: 5 fev. 2024.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea**, 2001. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>. Acesso em: 04 dez. 2023.

_____. Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, de 07 fevereiro de 2017. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, vº 127, p. 47-52, 10 fev. 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2023.

_____. Decisão de Diretoria nº 125/2021/E, de 09 de dezembro de 2021. Dispõe sobre a Aprovação da Atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo v. 131, n. 240, p. 60, 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-E-Atualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2023.

_____. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. São Paulo: 2023. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao-2/>. Acesso em: 29 nov. 2023.

CHOI, B.; LEE, S.; JHO, E. H. **Removal of TPH, UCM, PAHs, and Alk-PAHs in oil-contaminated soil by thermal desorption**. *Applied Biological Chemistry* Springer Singapore, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00569-z>. Acesso em: 10 dez. de 2023.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, seção 1, Brasília, DF, n. 249, p. 64-68. 7 abr. 2008.

_____. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, seção 1, Brasília, DF, n. 249, p. 81-84. 30 dez. 2009.

CORREA, Tiana Pinto. **Avaliação do gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo em postos revendedores de combustíveis no Estado do Rio Grande do Sul**. 2017. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

DAS, Nilanjana; CHANDRAN, Preethy. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. **Biotechnology Research International**, Vellore, v. 2011, p. 1–13, July 2010. DOI: 10.4061/2011/941810. Disponível em: <https://doi.org/10.4061/2011/941810>. Acesso em: 10 dez. de 2023.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. **As relações da Geologia com os Solos da APA de Cafuringa, DF, Escala 1:100.00**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2002. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPAC-2009/26223/1/bolpd_62.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2024.

ESTCP - Environmental Security Technology Certification Program. **Post-Remediation Performance Assessment at a Petroleum Impacted Site**. Port Hueneme: ESTCP, 2020. 174 p. Disponível em: https://serdp-estcp-storage.s3.us-gov-west-1.amazonaws.com/s3fs-public/project_documents/ER-201582_Final_Report.pdf. Acesso em: 16 fev. 2024.

FINOTTI, ALEXANDRA; RODRIGUEZ, MARIA; CAICEDO, NELSON. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 29–46, jan. 2001. DOI: 10.21168/rbrh.v6n2.p29-46.

GUEDES, Pedro Augusto Pereira. **Avaliação dos valores orientadores de investigação para os hidrocarbonetos totais de petróleo em solos e água subterrânea de Minas Gerais**. 2020. 79 f. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GUIMARÃES, Adriana Karla Virgolino. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso**. 2007. 157 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2007.

HOSSEINI, K. et al. Health risk assessment of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in groundwater and soils in petrochemical pipelines. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 2, p. 1411–1420, 2023. DOI: 10.1007/s13762-022-04641-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04641-7>. Acesso em: 5 fev. 2004.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. Organizadores Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengua Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano - 1. ed. rev. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014.

ITRC - Interstate Technology & Regulatory Council. **TPH Risk Evaluation at Petroleum-Contaminated Sites**. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council. Disponível em: <https://tphrisk-1.itrcweb.org/>. Acesso em: 20 fev. 2024.

KHAN, M. A. I. et al. Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil- a review. **Chemosphere**. New South Wales. v. 2012. p. 755–767. May/August 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.08.094. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.094>. Acesso em: 4 jan. 2024.

KOLESNIKOVAS, Celso. **Avaliação de Risco Toxicológico Para Hidrocarbonetos Totais De Petróleo Em Forma Fracionada Aplicada à Gestão e Monitoramento de Água Subterrânea em um Complexo Industrial**. 2006. 250 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

LIMA, Suzy Darley de et al. **Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil**. Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science, Taubaté, Brasil, v. 12, n. 2, p.299-315, 1 jan. 2001. Bimestral. Universidade de Taubaté. Disponível: <https://www.redalyc.org/pdf/928/92849898011.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2023.

OLIVEIRA, Everton de Oliveira. **Contaminação De Aquíferos Por Hidrocarbonetos Provenientes De Vazamentos De Tanques De Armazenamento Subterrâneo**. 1992.123 f. Dissertação De Mestrado, Instituto De Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OSSAI, I. C. et al. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology and Innovation**. Gombe. p. 1-42, November 2019. DOI 10.1016/j.eti.2019.100526. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526>. Acesso em: 14 jan. 2024.

PENHA, José Victor Abreu. **Fingerprinting Cromatográfico de Hidrocarbonetos Alifáticos em Amostras de Óleo do Pré-Sal Brasileiro por CG-DIC**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Centro de Ciências, Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

RIYS, Marcos Tanaka, **Investigação Geoambiental com tomada de decisão em campo utilizando o piezocone de resistividade como ferramenta de alta resolução**. 2012. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

SANTOS, Geovanni Beltran dos. **Avaliação das Normativas Brasileira, Norte-Americana e Holandesa sobre Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2022. 90 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação de Engenharia Ambiental). Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo, Santos.

SÃO PAULO. Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**: São Paulo, 01 de junho de 1976. Seção 1, p.1.

_____. Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, Seção I, 9 jul. 2009. p.1-3.

_____. Decreto nº 59.263, de 5 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, 6 jun. 2013.

SARKAR, Dibyendu. et al. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. **Environmental Pollution**, v. 136, n. 1, p. 187–195, 2005.

SEDUH: Secretaria de Estado de Desenvolvimento Urbano e Habitação. Infraestrutura de Dados Espaciais do Distrito Federal (IDE/DF). **Proposta de Minuta de Projeto de Lei Complementar (PLC)**. Aprova o Plano de Preservação do Conjunto Urbanístico de Brasília – PPCUB e dá outras providências. Brasília, DF: 2022. Disponível em <https://www.seduh.df.gov.br/conheca-a-proposta-de-minuta-do-ppcub/>. Acesso em: 2 dez. 2023.

SISDIA - Sistema Distrital de Informações Ambientais. **Dados, informações e conceitos ambientais, sociais e territoriais**. Brasília. Disponível em: <https://sisdia.df.gov.br/home/dados-e-informacoes/>. Acesso em: 17 jan. 2024.

SORIANO, Adriana. U. et al. **Remediação de Áreas Contaminadas por Vazamentos de Hidrocarbonetos de Petróleo e Biocombustíveis – Protocolo Técnico**. - 1. ed. - Rio de Janeiro: Synergia, 2023. 348 p. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/252646/LIVRO%20PROTOCOLO%20T%c3%89CNICO%20-%20PDF.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 fev. 2024.

SOUSA, Luiz Ricardo Rodrigues de. **Uso de bactérias para biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos derivados de petróleo em experimentos no Brasil**. 2023. 22 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Biomedicina) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Biociência, Curso de Biomedicina, Natal.

SPEACK, Victor. **Avaliação Ectoxicológica de Água Subterrânea Contaminada por Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo: Uma Contribuição ao Processo Legal de Licenciamento**. 2019. 154 p. Dissertação (Mestrado em Perícias Criminais Ambientais) - Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

TAKDASTAN, A.; KARDANI, M.; JANADELEH, H. Removal of total petroleum hydrocarbons from polluted urban soils of the outskirts of Ahvaz, southwestern Iran. **International Journal of Human Capital in Urban Management**, v. 2, n. 2, p. 155–162, 2017. DOI: 10.22034/ijhcum.2017.02.02.007. Disponível em: http://www.ijhcum.net/article_26531.html%0Ahttp://www.ijhcum.net/article_26531_7ad4ef567891998f4e89f5802e506b0b.pdf. Acesso em: 28 jan. 2014.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, Curitiba, v. 27, n. 3, p. 441–446, 2004, Out. 2003. DOI:10.1590/S0100-40422004000300014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300014>. Acesso em: 01 fev. 2024.

Trovão, Renata Silva. **Análise Ambiental de Solos e Águas Subterrâneas Contaminadas com Gasolina - Estudo de Caso no Município de Guarulhos - SP.** 2006. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, São Paulo, 2006.

USEPA: United States Environmental Protection Agency. 1991. **Technical Support Document for Qater Quality-based Toxics Control.** edited by Office of Water. Washington, D.C.

_____. **Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank sites.** Office Of Solid Waste and Emergency Responses - OSWER Directive, Washington, v. 9200, n. 4-17P, 1999. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-02/documents/d9200.4-17.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2023.

_____. **Regional Screening Levels (RSLs) - User's Guide.** 2023a. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide>. Acesso em: 10 nov. 2023.

_____. **Validated Test Method 8015D: Nonhalogenated Organics Using Gas Chromatography/Flame Ionization Detection (GC/FID).** 2023b. Disponível em: https://19january2017snapshot.epa.gov/hw-sw846/validated-test-method-8015d-nonhalogenated-organics-using-gas-chromatographyflame_.html. Acesso em: 12 jan. 2023.

_____. **SW-846 Test Method 8260D: Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).** 2023c. Disponível em: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8260d-volatile-organic-compounds-gas-chromatographymass-spectrometry>. Acesso em: 12 jan. 2023.

_____. **Provisional Peer-Reviewed Toxicity Values (PPRTVs) Assessments.** 2023d. Disponível em: <https://www.epa.gov/pprtv/provisional-peer-reviewed-toxicity-values-pprtvs-assessments>. Acesso em: 12 jan. 2023.