

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
CENTRO DE CIÊNCIAS DO AMBIENTE
Programa de Pós Graduação em Ciências do Ambiente e
Sustentabilidade da Amazônia – PPG-CASA

Avaliação de Risco à Saúde Humana Decorrentes da
Contaminação da Água Subterrânea por BTEX Provenientes
de Postos de Revenda de Combustíveis em Manaus

RITA MILENI DE SOUZA LIMA

Manaus

2010

RITA MILENI DE SOUZA LIMA

Avaliação de Risco à Saúde Humana Decorrentes da Contaminação da Água Subterrânea por BTEX Provenientes de Postos de Revenda de Combustíveis em Manaus

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente e Sustentabilidade da Amazônia do Centro de Ciências do Ambiente da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências do Ambiente; Área de concentração em Gestão Ambiental e Políticas Públicas.

Orientadora: Profa. Dra. Andrea Viviana Waichman

Manaus

2010

RITA MILENI DE SOUZA LIMA

**Avaliação de Risco à Saúde Humana Decorrentes da Contaminação
da Água Subterrânea por BTEX Provenientes de Postos de Revenda
de Combustíveis em Manaus**

Aprovada em 07 de dezembro de 2010

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a . Andrea Viviana Waichman - Presidente
Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Prof Dr. Jamal da Silva Chaar - Membro
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Prof Dr. Wanderley Rodrigues Bastos – Membro
Universidade Federal de Rondônia - UNIR

Lima, Rita Mileni de Souza

L732a Avaliação de risco à saúde humana decorrente da contaminação da água subterrânea por BTEX provenientes de postos de revenda de combustíveis em Manaus / Rita Mileni de Souza Lima. - Manaus: UFAM, 2010.

131 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente e Sustentabilidade da Amazônia) — Universidade Federal do Amazonas, 2010.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Andrea Viviana Waichman

1. Águas subterrâneas – Poluição 2. Combustíveis – Aspectos ambientais 3. Combustíveis – Avaliação de riscos I. Waichman, Andrea Viviana (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU (1997): 504.4.054(043.3)

*À minha mãe, uma mulher guerreira, meu porto seguro, meu exemplo...
amor eterno!*

*A minha irmã querida Rutilene - encontro das águas da mamãe!
In memoriam ao meu tio Pedro Neto um educador que sempre me incentivou
e acreditou que eu conseguiria...saudades!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora pela vida e pelas pessoas que fizeram de sonho realidade.

À Universidade Federal do Amazonas e ao Departamento de Ciências Pesqueira pela liberação parcial para a realização deste mestrado.

À Profa. Dra. Andrea Viviana Waichman pela brilhante orientação, por acreditar em minha capacidade e pela tranquilidade e amizade que sempre passou nos momentos mais difíceis.

À Profa Dra. Maria Anete Leite Rubim pelo incentivo, amizade e paciência durante esse período.

À amiga e colega de trabalho Zeina Silva de Oliveira por toda paciência e compreensão nas minhas ausências no laboratório de Limnologia.

Ao Prof. Jamal da Silva Char pela permissão para fazer as análises no Laboratório de Pesquisas e Ensaio em Combustíveis – LAPEC, bem como a Katiuschia e ao Daniel pela orientação nas análises cromatográficas.

Às amigas Renata Syallen, Keila Aniceto e Paola Campos pela amizade e ajuda quando solicitada.

Aos meus queridos amigos de jornada da turma de 2008 do mestrado acadêmico do CCA, em especial ao Elitania, Marelis, Emeline, Jander, Jefferson, Picanço e Nina pela amizade e momentos de descontração.

À minha amiga Rosária Carmo pela imensa ajuda nas coletas durante os fins de semana.

Um agradecimento especial a minha mãe, meu porto seguro, por todo o incentivo, paciência e amor. A minha irmã Rutilene pelo amor e companheirismo e a minha sobrinha Pollyana pelo seu sorriso confortador e carinho. A elas, meu muito obrigada por sempre acreditarem em mim, na importância do estudo e, também, por sempre estarem me acompanhando, dividindo os momentos felizes e me carregando nos braços nas horas difíceis.

RESUMO

Em Manaus existem atualmente 175 postos de gasolina, e estima-se que a vida útil dos tanques de armazenamento de combustíveis desses postos, que é de aproximadamente 25 anos, esteja próxima do final. Assim, aumenta a possibilidade de ocorrência de vazamento ou derramamento de gasolina que contém Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos - BTEX, substâncias tóxicas que podem colocar em risco a saúde da população se houver contaminação da água subterrânea, importante fonte de abastecimento domiciliar. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar os riscos à saúde humana decorrentes da contaminação da água por BTEX a partir da gasolina provenientes dos postos de revenda de combustíveis da cidade de Manaus. Para isso foi realizado um levantamento dos postos de revenda com poços de água subterrânea, bem como suas condições e tempo de funcionamento. Para quantificação de BTEX na água foram amostrados 38 poços. A análise dos BTEX foi realizada por cromatografia gasosa com detector FID após micro - extração em fase sólida – SPME com *headspace*. A exposição pela ingestão da água, absorção dérmica e inalação durante o banho foram estimadas para homens, mulheres, crianças e bebês. Foi avaliado o risco de forma determinística e probabilística. Riscos carcinogênicos pela exposição ao benzeno foram encontrados em 70% dos postos na zona sul e 40% da zona Norte para todas as faixas etárias e gêneros. Nas zonas centro-sul, leste e oeste não foram detectados riscos carcinogênicos pela exposição ao benzeno. Nas zonas onde foi encontrado risco de câncer, o mesmo variou de 5 a 10 casos a cada 100.000 habitantes, estando estes valores acima do limite estabelecido de 1 caso para cada 100.000 habitantes. As crianças são o grupo etário exposto a maiores riscos. Em relação aos riscos não carcinogênicos pela exposição aos BTEX, a exposição ao benzeno representou riscos nas zonas norte e sul, e a exposição aos xilenos na zona centro sul. Na avaliação probabilística, o risco carcinogênico para o percentil de 95% da população foi menor que 6 casos por zona, confirmando os dados da avaliação determinística. Os riscos não carcinogênicos com exceção do benzeno, não foram significativos para os demais TEX. Assim, a avaliação indicou riscos à saúde relacionados aos BTEX oriundos de vazamentos de combustíveis de posto de revenda existentes na cidade. As zonas centro-sul, norte e sul são as zonas onde os riscos aos BTEX foram significativos, logo a implantação de uma rotina de monitoramento por parte da agência de controle ambiental bem como da vigilância à saúde se faz necessário, uma vez que o uso da água subterrânea oferece riscos carcinogênicos à população.

ABSTRACT

Nowadays, Manaus has 175 gas stations, and it is estimated that the lifespan of them, that is around 25 years it is near to the end. This increases the probability of gasoline spills that contain Benzene, Toluene, Methylbenzene and Xylenes (BTEX), and, because of their toxicity and potentially adverse health effects it may become a risk for the general population, if groundwater is contaminated. Hence, the main goal of this study was to estimate BTEX exposure through groundwater, as well as the human health risks associated with this exposure. A total of 38 gas stations were visited, and samples of groundwater were taken. Samples were analyzed by gas chromatography fitted with a flame ionization detector (FID), after headspace solid phase micro-extraction. Human exposure was estimated as a combination of three pathways: inhalation, direct ingestion, and dermal absorption during bath for adult men and women, children and babies. Deterministic and probabilistic risk was assessed. Cancer risk for benzene was estimated in 70% of gas stations from the south zone and in 40% from the north zone, for all genders and ages. At the central-south and west zone, no cancer risk associated with benzene was determined. Cancer risk for benzene was estimated to be between 5×10^{-5} and 105×10^{-5} above the limit value of 1×10^{-5} . Children were exposed to higher risks. Non-cancer risk associated with benzene was determined in North and South zones, and associated with xylenes in the Central-South zone. For probabilistic assessment the 95th percentile of risk was estimated to be 6×10^{-5} , indicating that cancer risk is not negligible. Non-carcinogenic risks for toluene, ethylbenzene, and xylenes were lower than the specified level of 1.0. Since health risk associated to BTEX was identified, a monitoring routine needs to be implemented by environmental and public health agencies.

Lista de Figuras

Figura 1: Possíveis conseqüências de contaminação ambiental de postos de revenda de combustíveis	22
Figura 2: Modelo de Modelo de tanques jaquetados utilizado para armazenar combustíveis líquidos.....	24
Figura 3: Composição da gasolina brasileira. Fonte: Adaptado de Penner (2000)	25
Figura 4: Efeito do etanol na gasolina brasileira, quando ocorre um derramamento ou vazamento em tanque subterrâneo de armazenamento.....	26
Figura 5: Esquema das fases da gasolina em um vazamento em posto de revenda de gasolina.....	27
Figura 6: Descrição da área de estudo: Imagem de satélite da cidade de Manaus.....	35
Figura 7: Esquema das etapas do processo da avaliação de risco.....	36
Figura 8: Frasco de vidro para coleta de água para análise de BTEX.	38
Figura 9: Esquema da SPME - Solid Phase Micro Extraction.	40
Figura 10: Esquema da Micro-extração em fase sólida – SPME em banho de glicerina para BTEX..	41
Figura 11: Cromatógrafo a gás VARIAN CP 3800 com FID acoplado	42
Figura 12: Cromatograma dos tempos de retenção do BTEX.....	43
Figura 13: Mapa de localização dos 175 postos de revenda de combustíveis nas zonas administrativas de Manaus.....	52
Figura 14: Mapa de localização dos 38 postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas água de subterrânea de poço nas zonas administrativas de Manaus.....	54
Figura 15: Tanques de subterrâneos de armazenamento de combustíveis desativados e abandonados ao lado de um posto onde foi coletada amostra de água na zona leste.	56
Figura 16: Porcentagem de postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água de poço subterrâneo em Manaus por intervalo de idade.....	57
Figura 17: Porcentagem da ocorrência de BTEX nas amostras de água subterrânea coletada nos poços de postos de revenda de combustíveis.	59
Figura 18: Representação das possíveis rotas de exposição ambiental e humana do BTEX.	66

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características físico-químicas dos BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e (o, m, p) xilenos.	29
Tabela 2: Dados de validação do método da extração SPME com <i>headspace</i> com agitação e leitura cromatográfica de BTEX para águas doces.	42
Tabela 3: Valores padrões de taxa de ingestão de água e de peso corpóreo recomendados pela ASTDR (2005).	45
Tabela 4: Percentil 50% de área da superfície corporal total (cm ²).....	46
Tabela 5: Constante permeabilidade dos BTEX.	46
Tabela 6: Constante de Henry, Coeficiente de transferência de massa global, Coeficiente de transferência de massa global da fase líquida dos BTEX	48
Tabela 7: Valores das taxas de inalação diária para homens, mulheres, crianças e bebês.	48
Tabela 8: Valores de Referência de ingestão diária - RfD para os BTEX	50
Tabela 9: Postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água subterrânea nas zonas administrativas de Manaus e sua localização geográfica	55
Tabela 10: Intervalo de Idade dos postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água de poço subterrâneo nas zonas de Manaus	58
Tabela 11: Valores de referências dos BTEX em águas subterrâneas nas legislações brasileiras e listas de referências.	61
Tabela 12: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão para o benzeno na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus.....	62
Tabela 13: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão de tolueno na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus.	63
Tabela 14: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão de etilbenzeno na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus.....	64
Tabela 15: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão de xilenos totais na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus	64
Tabela 16: Dose de exposição do benzeno para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.....	68
Tabela 17: Dose de exposição do tolueno para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.....	69
Tabela 18: Dose de exposição do etilbenzeno para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.....	70
Tabela 19: Dose de exposição dos xilenos totais para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.....	71
Tabela 20: Porcentagem de poços que apresentam risco para a saúde humana relacionado aos BTEX nas zonas da cidade de Manaus	72

Tabela 21: Risco carcinogênico mínimo e máximo, e porcentagem de risco para benzeno nas zonas administrativas de Manaus.....	73
Tabela 22: Risco não carcinogênico mínimo e máximo, média de risco não carcinogênico, desvio padrão e porcentagem de risco para benzeno nas zonas administrativas de Manaus.....	75
Tabela 23: Risco mínimo e máximo e porcentagem de risco para tolueno nas zonas administrativas de Manaus.....	76
Tabela 24: Risco mínimo e máximo e porcentagem de risco para etilbenzeno nas zonas administrativas de Manaus.....	77
Tabela 25: Risco mínimo e máximo e porcentagem de risco para xilenos totais nas zonas administrativas de Manaus.....	78
Tabela 26: Risco probabilístico carcinogênico em 95% da população para o benzeno nas zonas administrativas de Manaus.....	79
Tabela 27: Risco probabilístico não carcinogênico de BTEX para 95% da população em cada zona administrativa de Manaus	80

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP: Agência Nacional do Petróleo

AS: Área da superfície corporal exposta.

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BTEX: Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

C: concentração de cada componente do BTEX na água

CAR/PDMS: Carboxen - Polidimetilsiloxano

CASRN: Chemical Abstracts Service Registry Number

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CG: Cromatografia Gasosa

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPF: Inclinação da Dose-Resposta Curva em Exposições Muito Baixas

CPRM: Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais

Cw: concentração de cada BTEX na entrada de água

DDag: dose da absorção dérmica por contato com água;

DDag: Dose de Absorção Dérmica por Contato com Água Contaminada

DE: duração da exposição (ano)

DHHS: Departamento de Saúde e Serviços Humanos

Dlag: Dose da Ingestão da Água

Dlag: Dose de ingestão de água contaminada

Dlnb: Dose da Inalação Durante o Banho

Dlnb: Dose de inalação durante o banho

E: exposição total

F: frequência da exposição

FE: fator de exposição

FID: Flame Ionization Detector

IARC: International Agency for Research on Cancer

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPAAM: Instituto de Proteção Ambiental na Amazônia

K_{ola} : coeficiente de transferência de massa global (base da fase líquida)

LAPEC: Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis

LDM: Limite de Detecção do Método

LMA: Leucemia Mielóide Aguda
LNAPL: Light Non - Aqueous Phase Liquids
LOEAL: Lowest Observed Adverse Effect Level
LQM: Limite de Quantificação do Método
m: constante de Henry
MT: média de tempo
MTBE: metil, tercbutil eter
N: coeficiente de transferência de massa global
NaCl: Cloreto de Sódio
NE: Noroeste
OECD: Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico
OMS: Organização Mundial da Saúde
P: Constante de permeabilidade.
PA: Poliacrilato
PC: peso corpóreo
PDMS: Polidimetilsiloxano
PIB: Produto Interno Bruto
Q_G: volume da água no chuveiro
Q_L: taxa volumétrica de fluxo de água:
RfD: Reference Dose
SPME: Solid Phase Micro Extraction
SW: Sudoeste
t: duração do banho
TAS: Tanque de Armazenamento Subterrâneo
TE: Tempo de exposição.
TI: taxa de ingestão de água
U.S. EPA: Environmental Protection Agency dos Estados Unidos
Vs: volume de ar no chuveiro:
Ys: concentração de cada BTEX durante o banho
Ys: concentração do contaminante durante o banho
Ysi: concentração inicial de cada no ar no chuveiro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. CONTEXTUALIZAÇÃO	18
3.1. AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL E HUMANO	18
3.2. OS POSTOS DE REVENDA DE COMBUSTÍVEIS	21
3.3. A GASOLINA BRASILEIRA	24
3.4. DINÂMICA DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO E ÁGUA	26
3.5. Os BTEX	28
3.5.1. <i>Efeitos toxicológicos dos contaminantes provenientes da gasolina</i>	28
3.5.1.1. Benzeno	30
3.5.1.2. Tolueno	31
3.5.1.3. Etilbenzeno	31
3.5.1.4. Xilenos: orto-xileno, meta-xileno e para-xileno	32
4. MATERIAL E MÉTODO	33
4.1. ÁREA DE ESTUDO	33
4.2. ESTRUTURA DA AVALIAÇÃO INTEGRADA DE RISCO AMBIENTAL E HUMANO	36
4.2.1. <i>Formulação do problema</i>	37
4.2.2. <i>Avaliação da exposição</i>	37
4.2.2.1. Procedimentos de coletas das amostras	38
4.2.2.2. Análise cromatográfica	39
4.2.2.4. Dose de exposição	43
4.2.3. <i>Caracterização do risco</i>	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POSTOS DE REVENDA DE COMBUSTÍVEIS EM MANAUS	51
5.2. TEMPO DE FUNCIONAMENTO	57
5.3. OCORRÊNCIA DO BTEX NAS AMOSTRAS	59
5.4. CONCENTRAÇÃO DE BTEX NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	60
5.4.1. <i>Benzeno</i>	62
5.4.2. <i>Tolueno</i>	62
5.4.3. <i>Etilbenzeno</i>	63
5.4.4. <i>Xilenos Totais</i>	64
5.5. AVALIAÇÃO DO RISCO	65
5.5.1. <i>Avaliação da exposição</i>	66
5.5.2. <i>Avaliação de risco crônico para os BTEX</i>	72

5.5.3. Avaliação de Risco Carcinogênico	72
5.5.4. Avaliação de risco não carcinogênico para os BTEX.	74
5.6. AVALIAÇÃO PROBABILÍSTICA DE RISCO	78
6. CONCLUSÕES.....	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas ambientais atuais é a contaminação da água subterrânea e do solo principalmente pelos combustíveis fósseis utilizados para geração de energia, transporte e como matéria-prima. Enquanto a sociedade atual depende indiscutivelmente desses combustíveis para geração de energia e transporte, seu processamento produz substâncias que podem contaminar ambientes aéreos, aquáticos e terrestres, podendo ainda atingir os animais, as plantas e os seres humanos (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Com o avanço da indústria automobilística no Brasil e com as facilidades de aquisição de automóveis, os grandes centros urbanos estão abarrotados de automóveis, pois o transporte coletivo é ineficiente e não há outros meios de transportes alternativos, o que faz com que uma indústria de armazenamento e distribuição de combustíveis se consolide podendo gerar graves problemas ambientais. Apesar dos significativos avanços e melhorias implantados nas atividades de exploração, transporte e armazenamento de petróleo, essas atividades envolvem grandes riscos (PEDROZO *et al.*, 2002). Uma fonte de contaminação é os tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina e óleo diesel que podem contaminar águas subterrâneas e solo. O vazamento de tanques subterrâneos contendo esses derivados de petróleo pode acarretar problemas à população, oferecendo riscos a saúde pública e aos ecossistemas, pois nos últimos 30 anos, a maioria dos tanques foi instalada diretamente no solo sem qualquer proteção.

Vazamentos podem ser provocados por diversos fatores, dentre os quais a idade e a corrosão dos tanques parecem ser os mais importantes (ALMEIDA *et al.*, 2007). Estatísticas internacionais apontam que os tanques com mais de 20 anos de instalação podem apresentar problemas de vazamento devido à corrosão, porém essa vida útil passa a ser de 10 anos quando o tanque encontra-se sem nenhuma proteção. A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana - EPA estimava na década de 90 que 30% dos tanques de armazenamento subterrâneo (TAS) nos Estados Unidos estavam com problemas de vazamento e que de um total de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina existentes nos Estados Unidos, entre 75.000 a 100.000 estavam com vazamentos. Este aumento repentino na ocorrência de vazamento nos tanques de gasolina está relacionado

com o final da vida útil dos tanques, que é de aproximadamente 25 anos (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996, CORSEUIL & MARINS, 1997).

No Brasil, segundo a Agência Nacional do Petróleo - ANP (2008) existem mais 30 mil postos de revenda de combustíveis. Os riscos que os postos representam para a contaminação de águas e solos começaram a ser avaliados no final da década de 90, e normativas para a prevenção e o controle da poluição por esta atividade foi estabelecida a partir da criação da Resolução CONAMA N° 273 de 29 de novembro de 2000.

Embora a contaminação de solos e águas subterrâneas por vazamentos decorrentes da indústria petrolífera vem merecendo cada vez mais atenção tanto da população em geral como dos órgãos estaduais e municipais de controle ambiental ainda existe uma atitude generalizada de subestimar os riscos de poluição do solo e das águas subterrâneas, evidenciada pela falta de políticas e de ações voltadas para sua proteção (CORSEUIL & MARINS, 1997; CETESB, 2001; TIBURTIUS *et al.*, 2004,).

De acordo com Santos *et al.* (2003) anualmente são perdidos cerca de 40 milhões de litros de gasolina dos tanques nos postos de revenda. Silva (2006) relata diversos casos de contaminação devido à vazamentos e/ou derramamentos de gasolina dos tanques subterrâneos de armazenamento, entre eles o ocorrido em Diadema, na grande São Paulo em agosto de 1990, em Itaguaí no Rio de Janeiro em 1998, e na grande São Paulo no ano de 2000. Na Vila de Tupi, Porto Velho, Rondônia, moradores denunciaram ao Ministério Público e ao órgão ambiental estadual, que seus poços de abastecimento de água apresentavam cheiro forte de combustível, gerado pelo vazamento de tanques subterrâneos localizados a 150 metros da vila. Segundo Corseuil & Marins (1997) em Joinville a prefeitura realizou um estudo e constatou que de 56 postos analisados somente um não apresentava vazamento. O estado de São Paulo através da Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB divulgou um levantamento sobre atividades poluidoras em novembro de 2006, mostrando que os postos de combustíveis contribuem com 74% (1.352 casos) para o número total de áreas contaminadas registradas naquele estado por esta atividade. Este levantamento é resultado da ação rotineira de fiscalização e do desenvolvimento do programa de licenciamento para esta atividade (TEIXEIRA, 2007).

Em Manaus, principal capital da região norte existem hoje 175 postos de gasolina. Estima-se que a vida útil dos tanques de armazenamento, que é de aproximadamente 25 anos, esteja próxima do final, aumentando o risco de ocorrência de vazamento ou derramamento de combustíveis.

Sabe-se que ocorrendo derramamentos ou vazamentos de gasolina as frações leves, contendo os compostos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*orto*, *para* e *meta*) conhecidos com BTEX migram prontamente através do solo podendo atingir as águas subterrâneas. Estes compostos são solúveis, móveis, persistentes e muito nocivos ao ambiente e principalmente ao homem. Desta forma, vazamentos podem colocar em risco a saúde da população uma vez que a água subterrânea é uma importante fonte de abastecimento da população principalmente em áreas onde há problemas com o fornecimento de água encanada (COSTA, 2005).

Neste contexto, uma avaliação da contaminação da água subterrânea por BTEX, da exposição humana e dos riscos desta exposição aos BTEX derivados da gasolina provenientes dos postos de revenda de combustíveis na cidade de Manaus se faz necessária para que se tenha uma dimensão dos danos ambientais que podem ser ocasionados por esses derramamentos ou vazamentos. A determinação dos riscos ambientais associados aos postos de revenda de gasolina na região poderá ser utilizada na formulação de recomendações para o uso e descarte de derivados de petróleo mais adequados, sempre com o objetivo de minimizar os riscos à população e ao ambiente, e para serem incluídas nos processos e leis que regulam a atividade petrolífera na região. Neste sentido, a quantificação da contaminação e a determinação do risco real de dano ambiental e para a saúde da população permitirá a realização de processos de prevenção e controle da contaminação com melhor relação de custo/efetividade e a resposta específica aos problemas de contaminação detectados, bem como medidas efetivas de proteção do ambiente e do homem.

2. OBJETIVOS

1.1. Objetivo Geral

- Avaliar os riscos à saúde humana decorrentes da contaminação da água subterrânea por BTEX provenientes da partir da gasolina armazenada nos postos de revenda de combustíveis da cidade de Manaus.

1.2. Objetivos Específicos

- Identificar os locais de emissão de contaminantes, por meio de levantamento do número e localização dos postos de gasolina, bem como as condições de funcionamento.
- Quantificar os contaminantes BTEX na água subterrânea de áreas próximas aos postos de gasolina.
- Caracterizar os riscos para a saúde humana a partir das informações obtidas na identificação dos locais de emissão de contaminantes, quantificação dos BTEX e informações toxicológicas.

3. CONTEXTUALIZAÇÃO

3.1. Avaliação de risco ambiental e humano

A sociedade contemporânea está cada vez mais preocupada com o uso intensivo de produtos químicos e seus efeitos para o homem e seu ambiente natural. Alguns agentes químicos têm causado danos graves à saúde humana, bem como aos ecossistemas naturais. Em resposta a essa preocupação, medidas para avaliar e gerenciar riscos ao homem e aos sistemas naturais tornou-se uma exigência da sociedade (HACON, 1996). A geração de riscos globais, com multiefeitos, em razão da contaminação dos diversos compartimentos ambientais (ar, água, solo e biota), multirrotas e, conseqüentemente, a exposição de diversas espécies de animais e vegetais em diferentes escalas temporais e espaciais, tem promovido discussões sobre a efetividade de uma abordagem integrada da avaliação do risco ecológico e do risco a saúde humana (HACON 2003).

De acordo com Chasin & Azevedo (2003) a Toxicologia Ambiental ou Ecotoxicologia é a área da biologia que estuda os efeitos adversos causados aos organismos vivos pelas substâncias químicas liberadas no ambiente. O termo Toxicologia Ambiental geralmente é usado para definir a área da Toxicologia que estuda os efeitos nocivos causados pela interação de agentes químicos contaminantes do ambiente – água, solo, ar – com organismos humanos, enquanto o termo ecotoxicologia é empregado para relacionar os efeitos tóxicos das substâncias e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente nas populações e nas comunidades de um ecossistema definido, incluindo os caminhos da transferência desses agentes e sua interação com o ambiente.

Seja qual for a terminologia empregada, essa área do conhecimento toxicológico tem por preocupação o estudo das ações e dos efeitos nocivos de substâncias químicas, quase sempre de origem antropogênica sobre o ambiente. Portanto segundo Bainy *et al.* (2003) posicionam-se nas Ciências do Ambiente com geradores de um conhecimento básico e essencial que subsidiará a formulação segura de dispositivos legais, normas, programas e diretrizes gerenciais para enfrentar questões de risco ecotoxicológico, potencial ou real, determinado pelo uso e pelo lançamento de agentes químicos no ambiente.

Tem havido um renovado esforço por organismos internacionais como a Organização Mundial da Saúde - OMS, a Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico - OECD e da União Européia - EU, a fim de alcançar uma abordagem mais integrada e harmonizada da avaliação dos riscos. Assim, com o crescente reconhecimento da necessidade de uma proteção mais efetiva das pessoas e do ambiente, atualmente está se propondo uma abordagem integrada da avaliação de risco (SUTTER II *et al.*, 2003) diante dos riscos decorrentes da produção, armazenamento, comercialização, uso, manuseio, transporte e descarte de produtos químicos, incluindo os resíduos industriais e domésticos.

O objetivo da avaliação de risco integrada é fornecer suporte para a tomada de decisões estimando os riscos de efeitos adversos para a saúde humana e o ambiente de diversos fatores ambientais estressores (SUTTER II *et al.*, 2003; SEKIZAWA *et al.*, 2003; ROSS & BIRNBAUM, 2003). Assim, a Avaliação Integrada de Risco é definida como o processo por meio do qual se estabelecem os níveis de aceitabilidade de risco para um indivíduo, um grupo social ou toda a sociedade, o ecossistema e a propriedade (KOLLURU *et al.*, 1998).

O conceito fundamental da avaliação de risco baseia-se na presença simultânea de um determinado contaminante, de vetores ou rotas de exposição e de receptores. Sem um destes componentes, não há caracterização do risco. A metodologia de avaliação de risco descreve uma seqüência lógica de atividades e decisões a serem tomadas, da suspeita de contaminação na área à obtenção dos níveis máximos dos contaminantes preconizados pelos órgãos reguladores, para encerramento das ações de remediação. Dentro de um processo decisório, a metodologia de avaliação de riscos funciona como embasamento científico para tomadas de decisões que priorizam as áreas a serem remediadas com base no risco que cada área representa a saúde pública e ao ambiente (PEDROZO *et al.*, 2002).

A abordagem essencial da avaliação e do gerenciamento de risco é o entendimento de como o indivíduo, o grupo, a comunidade e a população podem ser afetados pela presença de substâncias tóxicas no ambiente, procurando evidências de possíveis danos e estimando os riscos desses possíveis danos a partir da exposição a essas substâncias tóxicas. O entendimento dos efeitos se configura em um complexo processo científico, técnico, sociocultural e econômico, necessário à proposição de medidas de gerenciamento que podem ser implementadas em nível local, regional e/ou nacional (BAINY *et al.*, 2003).

Risco pode ser definido como a probabilidade de uma substância produzir dano sob determinadas condições de exposição (MORAES *et al.*, 1991) ou a probabilidade da ocorrência de um evento indesejado, com severidade diferenciada em relação aos efeitos adversos à saúde humana, à propriedade ou ao ambiente (BAINY *et al.*, 2003). O risco agudo ocorre quando a exposição é em curto prazo, no período de 24 horas (LAUWERYS & LAUEANNE, 1972) e o risco crônico, ocorre quando a exposição é a longo prazo, em exposições repetidas (CHASIN & AZEVEDO, 2003). De acordo com a Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico OECD (2002) as conseqüências indesejadas referem-se aos danos a saúde (efeito adversos), a perdas econômicas e/ou danos ao meio ambiente.

Avaliação de risco representa assim, uma das etapas mais importantes para o gerenciamento de áreas impactadas por petróleo e seus derivados, permitindo a definição de ações corretivas.

Em países como a Holanda, Estados Unidos, Canadá e Alemanha a análise de risco é usada na caracterização e avaliação de exposição e de estudos toxicológicos dos compostos químicos, da seleção de fatores de interesse, seguidos do uso de modelos matemáticos de transporte e degradação dos contaminantes e já adotam padrões de remediação baseados no risco (CASARINI, 1996). Contudo na Holanda e nos Estados Unidos esta prática encontra-se mais consolidada. Essas ferramentas usadas em conjunto permitem a previsão das concentrações dos contaminantes, bem como o grau de remediação necessário para que o ambiente e a saúde das populações expostas não sejam ameaçados (PEDROZO *et al.*, 2002).

O processo de avaliação de risco deve ser implementado por etapas bem planejadas e justificadas, que só devem avançar à medida que a complexidade do estudo exigir aumento detalhado de passos metodológicos de coleta e análises de dados, também poder ser realizada por meio de modelos matemáticos. A definição da melhor opção para o estudo, isto é, dados primários, secundários e/ou modelos matemáticos, é dependente dos objetivos e das características do estudo.

O Brasil não dispõe de metodologias específicas de avaliação de risco de contaminação por derramamentos de derivados de petróleo em postos de revenda de combustíveis. A ausência de uma política federal de proteção e remediação, principalmente no caso de solos e águas subterrâneas contaminadas por petróleo e seus derivados dificulta ainda mais a implementação de uma metodologia de

avaliação de risco adequada, e diante da necessidade de avaliação de risco de um determinado local geralmente são utilizadas as metodologias americana e holandesa. Em São Paulo há uma lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas (CETESB, 2001) e segundo Corseuil & Marins (1997) Curitiba possui legislação sobre o tema. Nesse contexto, um novo paradigma tem sido adotado por diversos órgãos ambientais, que tem incorporado metodologias de avaliação de risco na revisão dos padrões ambientais.

Em um derramamento ou vazamento de gasolina de um tanque de armazenamento subterrâneo, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para o consumo humano. Por ser muito pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de componentes, comportando-se como um a fonte continua de contaminação, além de apresentar risco de incêndios e explosões. Enquanto não se dispõe de outras fontes alternativas de combustíveis que atendam a demanda atual é de suma importância que se tenha um panorama do risco real de contaminação ou dano ambiental através da avaliação de risco.

3.2. Os postos de revenda de combustíveis

Posto de revenda de combustíveis é o termo adotado pela ANP (2008) para estabelecimentos que comercializam e armazenam em tanques subterrâneos combustíveis tais com a gasolina, óleo diesel e o álcool automotivo para o consumidor final. Em Manaus esses estabelecimentos que muitas vezes possuem lojas de conveniências, oferecem serviços automotivos e de comercialização de água subterrânea, tem sua localização e atividades regulamentadas pelo Decreto Municipal de Manaus Nº 8.115 de 11 de outubro de 2005. No Art. 4º este Decreto dispõe que quanto a sua localização e atividade os postos de combustíveis e de serviços deverão atender as seguintes condições: I - Apresentar análise de tráfego aprovado pela EMTU; II - Apresentar anuência de mais de 50% dos moradores num raio de 150m do imóvel em questão; III - Apresentar Licenciamento Ambiental Municipal correspondente.

De acordo com Silva (2006) as possíveis conseqüências dos acidentes relacionados a postos de combustíveis podem ser observadas na figura 1.

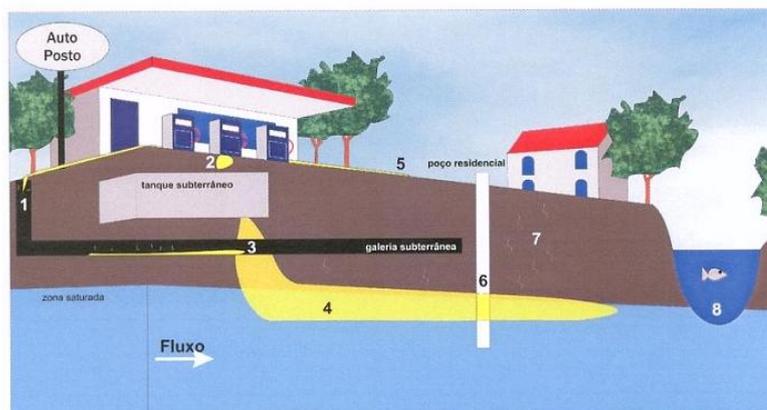


Figura 1: Possíveis conseqüências de contaminação ambiental de postos de revenda de combustíveis. (Fonte: SILVA, 2006)

1. Derreamento superficial atingindo a galeria de esgoto;
2. Infiltração e contaminação do solo;
3. Vazamento em subsuperfície penetrando em instalação subterrânea;
4. Contaminação da água subterrânea;
5. Derramamento superficial e o risco de acidentes de trânsito;
6. Contaminação de poço artesiano;
7. Vapores podem se concentrar nas edificações;
8. Contaminação de corpos hídricos (1, 3, 5, 6, 7);
9. Incêndios

Segundo Santos (2008) um dos mais freqüentes casos de contaminação de aquíferos em centro urbanos refere-se a tanques de armazenamento subterrâneo de gasolina e óleo diesel. No final da década de 90, técnicos da CETESB notaram a necessidade de uma legislação pertinente que proporcionasse um maior controle sobre o armazenamento subterrâneo de combustíveis e escreveram o texto que mais tarde serviu de base para a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N° 273 de 29 de novembro de 2000, que exige o licenciamento por parte do órgão ambiental pertinente de postos revendedores, postos de abastecimento, instalações de sistemas retalhistas e postos flutuantes de combustíveis.

Para o licenciamento ambiental de acordo com as legislações do CONAMA N° 273, de 29/11/2000 e N° 319, de 04/12/2002, algumas medidas são necessárias:

- Os tanques de combustível devem ser subterrâneos, exceção feita aos postos flutuantes e aos postos revendedores marítimos (Resolução N° 15, de 14 de maio de 2007).

- Não é permitido o uso de qualquer outro tipo de instalação de tanque, se detectada variação anormal do volume de combustíveis armazenado nos tanques do posto devem ser adotadas, de imediato, as medidas cabíveis para evitar danos ao meio ambiente e a população.

- O óleo lubrificante usado ou contaminado somente deve ser alienado as empresas coletoras cadastradas pela ANP, que deve emitir Nota de Coleta dos produtos retirados. Essas notas deverão estar a disposição da ANP nas instalações do posto revendedor, sendo proibido o descarte de óleo lubrificante no meio ambiente.

Além do cumprimento do disposto na Resolução acima citada, a instalação dos tanques deve estar de acordo com norma da Agência Brasileira de Normas Técnicas – ABNT - NBR13312. Os tanques disponíveis no mercado são chamados tanques jaquetados (Figura 2), ou seja, dois tanques, um por dentro do outro. O tanque interno (primário) é construído em chapas de aço carbono. Externamente, recebe uma segunda parede (tanque secundário), moldado em fibra de vidro reforçada e especialmente desenvolvida para suportar combustíveis automotivos. Entre essas duas paredes existe um material separador, que mantém e garante o chamado espaço intersticial anular. O tubo de monitoramento intersticial faz a comunicação entre esse espaço e o meio externo, permitindo a instalação de um sensor eletrônico de monitoramento de vazamentos (SIDERAÇÃO, 2009).



Figura 2: Modelo de Modelo de tanques jaquetados utilizado para armazenar combustíveis líquidos.

Fonte: SIDERAÇO (2009).

3.3. A gasolina brasileira

A gasolina é um derivado do petróleo, líquido volátil, inflamável, constituído por uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos e pode ser obtida através da destilação do petróleo (PETROBRAS, 2008). É produzida na faixa de destilação que varia de 30 a 220 °C, formada por uma mistura de diversos tipos de hidrocarbonetos: alifáticos, naftalênicos, e aromáticos e mistos, com 4 a 10 átomos de carbono (Figura 3). No total a gasolina pode apresentar mais de 230 compostos (CUNHA, 1996; MARCHAL *et al.*, 2003), a composição final da gasolina dependerá da origem do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação (FERREIRA, 2003).

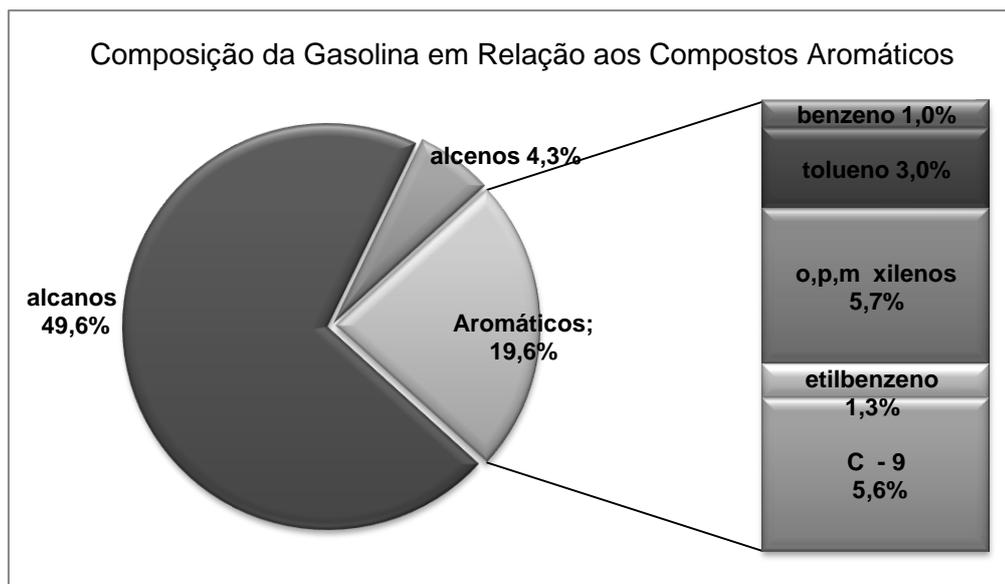


Figura 3: Composição da gasolina brasileira. Fonte: Adaptado de Penner (2000)

Os compostos alifáticos incluem constituintes como o butano, pentano, e o octano. Os compostos aromáticos incluem constituintes como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX (PENNER, 2000). Os compostos aromáticos (BTEX e outros alquilbenzenos) perfazem entre 10 e 59% da gasolina enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62% (TIRBUTIUS, *et al.*, 2004).

Com o intuito de reduzir a emissão de gases poluentes, como ozônio, monóxido de carbono, gerados nos motores veiculares, alguns aditivos são adicionados a gasolina (AHMED, 2001). No Brasil a adição do chumbo foi eliminada e nos Estados Unidos da América foi substituído pelo éter metílico-terc-butílico (MTBE), que no ano de 2000 teve seu uso vetado (TEIXEIRA, 2007). Uma forte tendência é o uso de aditivos oxigenados, como o etanol, que minimizam o efeito poluidor dos combustíveis fósseis. No Brasil, é utilizada uma gasolina diferenciada, pois se trata de uma mistura de 76% de gasolina e 24% de etanol. A gasolina proveniente das refinarias é armazenada nos terminais de distribuição e recebe a adição de 20 a 24% de etanol, no momento que é colocada nos caminhões-tanque.

A solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos, em especial os BTEX, encontrados na gasolina poderá ainda ser maior se a gasolina for misturada a solventes orgânicos oxigenados, como é o caso da gasolina comercial brasileira, ocorrendo um fenômeno chamado de cossolvência, que é definida como capacidade de um determinado solvente de aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente (SILVA *et al.*, 2002).

A gasolina pura é imiscível em água, no entanto, o etanol é completamente miscível na gasolina e na água. Desta forma, quando ocorre um derramamento e/ou vazamento de gasolina misturada com etanol, e esta entra em contato com água, particiona-se dentro da fase aquosa, aumentando a solubilidade de BTEX (TROVÃO, 2006), que são compostos hidrossolúveis (Figura 4).

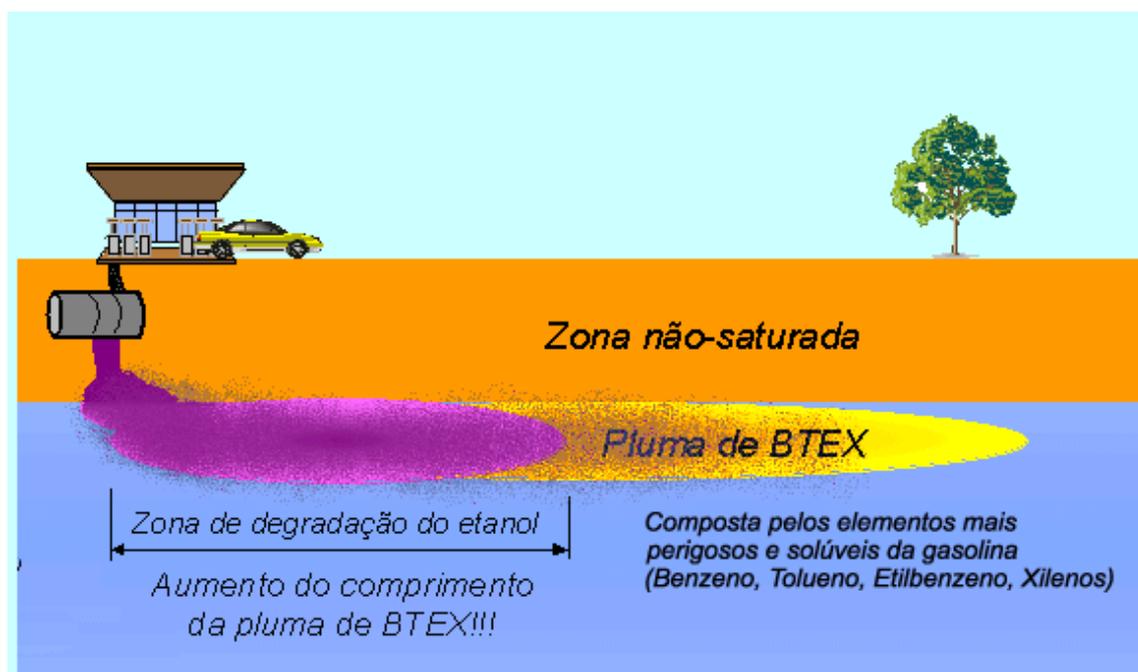


Figura 4: Efeito do etanol na gasolina brasileira, quando ocorre um derramamento ou vazamento em tanque subterrâneo de armazenamento CORDAZZO & MALISKA, (2000).

3.4. Dinâmica de contaminação de solo e água

A gasolina, por ser um produto menos denso que a água, é classificada como LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquids*), isto é, fase líquida imiscível leve ou menos densa que a água. Espera-se que em um vazamento de gasolina, essa atinja os diversos compartimentos do solo até chegar a água subterrânea em diferentes fases (FERREIRA *et al.* 2004) (Figura 5):

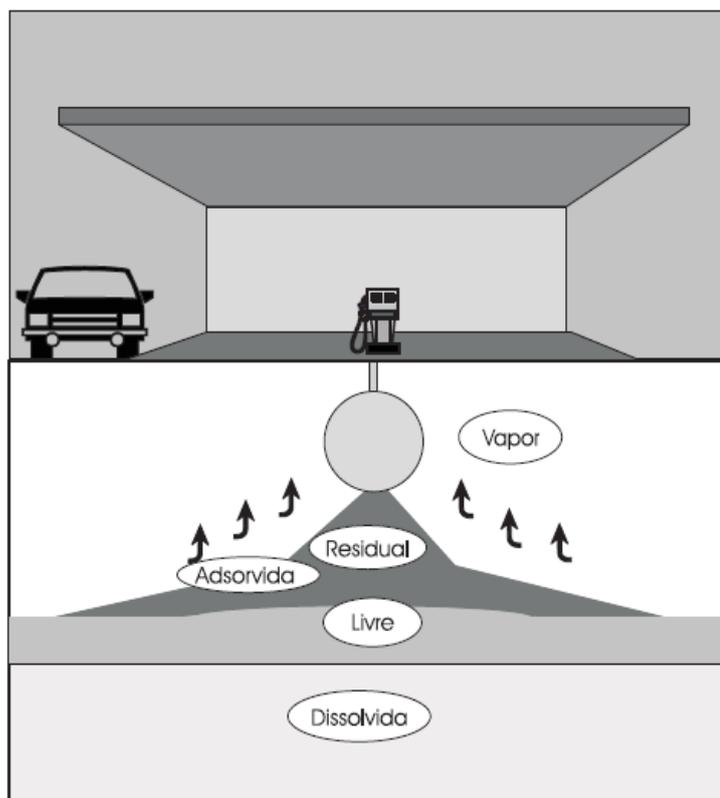


Figura 5: Esquema das fases da gasolina em um vazamento em posto de revenda de gasolina
(Fonte: FERREIRA *et al*, 2004)

- Fase residual: ocorre quando parte do produto que percola fica retido no meio poroso sob a forma de glóbulos ou grupo de glóbulos desconectados, esta fase pode eventualmente ser remobilizada, retornando à fase livre e vice-versa.
- Fase dissolvida: formada pelo produto dissolvido na água subterrânea e é considerada uma das mais importantes, pois é a fonte mais volumosa de uma contaminação. No caso da gasolina, que tem uma variedade de compostos orgânicos com diferentes solubilidades, os compostos mais solúveis irão se dissolver mais rapidamente deixando para trás os menos solúveis. Este processo afeta a concentração do composto na fase aquosa, que diminuirá proporcionalmente com a diminuição da sua fração molar na mistura. A solubilidade dos componentes que formam a gasolina também é fortemente afetada pela composição da mistura e tende a ser menor que a solubilidade do componente puro.
- Fase adsorvida: é formada quando parte do produto fica adsorvido na matéria orgânica presente no aquífero. Em um solo seco ou com uma concentração

baixa de umidade, a quantidade adsorvida está diretamente relacionada à área da superfície das partículas do solo e à quantidade de matéria orgânica.

Os componentes mais voláteis resultam principalmente da volatilização dos hidrocarbonetos da fase residual presente na zona não saturada, ou ainda de hidrocarbonetos da fase adsorvida e, em menor escala, a partir de hidrocarbonetos da fase livre ou dissolvida.

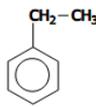
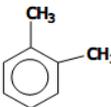
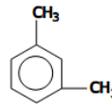
Quando o produto migra verticalmente em direção ao aquífero e aloja-se sobre a franja capilar, forma-se um reservatório, caracterizando a fase livre, que segundo Abdanur (2005) constitui a porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água (LNAPL) sobre o topo do aquífero livre e que pode ser mais espesso em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado.

3.5. Os BTEX

3.5.1 Efeitos toxicológicos dos contaminantes provenientes da gasolina

Os impactos ambientais resultantes da contaminação com petróleo e seus derivados são, em geral, significativos, devido ao elevado grau de toxicidade destas substâncias (AMADI *et al.*, 1996; LEE & PAGE, 1997; MICHEL, 2000). A gasolina apresenta uma porcentagem maior de hidrocarbonetos aromáticos leves do que outros combustíveis (PEDROZO *et al.*, 2002). Por esse motivo, no caso de vazamentos em tanques subterrâneos de gasolina ou durante o abastecimento a maior preocupação é em relação aos BTEX (Tabela 1) que são os constituintes mais tóxicos do petróleo e de seus derivados.

Tabela 1: Características físico-químicas dos BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e (o, m, p) xilenos.

NOME	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p - xileno	m - xileno	o - xileno
Fórmula estrutural						
Fórmula molecular	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
CASRN	71-43-2	108-88-3	100-41-4	106-42-3	108-38-3	95-47-6
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	78,1	92,1	106,2	106,2	106,2	106,2
Pressão de vapor (atm)	1,25x10 ⁻¹	3,75x10 ⁻²	1,25x10 ⁻²	1,15x10 ⁻²	1,09x10 ⁻²	1,15x10 ⁻²
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	136,2	138,0	139,0	144,0
Densidade relativa (g/cm ³)	0,877	0,867	0,867	0,861	0,884	0,880
Solubilidade em água (25°C) (mg/L)	1780,0	515,0	152,0	215,0	160,0	220,0
Difusibilidade em ar (cm ² /s)	8,80x10 ⁻²	8,70x10 ⁻²	7,50x10 ⁻²	-----	7,00x10 ⁻²	8,70x10 ⁻²
Difusibilidade em água(cm ² /s)	9,80x10 ⁻⁶	8,60x10 ⁻⁶	7,80x10 ⁻⁶	-----	7,80x10 ⁻⁶	1,00x10 ⁻⁵

Fonte: ASTDR (2000, 2007, 2007a, 2007b)

Os compostos que fazem parte do BTEX são líquidos incolores que evaporam e queimam com facilidade, de cheiro perceptível no ar e na água em concentrações inferiores a 10 partes por milhão (GAUJAC, 2006). Devido a seus efeitos toxicológicos são objeto de estudo de diversas agências ambientais e de pesquisa com a U.S. EPA, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*- ATSDR, *Internacional Agency for Research on Cancer* – IARC. Segundo a ATSDR têm várias aplicações na indústria, sendo largamente empregados na fabricação de tintas, borracha sintética, agrotóxicos e como intermediários químicos (ATSDR, 2004).

3.5.1.1 Benzeno

O benzeno é amplamente utilizado como solvente industrial, como intermediário em sínteses químicas, e como um aditivo da gasolina (EPA, 2002). Devido à sua ampla utilização, o potencial de exposição humana é grande. A toxicidade do benzeno foi reconhecida há mais de um século, e os efeitos biológicos da exposição ao benzeno têm sido extensivamente estudados em humanos e em animais.

Os meios de exposição ao benzeno são variados, desde as fontes naturais às industriais. A exposição ao benzeno ocorre pela presença deste no ar, água e alimentos, constituindo-se muitas vezes em um processo de exposição inevitável (ATSDR, 2007). A gravidade dos efeitos da exposição ao benzeno está relacionada à concentração desta substância no ambiente e à duração do período de exposição. Esses efeitos são diversos desde desestabilidade imunológica até câncer. Evidências indicam que a oxidação do benzeno no fígado é o primeiro passo no início de toxicidade do benzeno. A maior parte do metabolismo do benzeno ocorre no fígado, mas a medula óssea é o órgão alvo onde a sua toxicidade é expressa com maior sensibilidade (EPA 2002).

O efeito tóxico mais freqüentemente observado tanto em humanos e animais é a depressão da medula óssea, que leva à linfocitopenia, leucocitopenia, trombocitopenia, anemia e anemia aplástica (ATSDR, 2007). O benzeno pode causar leucemia mielóide aguda – LMA, e, portanto, o benzeno é classificado como uma substância cancerígena em concordância com a Agência Internacional para Pesquisas do Câncer – IARC e a EPA (ATSDR, 2007).

Além dos efeitos carcinogênicos o benzeno produz efeitos neurotóxicos em animais e seres humanos após a exposição a curto prazo a concentrações relativamente elevadas da substância. Os principais sintomas são tontura, dores de cabeça e vertigens, levando à sonolência, tremores, delírio e perda de consciência. Estudos relataram que trabalhadores expostos ao benzeno se queixaram de dores de cabeça freqüentes (geralmente no final da jornada), cansaço fácil, dificuldades para dormir, e perda de memória. Os níveis de exposição e concentração determinam os sintomas, indo desde sonolência, tontura, dores de cabeça até a morte (ATSDR, 2007).

Diversos estudos em animais demonstraram efeitos no desenvolvimento embrionário e fetal tais como a redução do número de fetos vivos, a redução no peso vivo e más formações do esqueleto. Os estudos demonstraram que a exposição a baixas concentrações de benzeno (5 a 20 ppm ou 16 a 64 mg/m³) no útero durante o desenvolvimento provocou mudanças na formadoras de células hematopoiéticas (EPA, 2002).

3.5.1.2. Tolueno

Os meios de exposição ao tolueno são inúmeros entre eles, água potável, comida, ar, produtos de consumo, trabalhos com gasolina, querosene, óleo combustível, tintas, vernizes, sendo esses últimos os que apresentam um maior risco na exposição, além do consumo de cigarro que contém uma pequena quantidade do produto (ATSDR, 2000).

A contaminação por tolueno acontece por derramamento de solventes e produtos petrolíferos, bem como vazamentos de tanques subterrâneos em postos de gasolina e outras instalações, podendo entrar em contato com o solo e a água em pontos de eliminação residuais.

O tolueno possui uma degradação fácil por meio de microorganismos, principalmente por bactérias do gênero *Pseudomonas* e *Achromobacter* (ATSDR, 2000). Os efeitos da exposição ao tolueno são dores de cabeça, sonolência e prejuízo na capacidade de pensamento com clareza, entretanto tais sintomas dependem da concentração e tempo de exposição, genética, susceptibilidade e idade dos indivíduos expostos (ATSDR, 2000). O tolueno pode causar morte por exposição aguda por interferir no processo da respiração e dos batimentos cardíacos (ATSDR, 2000).

3.5.1.3. Etilbenzeno

A população em geral está basicamente exposta ao etilbenzeno pela inalação do ar uma vez que o mesmo é liberado na atmosfera por processos de queima de combustíveis fósseis ou industriais e também por volatilização para a atmosfera a

partir do solo e das águas superficiais (ATSDR, 2007a). Os efeitos dessa exposição podem ser imunológicos, neurológicos, reprodutivos, no desenvolvimento, genotóxicos e cancerígenos. Estudos em animais sugerem que o sistema auditivo apresenta certa sensibilidade ao etilbenzeno e resultados de estudos com duração de 4 e 13 semanas indicam que a exposição oral ao etilbenzeno produz efeitos no fígado e alterações de processos bioquímicos (ATSDR, 2007a). Com bases em estudos realizados o IARC classificou o etilbenzeno como um possível cancerígeno para seres humanos na avaliação de carcinogenicidade mais recentemente (ATSDR, 2007a).

A água é um dos meios em que o etilbenzeno se propaga e emissões para água podem ocorrer como resultados de descargas industriais, derramamento de combustível, vazamentos de oleodutos de petróleo ou armazenamento subterrâneo em cisternas, chorume de aterro sanitário e à disposição inadequada de resíduos contendo etilbenzeno (ATSDR, 2007a).

3.5.1.4.Xilenos: orto-xileno, meta-xileno e para-xileno

Os meios de exposição ao xileno são variados, indo desde lançamentos de fontes industriais, exaustão do automóvel, utilização como solvente e uma variedade de produtos de consumo sendo a via de exposição mais freqüente a respiração do ar contaminado. A contaminação de águas superficiais ou subterrâneas ocorre como resultado de vazamentos durante o processo de armazenagem do material, locais residuais ou lixiviação de resíduos eliminados (ATSDR, 2007b).

Dados toxicológicos comparativos entre os isômeros dos xilenos demonstram que, em alguns casos, os efeitos da exposição dos xilenos são semelhantes entre si embora outros estudos indicam toxicidade relativa em diferentes ordens, não havendo uma consistência nos dados e indicando que as diferenças toxicológicas entre os isômeros podem ser pequenas (ATSDR, 2007b).

A IARC e a EPA constataram que não há informação para determinar se o xileno e suas formas variantes são cancerígenos e, portanto, não consideram o xileno uma substância cancerígena (ATSDR, 2007b).

4. MATERIAL E MÉTODO

4.1 Área de estudo

Manaus, maior cidade da região Norte do país, capital do estado do Amazonas, está situada na confluência dos rios Negro e Solimões (Figura 6). Cidade mais populosa da Amazônia é conhecida mundialmente pelo ecoturismo e por suas indústrias. Ocupa uma área de 11.401,058 km². Limita-se com os municípios de Presidente Figueiredo, Careiro, Iranduba, Rio Preto da Eva, Itacoatiara e Novo Airão.

Seu principal motor econômico é o Pólo Industrial de Manaus, em grande parte responsável pelo fato de a cidade deter atualmente o 7º maior PIB do país, . Com 1.738.641 habitantes (IBGE 2009) ocupa a posição de oitava maior cidade brasileira, após São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador, Brasília, Fortaleza, Belo Horizonte e Curitiba, Abriga quase metade da população do estado, sendo um pólo atrativo para toda a região. Contudo, esse aumento populacional acarretou inúmeros problemas sociais e ambientais produzindo direta ou indiretamente a degradação dos recursos hídricos, solo e vegetação. A maior parte da população encontra-se nas zonas leste e norte da cidade, sendo a Cidade Nova (Zona Norte) o bairro mais populoso, com mais de 300 mil moradores (IBGE, 2007).

Em Manaus, a água subterrânea é uma fonte significativa para o abastecimento da população. Segundo Costa (2004) 84,3% da população de Manaus faz uso de água de poço para beber, seja a partir de poços privados ou públicos. Deve-se ressaltar que a fiscalização técnica ou legal dos poços perfurados para exploração da água subterrânea é realizada de maneira muito precária, existindo, além disso, a falta de controle da qualidade da água dos poços (COSTA, 2004). Apesar de a água subterrânea ser mais protegida de contaminação e/ou poluição, quando este recurso é comprometido, a situação é às vezes irreversível ou sua recuperação é muito lenta e o custo muito alto.

As águas subterrâneas em Manaus têm suas características químicas e sua distribuição controlada pela litologia, geomorfologia e estruturas das rochas da formação Alter do Chão. O aquífero é livre e pouco protegido de possível contaminação, ficando restrito à presença de zona não-saturada onde se processa a filtração das águas (SILVA, 2005).

De acordo com a CPRM (2007) o aquífero Alter do Chão apresenta uma espessura em torno de 200 metros, dos quais 175 metros encontram-se saturados com o nível das águas oscilando, anualmente, em apenas três metros. Tem-se assim, sob Manaus uma reserva permanente de água, da ordem de 10 km³. O fluxo principal das águas subterrâneas de Manaus exhibe direção de NE para SW e secundários de direções diversas (CPRM, 2000). A profundidade média da água subterrânea é de 25 metros, onde os maiores valores situam-se nos setores sudeste e nordeste, correspondendo a quase toda a porção oriental da cidade de Manaus. Para oeste, em função principalmente da topografia, a profundidade da água é menor, chegando a aflorar em alguns locais, como no bairro de Santa Etelvina (AGUIAR *et al.*, 2003).

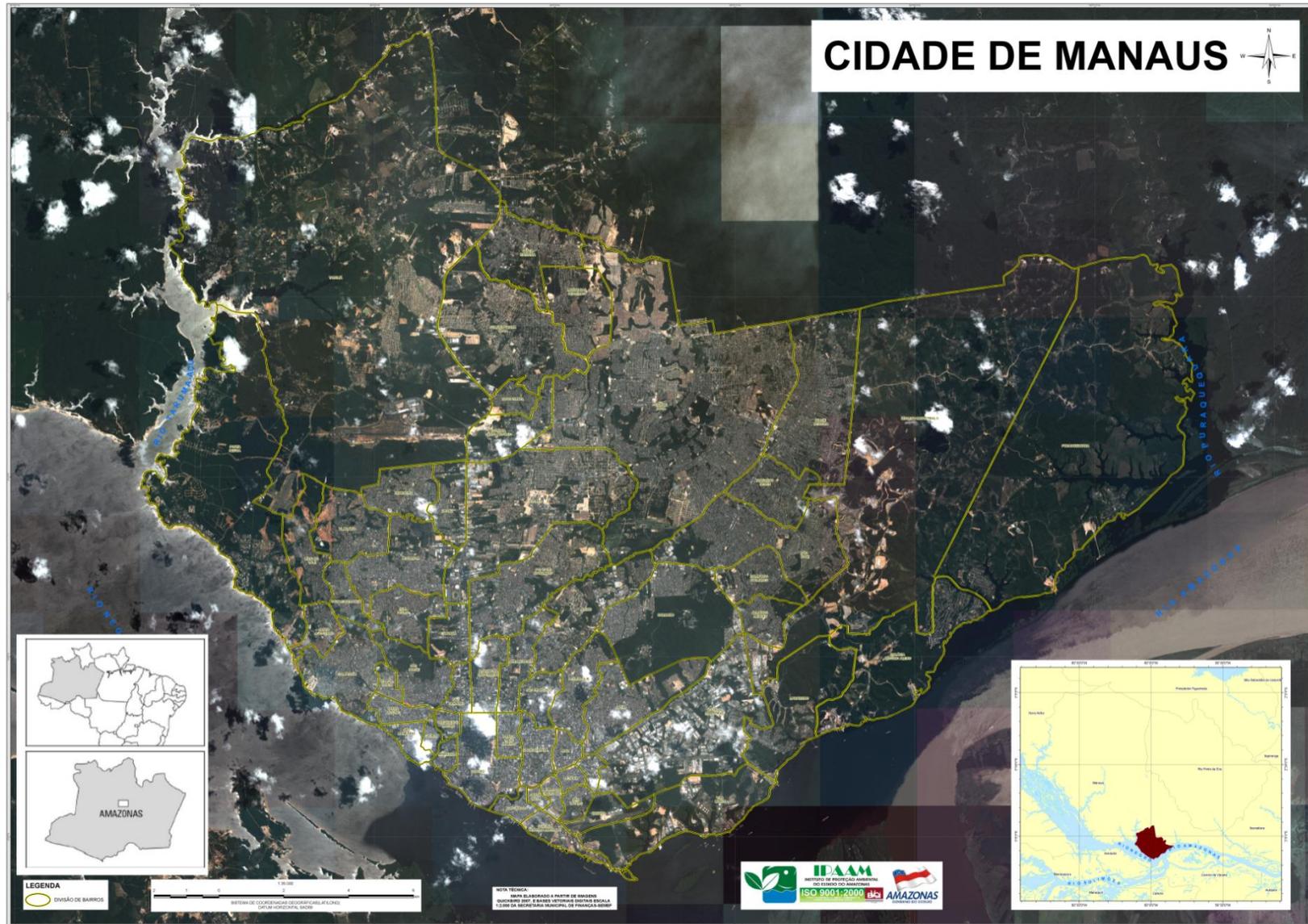


Figura 6: Descrição da área de estudo: Imagem de satélite da cidade de Manaus. Fonte: IPAAM (2009)

4.2. Estrutura da avaliação integrada de risco ambiental e humano

A Avaliação Integrada de Riscos se constitui numa abordagem científica que combina o processo de estimação de riscos para o homem, a biota e os recursos naturais em uma única avaliação (SUTTER II *et al.*, 2003, SUTTER II *et al.*, 2005).

Segundo a U.S. EPA a avaliação de riscos consiste em três etapas formais. Estas atividades são representadas através de etapas que consideram as características geológicas, geoquímicas e hidrogeológicas da região impactada. As etapas da Avaliação de Integrada de Risco será realizada de acordo com figura 7 baseado em SUTTER *et al.* (2003) e WAICHMAN (2008).

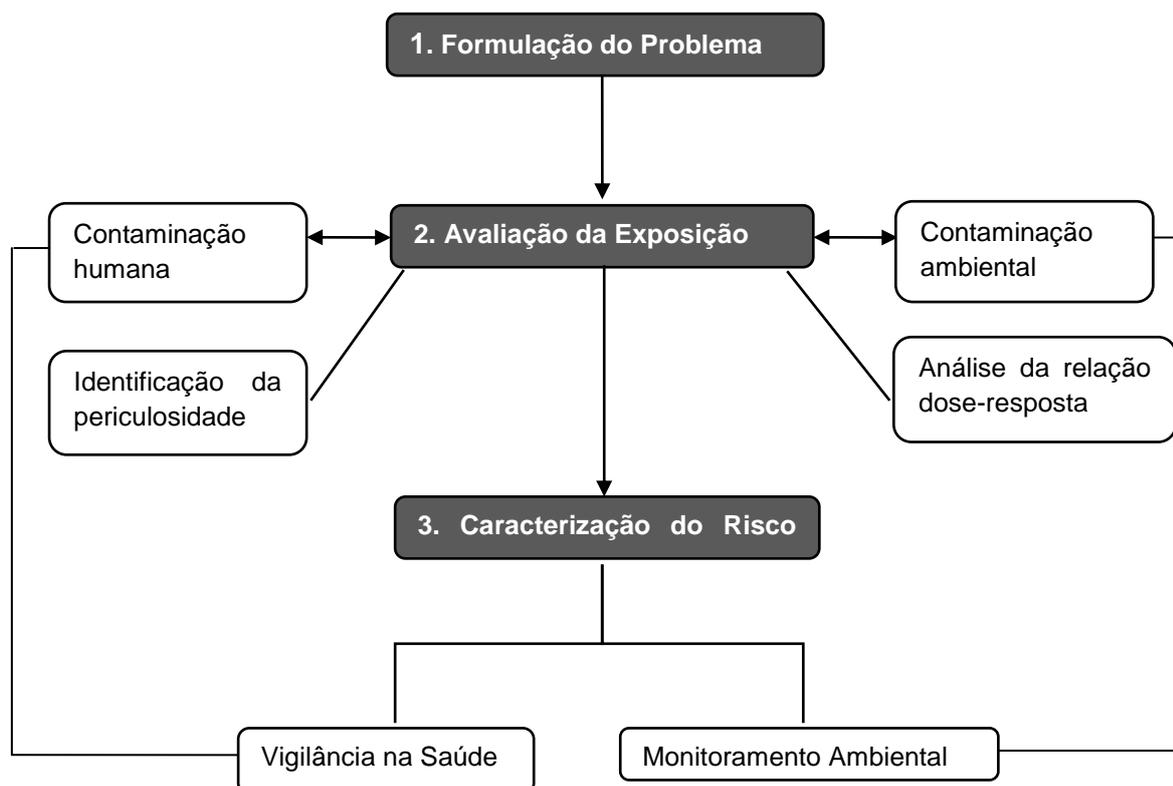


Figura 7: Esquema das etapas do processo da avaliação de risco. Fonte: WAICHMAN (2008)

4.2.1. Formulação do problema

O problema em questão é a contaminação da água por BTEX proveniente de vazamentos de gasolina de tanques de armazenamento subterrâneos em postos de revenda de combustíveis em Manaus.

Nessa etapa foram determinados os possíveis locais de emissão de contaminantes, por meio do levantamento do número total dos postos de abastecimento e do tempo de funcionamento dos mesmos conforme dados da agência reguladora da atividade no País, a ANP (Agência Nacional do Petróleo), do Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) e do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) na cidade de Manaus (2008). Também foi realizado levantamento no Instituto de Proteção Ambiental na Amazônia – IPAAM, responsável pelo licenciamento dos Postos de Revenda de Combustíveis sobre registro de acidentes e ou vazamentos de combustíveis em postos de gasolina.

4.2.2. Avaliação da exposição

Esta segunda etapa tem como objetivo definir os cenários da exposição, a partir da determinação das concentrações dos BTEX nos compartimentos ambientais e melhorar o entendimento dos processos ou fatores que determinam a exposição. A definição dos cenários de exposição inclui a caracterização das atividades de risco e das fontes e formas como os contaminantes podem atingir os diversos compartimentos do ambiente.

De acordo com os dados obtidos nos órgãos citados anteriormente sobre o número total de postos de revenda de combustíveis, foram realizadas visitas aos postos nas diferentes zonas administrativas da cidade: norte, sul, centro sul, leste e oeste e centro oeste contemplando todos os bairros da cidade de Manaus a fim de verificar a existência de poços de água no posto de revenda ou no raio de 150m do posto, que é o valor mínimo permitido para a instalação de postos de revenda de combustíveis inflamáveis em áreas urbanas (Decreto Municipal de Manaus Nº 8115 de 11 de outubro de 2005).

Foi feito um levantamento das informações sobre os postos que possuem esses poços para posterior coleta das amostras.

Os postos amostrados foram classificados por tempo de funcionamento em 6 intervalos a saber: menos de 5 anos, entre 6 e 10 anos, entre 11 e 15 anos e entre 16 e 20 anos e mais de 20 anos.

4.2.2.1. Procedimentos de coletas das amostras.

Após o levantamento dos postos de revenda de combustíveis que possuíam poços de água subterrânea ou nas imediações dos postos de revenda em um raio de 150 m de distância, foram coletadas amostras de água subterrânea nos postos de revenda nos meses de julho de 2010. No momento da amostragem foram observados quais os combustíveis comercializados no posto, uso da água superficial e subterrânea e possíveis alterações decorrentes da existência do posto nas proximidades.

Como os BTEX são voláteis e para que não haja perda de material as amostras foram coletadas em frascos de vidro esterilizados, sem formação de *headspace* e acondicionadas a 4° C segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) conforme figura 8.



Figura 8: Frasco de vidro para coleta de água para análise de BTEX.

4.2.2.2. Análise cromatográfica

A quantificação dos BTEX foi realizada com prévia extração por Micro Extração em Fase Sólida – SPME (do inglês *Solid Phase Micro Extraction*), com formação de *headspace* seguida de cromatografia gasosa - CG com detector de ionização de chama FID (do inglês *Flame Ionization Detector*) no Laboratório de Pesquisas e Ensaio de Combustíveis – LAPEC da Universidade Federal do Amazonas.

No presente estudo foi usada a SPME com *headspace* adaptada de Pawliszyn (2003), Ezquerro *et al* (2004), Schmidt *et al.* (2004) e , Melquiades *et al* (2006) para extração do BTEX em água.

A técnica de SPME introduzida por Arthur e Pawliszyn no início da década de 90, é um método de extração que dispensa o uso de solventes e combina a extração, concentração e introdução da amostra no cromatógrafo em duas etapas (LUZ, 2006). Uma fibra de sílica fundida recoberta com uma fase sorvente, como polidimetilsiloxano (PDMS) ou poliacrilato (PA) tem função de adsorver os analitos de amostras de água, solo ou amostras gasosas. Os analitos extraídos são desorvidos termicamente no injetor do cromatógrafo a gás.

O método consiste em um *vial* lacrado com amostra em condições controladas de agitação ou temperatura, logo em seguida a fibra é introduzida através do septo perfurado, e exposta para extração no *headspace* formado. Após a extração a fibra é recolhida no aplicador e levada ao cromatógrafo para injeção e desorção da amostra, sendo a fibra é recolhida no aplicador e retirada do cromatógrafo após o tempo de desorção (Figura 9).

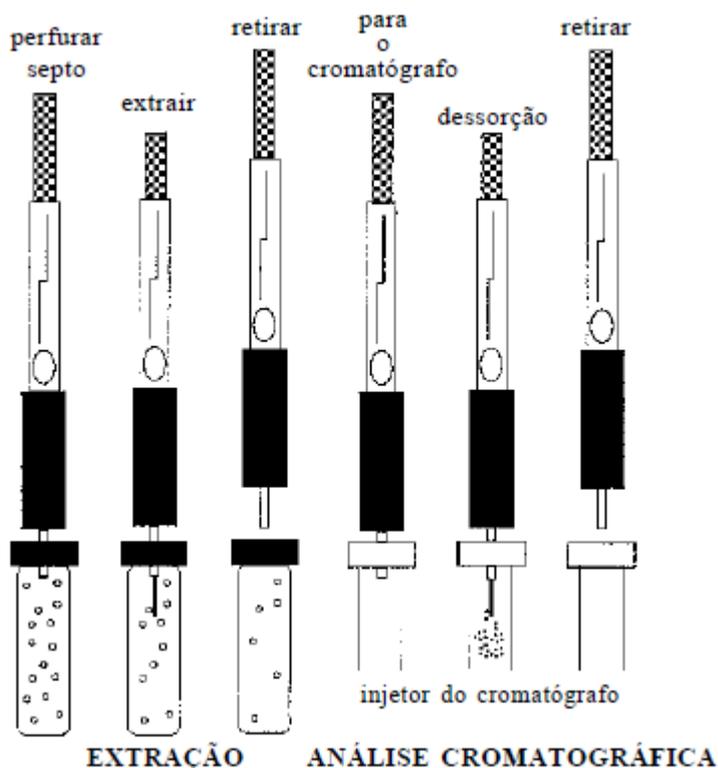


Figura 9: Esquema da SPME - Solid Phase Micro Extraction. Fonte: Valente (2000)

Para determinar os tempos de retenção de cada BTEX uma solução mista de BTEX com 1 μ L de cada composto foi preparada utilizando 1 μ L de metanol e injetadas no cromatógrafo nas mesmas condições de análise.

Padrões de benzeno (99%), tolueno (99,7%), etilbenzeno (99%) e *orto* xileno (99%), *meta* xileno (99%) e *para* xileno (99%) foram adquiridos da *Sigma Aldrich*. Uma solução mista de BTEX de 1000 μ g/L foi preparada, e a partir dessa solução foi preparada a curva de calibração nas concentrações de 5 μ g/L, 10 μ g/L, 25 μ g/L, 50 μ g/L e 100 μ g/L em metanol 99%. Como os BTEX são voláteis a curva de calibração foi preparada sempre no dia da análise.

Para validação do método e determinação do limite de detecção do método – LDM, limite de quantificação do método – LQM e recuperação, 7 repetições, de soluções de água destilada contaminada com as soluções padrões foram submetidas as mesmas condições de análise das amostras.

Para extração dos BTEX da água por SPME com *headspace* 10 mL de amostra e 0,5 ml de solução de NaCl 2M foram colocadas em um *vial* de vidro de 20

mL junto com uma barra magnética e selado com septo de teflon, submetidos aquecimento a 45° C em banho de glicerina e agitação de 1200 rotações por minuto – rpm por 10 minutos em agitador magnético. A fibra de carboxen-polidimetilsiloxano (CAR/PDMS 75 μ m) conectada a um aplicador 5-7330 (*Supelco Bellefont – PA, EUA*) foi injetada no *vial* para exposição em modo *headspace* por 30 minutos para extração dos analitos (Figura 10).



Figura 10: Esquema da Micro-extração em fase sólida – SPME em banho de glicerina para BTEX

Imediatamente após a extração a amostra foi injetada no cromatógrafo para quantificação dos BTEX (Figura 11). Os BTEX foram quantificados com auxílio de Cromatógrafo Gasoso VARIAN - CP 3800 acoplado ao detector de ionização de chama – FID nas seguintes condições: Coluna cromatográfica CAR-PDMS 75 μ m - CP- *select* 624 - CB 30m x 0.2mm de dimensões: 30m x 0.25mm x 1.4 μ m (Varian). O gás de arraste foi hélio a 1,7 ml / min. A temperatura do detector foi fixada em 250° C. A programação da temperatura: 35°C por 5 minutos e, em seguida aumento da temperatura a uma taxa de 10°C/minuto até 225°C, e, finalmente, esta temperatura foi mantida por 1 minuto. O tempo de corrida foi de 25 minutos.



Figura 11: Cromatógrafo a gás VARIAN CP 3800 com FID acoplado

O método foi validado segundo os dados da tabela 2:

Tabela 2: Dados de validação do método da extração SPME com *headspace* com agitação e leitura cromatográfica de BTEX para águas doces.

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-xilenos	o - xileno
R ²	0,9995	0,9991	0,9994	0,9993	0,9992
LDM (µg/L)	0,0053	0,0042	0,0041	0,0059	0,0060
LQM (µg/L)	0,0098	0,0140	0,0089	0,0203	0,0235
Precisão (%)	4,50	3,78	2,81	2,30	4,35
Recuperação a 5 µg/L (%)	99,30	102,20	99,54	102,76	102,60
Recuperação 50µg/L (%)	100,24	103,79	99,15	105,10	101,13

R²; linearidade; LDM: Limite de Detecção do Método, LQM: Limite de Quantificação do Método

Os tempos de retenção dos BTEX foram para o Benzeno: 8,30 minutos; Tolueno: 11,15 minutos; Etilbenzeno: 13,27 minutos; *m,p*-xileno: 13,45 minutos e o xilenos: 14,00 minutos (Figura 12).

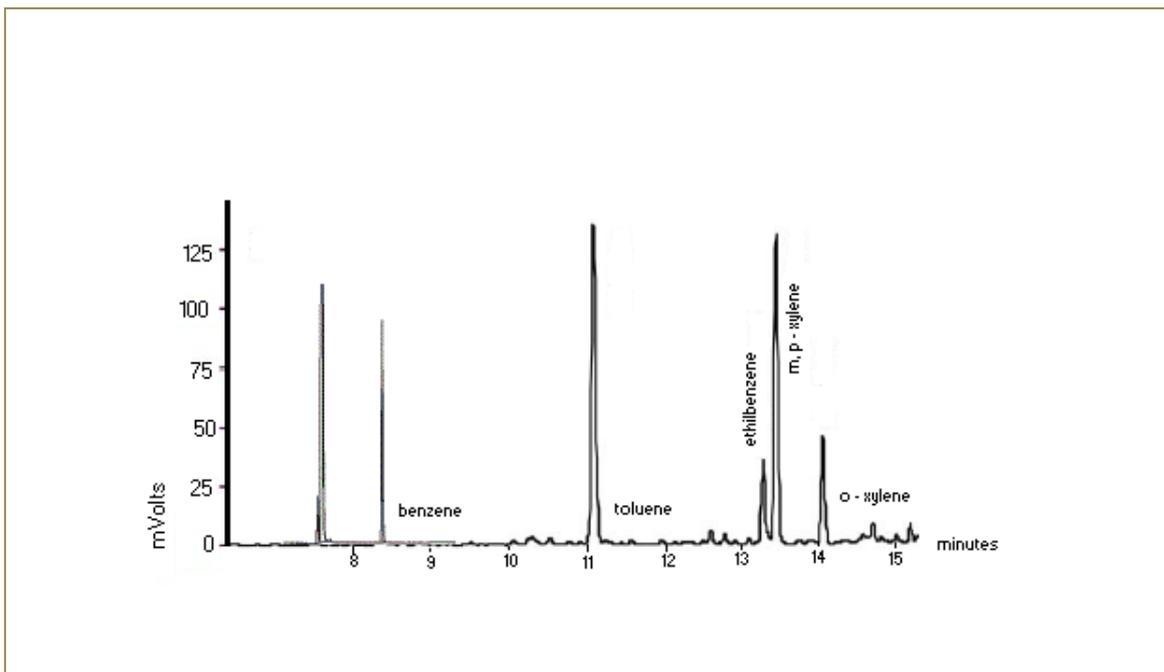


Figura 12: Cromatograma dos tempos de retenção do BTEX.

4.2.2.3. Vias de exposição

Considerando que a água subterrânea é uma fonte de abastecimento doméstico, as vias de exposição definidas para esse trabalho foram: a ingestão, a inalação durante o banho e o contato dérmico durante banho e manuseio da água para diversas atividades de acordo com o Ministério da Saúde (2007) e Santos (2009).

4.2.2.4. Dose de exposição

Para que exista risco é necessária a exposição a uma substância perigosa e que essa exposição represente um perigo. A magnitude da exposição é determinada para um período específico pela medida ou estimativa da quantidade do agente (concentração) na superfície de contato decorrente da via inalatória, oral ou dérmica (Santos, 2009).

As doses de exposição foram calculadas para cada composto para homens adultos, mulheres adultas, crianças e bebês, a partir das fórmulas recomendadas pela ASTDR (2005) e Brasil (2007). Por não tratar-se de um estudo sobre a exposição ocupacional, não foi considerado a inalação ou contato dérmico ocupacional.

A Dose da Ingestão da água (DI_{ag}) foi estimada da seguinte maneira:

$$DI_{ag} = \frac{C \text{ (mg/L)} \times TI \text{ (L/dia)} \times FE}{PC \text{ (Kg)}}$$

Onde:

DI_{ag}: Dose de ingestão de água contaminada

C: concentração de cada componente do BTEX na água

TI: taxa de ingestão de água

PC: peso corpóreo

FE: fator de exposição

Os valores de TI e PC usados estão dispostos na tabela 3.

O fator de exposição foi calculado pela seguinte fórmula, levando em consideração que a exposição é crônica:

$$FE = \frac{(F \times DE)}{MT}$$

FE: fator de exposição

F: frequência da exposição ((dia/semana)x(semanas/ano))

DE: duração da exposição (ano)

MT: média de tempo: (DE (ano)x 365dias/ano)

Assim, como a exposição é diária consideram-se 7 dias, 52 semanas por ano durante a duração da vida conforme faixa etária (1 ano para bebês, 9 anos para crianças e 70 anos para adultos)

$$FE = ((7 \text{ dias/semana})(52 \text{ semanas/ano})(70 \text{ anos})) / (70 \text{ anos})(365 \text{ dias/ano})$$

Ao estimar riscos de curto prazo ou agudos ou em situações em que exposições diárias são esperados ao longo do tempo, o fator de exposição é igual a 1 (ASTDR, 2005).

Tabela 3: Valores padrões de taxa de ingestão de água e de peso corpóreo recomendados pela ASTDR (2005).

Taxa de ingestão de água (TI)	
Adulto	2 litros
Criança	1 litro
Peso Corpóreo (PC)	
Média para adultos	70 Kg
Média para 50% das crianças com idade de 1 a 6 anos	16 Kg
Média para bebês	10 Kg

Fonte: ASTDR (2005)

A dose de absorção dérmica por contato com água contaminada (DDag) foi estimada da seguinte maneira:

$$DDag = \frac{C \text{ (mg/L)} \times P \text{ (cm/h)} \times AS \text{ (cm}^2\text{)} \times TE \text{ (h/dia)} \times (1 \text{ L} / (1000 \text{ cm}^3))}{PC \text{ (Kg)}}$$

DDag = Dose de absorção dérmica por contato com água (mg/Kg/dia)

C = Concentração do contaminante na água.

P = Constante de permeabilidade.

AS = Área da superfície corporal exposta.

TE = Tempo de exposição.

PC = Peso corpóreo.

Valores padrões padronizados pela ASTDR (2005) foram usados para área da superfície da exposição corporal (AS) e estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4: Percentil 50% de área da superfície corporal total (cm²)

Idade (anos)	Homem	Mulher
3 < 6	7.280	7.110
6 < 9	9.310	9.190
9 < 12	11.600	11.600
12 < 15	14.900	14.800
15 < 18	17.500	16.000
18 - 70	19.400	16.900

Fonte: ASTDR (2005)

Para esse estudo convencionou-se usar os seguintes os valores da idade de 3 < 6 bebês; 6 < 9 para crianças e 18-70 para adultos.

O termo 1L /1000 cm³: é uma constante de conversão volumétrica.

Os valores da constante permeabilidade dos BTEX usadas foram os dispostos na tabela 5.

Tabela 5: Constante permeabilidade dos BTEX.

Composto	Constante de permeabilidade (cm/h)
Benzeno	0,37
Tolueno	0,78
Etilbenzeno	1,2
Xilenos	1,4

Fonte: Estimado segundo Lopez *et al.*, (2008)

As doses de exposição por inalação durante o banho foi estimada através do cálculo da concentração de cada BTEX durante o banho conforme a equação apresentada em Little (1992) e Kuo *et al.*, (1998):

$$Y_s = a/b + (Y_{si} - a/b) \exp(-bt)$$

Assim:

$$a = \{Q_l C_w (1 - \exp(-n))\} / V_s$$

$$b = \{(Q_l / m)(1 - \exp(-n)) + Q_G\} / V_s$$

$$N = (K_{ola}) / Q_l$$

Onde:

Y_s : concentração de cada BTEX durante o banho

C_w : concentração de cada BTEX na entrada de água

Y_{si} : concentração inicial de cada BTEX no ar no chuveiro, ($t = 0$: $Y_{si} = 0$).

a : constante definida na equação X.

b : constante definida na equação Y.

Q_l : taxa volumétrica de fluxo de água:

Q_G : volume da água no chuveiro

V_s : volume de ar no chuveiro:

m : constante de Henry

N : coeficiente de transferência de massa global

K_{ola} : coeficiente de transferência de massa global (base da fase líquida)

t : duração do banho

Os valores das variáveis usados foram os descritos na tabela 6.

Considerando que a duração da exposição durante o banho é de 10 minutos foram definidos em taxa volumétrica de fluxo de água (Q_l): 5 L/mim; volume de água no chuveiro (Q_G): 50 L/min; volume de ar no chuveiro (V_s): 1200L, conforme Kuo *et al.*, (1998)

Tabela 6: Constante de Henry, Coeficiente de transferência de massa global, Coeficiente de transferência de massa global da fase líquida dos BTEX

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Constante de Henry	0,34	0,429	0,539	0,504
Coeficiente de transferência de massa global (L/min)	1,72	1,56	1,62	1,4
Coeficiente de transferência de massa global (base da fase líquida)	8,6	7,8	8,1	7

Fonte: LOPEZ *et al.*, (2008)

A dose de exposição pelo banho foi estimada segundo a seguinte equação:

$$DIb = \frac{Ys(\text{mg/L}) \times PC(\text{Kg}) \times FE}{TI (\text{m}^3)}$$

Onde:

DIb: Dose de inalação durante o banho

Ys: concentração do contaminante durante o banho

PC: peso corpóreo

FE: frequência da exposição

TI: taxa de inalação

Os valores de taxa de inalação diária usados foram os dispostos na tabela 7.

Tabela 7: Valores das taxas de inalação diária para homens, mulheres, crianças e bebês.

Taxa de inalação diária (TI)	
Homem	23 m ³
Mulher	21m ³
Criança	15m ³
Bebê	3,8m ³

Fonte: ASTDR (2005).

Considerando o tempo do banho de 10 minutos, o FE calculado foi 0,008.

Para cada categoria de gênero e faixa etária, a exposição total foi calculada pela somatória da dose de ingestão, dose de absorção dérmica e dose de exposição por inalação durante o banho, conforme a equação abaixo:

$$E = Dlag + DDag + Dlb$$

Onde:

E: exposição total (mg/Kg/dia)

Dlag: dose da ingestão de água;

DDag: dose da absorção dérmica por contato com água;

Dlb: dose da inalação durante o banho.

4.2.3. Caracterização do risco

A terceira e última etapa da avaliação de risco é denominada de caracterização do risco e tem por objetivo avaliar a magnitude dos riscos ambientais e humanos.

Para avaliação dos riscos relacionados aos BTEX, foi levada em consideração a exposição total (E) de cada composto.

Como o benzeno é considerado um composto cancerígeno, o risco carcinogênico foi calculado, conforme a equação abaixo:

$$\text{Risco carcinogênico} = E(\text{mg/Kg/dia}) \times \text{CSF}_{\text{benzeno}}(\text{mg/Kg/dia})$$

Onde:

E: exposição total

$\text{CSF}_{\text{benzeno}}$: (0,029 mg/Kg/dia⁻¹)

O CSF é a inclinação da curva de dose-resposta em exposições muito baixas. A dimensão do CSF é expressa como o valor inverso da ingestão diária estipulada pela IRIS (ASTDR, 2005; DUSMUSOGLU *et al.*, 2010)

O risco não carcinogênico foi calculado pelo quociente entre a exposição total e os valores de *Oral RfD* (*oral dose reference*) (Tabela 8) descritos abaixo:

$$\text{Risco não carcinogênico} = E(\text{mg/Kg/dia}) / \text{RfD}(\text{mg/Kg/dia})$$

Tabela 8: Valores de Referência de ingestão diária - RfD para os BTEX

Substância	Oral RfD
Benzeno	$4,0 \times 10^{-3}$ mg/kg-day
Tolueno	0,08 mg/kg-day
Etilbenzeno	1×10^{-1} mg/kg-day
Xilenos	0,2 mg/kg-day

Fonte: EPA (2010)

Foi avaliado o risco de forma determinística e probabilística. Para o risco determinístico, as variáveis foram tratadas como constantes conhecidas considerando-se a pior condição de exposição (*worst case*). Para uma melhor avaliação, estatisticamente os resultados devem ser estimados utilizando as distribuições de probabilidades ao invés de estimativas pontuais como entrada para os cálculos. Para isso foi realizada a avaliação probabilística a partir de uma simulação de Monte Carlo com 500 interações utilizando o programa *Crystal Ball* versão 2000.2

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos postos de revenda de combustíveis em Manaus.

O levantamento realizado durante esta pesquisa constatou que o número de postos de revenda de combustíveis terrestres é de 175 (Figura 13), número confirmado pela base de dados da CPRM - IBGE de 2008 onde constam 166 postos, e pelo cadastro do programa de monitoramento da qualidade da gasolina realizado no Laboratório de Pesquisas e Ensaio em Combustíveis – LAPEC da Universidade Federal do Amazonas onde constam 180 postos terrestres. A diferença entre esta pesquisa e a base de dados do CPRM - IBGE se dá pelo fato que entre os anos de 2008 e 2010 foram implantados nove postos novos na cidade, localizados na zona norte e na zona oeste.

Porém, em dados da ANP disponibilizados no site acessado em 2009 consta que Manaus possui 398 postos de revenda de combustíveis, entre eles 342 terrestres e 56 flutuantes na orla da cidade. Essa diferença foi atribuída ao fato de que o cadastro de postos feito pela ANP contabiliza o número de licenças de operação, e quando a licença é renovada, a anterior não é excluída da base de dados. Observou-se também um número crescente de novos postos principalmente na zona leste em uma área onde empresas do distrito industrial estão se instalando e na zona norte, área de expansão urbana.

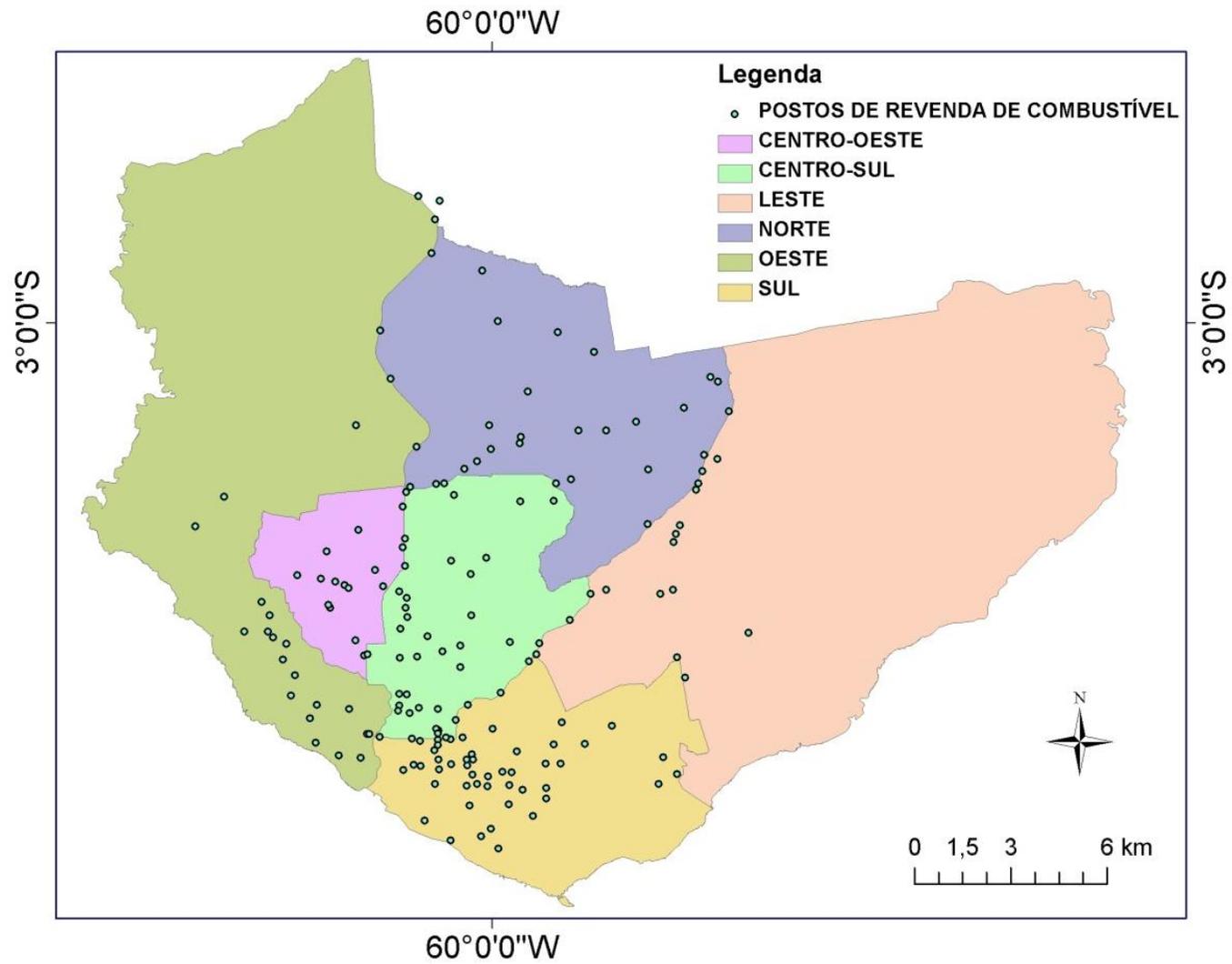


Figura 13: Mapa de localização dos 175 postos de revenda de combustíveis nas zonas administrativas de Manaus.

Nas visitas aos 175 postos anteriormente mencionados foram verificados quantos postos possuíam poço de água subterrânea, suas condições de funcionamento e qual destino era dado a água. Os resultados obtidos foram:

- 40 postos possuem poços de água subterrânea;
- 10 não sabiam informar ou não quiseram informar;
- 01 recebe água subterrânea de poço vizinho;
- 123 não possuem poço de água subterrânea
- (um) posto de revenda está desativado.
- 4 postos trocaram de tanques há pelo menos 2 anos.
- 5 postos onde havia poços, as condições de captação de água eram péssimas , com cisterna sem tampa, torneiras sem higienização, em um deles a água era comercializada.

Em 2 dos 40 postos com poços não foi dada a autorização para coleta de amostra de água, que foi realizada sempre com o consentimento de funcionários, gerente ou proprietário dos postos. Portanto foram coletadas amostras de água em 38 postos de revenda de combustíveis (Figura 14) e referenciados por suas coordenadas geográficas e zona administrativa (Tabela 9).

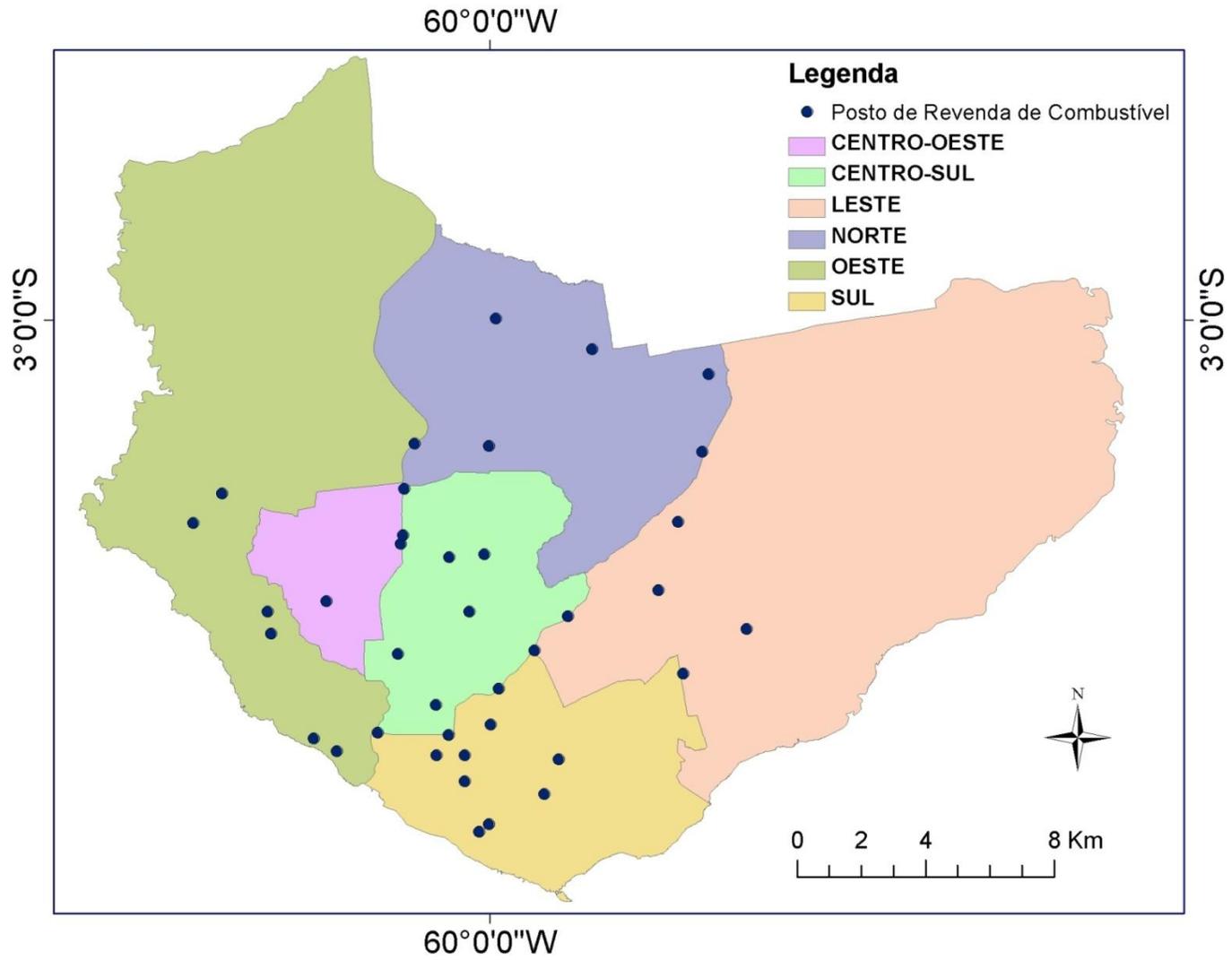


Figura 14: Mapa de localização dos 38 postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas água de subterrânea de poço nas zonas administrativas de Manaus.

Tabela 9: Postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água subterrânea nas zonas administrativas de Manaus e sua localização geográfica

Postos de revenda	Coordenadas geográficas	
	Latitude	Longitude
Zona Centro-Sul		
P 1	03°06'11,6"	59°59'52,6"
P 2	03°06'26,6"	60°00'55,4"
P 3	03°03'46,4"	60°01'31,0"
P 4	03°05'36,7"	60°01'27,6"
P 5	03°03'55,9"	60°00'08,0"
P 6	03°04'50"	60°00'20"
P 7	03°03'34,3"	60°01'29,3"
Zona Leste		
P 8	03°04'55,6"	59°58'42,0"
P 9	03°02'12,30"	59°56'26,7"
P 10	03°05'31,5"	59°59'16,1"
P 11	03°04'31"	59°57'13"
P 12	03°02'27"	59°56'27"
P 13	03°00'59"	59°05'43"
Zona Norte		
P 14	03°02'50,7"	60°01'28,2"
P 15	03°00'31,3"	59°58'16,9"
P 16	02°59'58,8"	59°59'54,2"
P 17	03°02'05,8"	60°01'18,2"
P 18	03°03'58,9"	60°00'42,2"
P 19	02°01'49"	59°59'30"
P 20	03°00'54,5"	59°56'19,8"
Zona Oeste		
P 21	03°05'16,0"	60°03'43,1"
P 22	03°03'23,6"	60°04'59,3"
P 23	03°02'54,8"	60°04'32,3"
P 24	03°01'43,4"	60°02'18,5"
P 25	03°06'23,4"	60°02'58,6"
P 26	03°04'54,2"	60°03'46,2"
P 27	03°04'43,6"	60°02'47,5"
P 28	03°07'14,2"	60°02'35,8"
Zona Sul		
P 29	03°06'46,4"	60°00'01,5"
P 30	03°06'58,1"	60°00'43,5"
P 31	03°06'55,6"	60°01'55,5"
P 32	03°07'55,6"	59°58'05,7"
P 33	03°07'20,4"	59°58'52,7"
P 34	03°07'17,6"	60°00'55,6"
P 35	03°07'18,0"	60°00'43,5"
P 36	03°07'23,8"	60°00'26,1"
P 37	03°08'34,2"	60°00'12,2"
P 38	03°08'27,0"	60°00'02,9"

Entre os postos de revenda onde foram coletadas amostras de água para análise, seis postos de revenda também são postos de lavagem de carro. A água utilizada para lavar os postos de gasolina e em postos de lavagens de carros também pode ser considerada uma fonte de BTEX uma vez que gera efluentes contaminados com gasolina (VIEIRA *et al.*, 2009). Do total de postos analisados, três postos doam água para a comunidade, dois postos comercializam água e um posto recebe água de um poço de água subterrânea de uma fábrica. Nos demais, a água é utilizada para abastecer carros e para atividades diárias dos postos.

Durante as visitas aos postos de revenda encontraram-se tanques desativados e abandonados a céu aberto em seis postos (Figura 15), o que significa que houve troca de tanques de armazenamento de combustível, porém, não foi dado destino certo ao tanque anterior. Nestes casos os proprietários alegam não receberem informações de qual destino deve ser dado aos tanques.



Figura 15: Tanques de subterrâneos de armazenamento de combustíveis desativados e abandonados ao lado de um posto onde foi coletada amostra de água na zona leste.

Além de vazamento dos tanques, o derramamento de combustíveis ocorre freqüentemente durante as operações de transporte e distribuição. Manzochi (2001) acompanhou as atividades operacionais de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem de veículos em um posto de abastecimento de combustíveis de Florianópolis (SC). Ele alerta que, carregado pela chuva, o

material derramado pode contaminar o solo e a água, atingindo rios, lençóis freáticos e galerias pluviais. Considerando um vazamento de 10 mL por dia, durante um ano, estima-se que pode haver comprometimento de três milhões de litros de água. A extensão da contaminação depende do vazamento e das condições do local onde o posto está instalado (tipo do solo). Salienta ainda que a contaminação do solo e da água pode trazer graves conseqüências, inclusive riscos à saúde pública, principalmente em áreas urbanas. Exemplos citados são as cidades de Cascavel e Campo Largo (PR), que tiveram durante 2001 o abastecimento de água suspenso, devido à contaminação dos mananciais por postos de combustível da região.

5.2. Tempo de funcionamento

Os postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água subterrânea foram caracterizados pelo tempo de funcionamento (idade em anos). Observou-se que dos 38 postos analisados 28% tinha acima de 20 anos, 37% funciona entre 16 e 20 anos, 18% entre 11 e 15 anos, 8% entre 6 e 10 anos e 11% funcionam há menos de 5 anos (Figura 16).

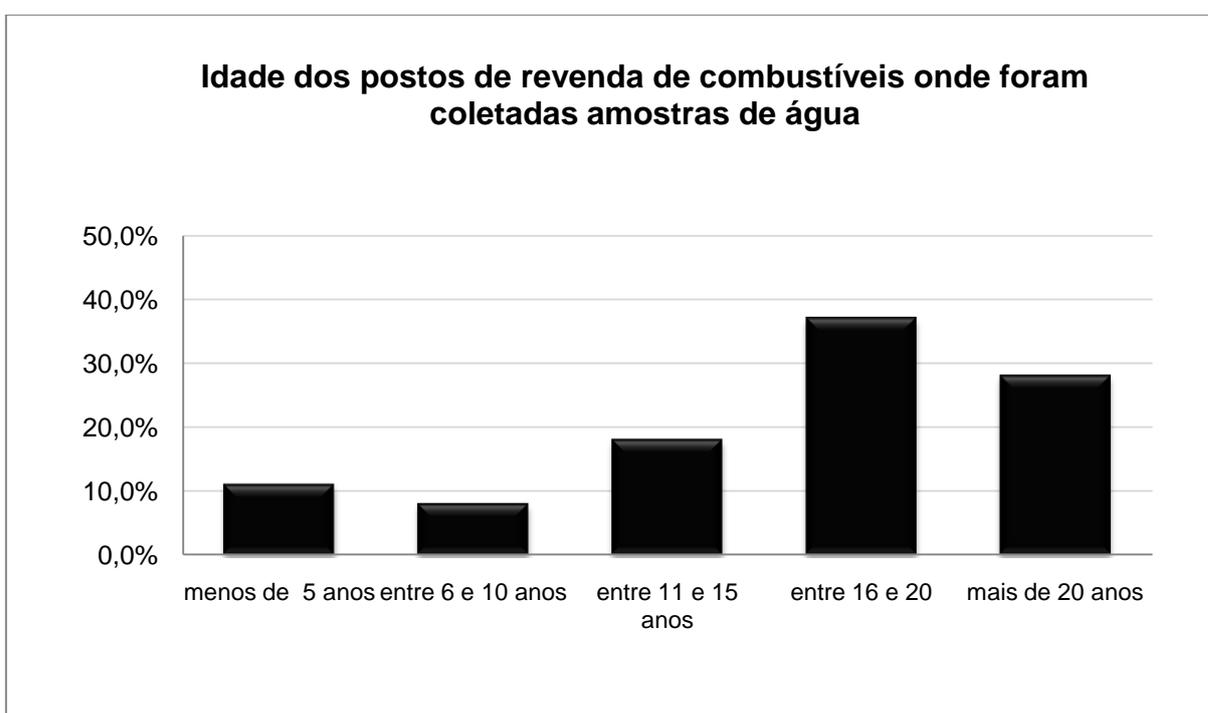


Figura 16: Porcentagem de postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água de poço subterrâneo em Manaus por intervalo de idade.

Na zona centro-sul não foram encontrados postos com tempo de funcionamento inferior a 10 anos, 43 % dos postos têm idade entre 11 e 20 anos e 43% funcionam há mais de 20 anos o que pode ser atribuído ao fato de que essa é a zona mais antigas da cidade. Na zona leste a idade dos postos onde foram coletadas amostras de água subterrânea variou de seis a mais de 20 anos, porém com predominância de postos com tempo de funcionamento entre 6 a 10 anos e entre 16 e 20 anos. Essa zona apesar de ser uma zona populosa apresenta o menor número de postos de revenda de combustíveis. Na zona norte 40% dos postos têm idade de menos de cinco anos e 30 % entre 15 e 20 anos. Nessa zona foi encontrado maior número de postos novos, inaugurados entre 2008 e 2010, por ser esta zona uma área de expansão urbana. Já na zona oeste 60 % dos postos apresentaram idade entre 16 e 20 anos e 20 % entre menos de cinco anos a 11 anos, sendo localizados em uma área nobre da cidade onde há vários empreendimentos imobiliários novos . Na zona sul os postos apresentaram idade entre 10 e mais de 20 anos, com 60% dos postos com idade acima de 20 anos e nenhum com menos de 10 anos de funcionamento (Tabela 10).

Tabela 10: Intervalo de Idade dos postos de revenda de combustíveis onde foram coletadas amostras de água de poço subterrâneo nas zonas de Manaus

Idade	Centro sul	Leste	Norte	Oeste	Sul
Menos de 5 anos	0%	0%	43%	13%	0%
Entre 6 e 10 anos	0%	33%	0%	13%	0%
Entre 11 e 15 anos	43%	17%	14%	0%	10%
Entre 16 e 20	14%	33%	29%	63%	40%
Mais de 20 anos	43%	17%	14%	13%	63%

Portanto as zonas sul e centro-sul foram as que apresentaram um maior número de postos de revenda de combustíveis mais antigos, pois possuem os bairros mais antigos, correspondendo ao centro da cidade e ao distrito industrial respectivamente. A zona norte foi a que alberga o maior número de postos de revenda mais novos, devido à expansão urbana para essa zona da cidade nos últimos 10 anos. Alguns postos estavam em boas condições de funcionamento e

manutenção, com trocas de tanques recentes e monitoramento por parte da direção a fim de evitar desperdícios e perda de combustíveis, porém outros postos não apresentaram boas condições de funcionamento. Observou-se que os postos com menos de 10 anos de funcionamentos estão em boas condições de funcionamento e não há relatos de ocorrências de vazamentos ou acidentes.

5.3. Ocorrência do BTEX nas amostras

A ocorrência dos BTEX nas amostras de água subterrânea em concentrações quantificáveis pelo método utilizado está apresentada na figura 17.

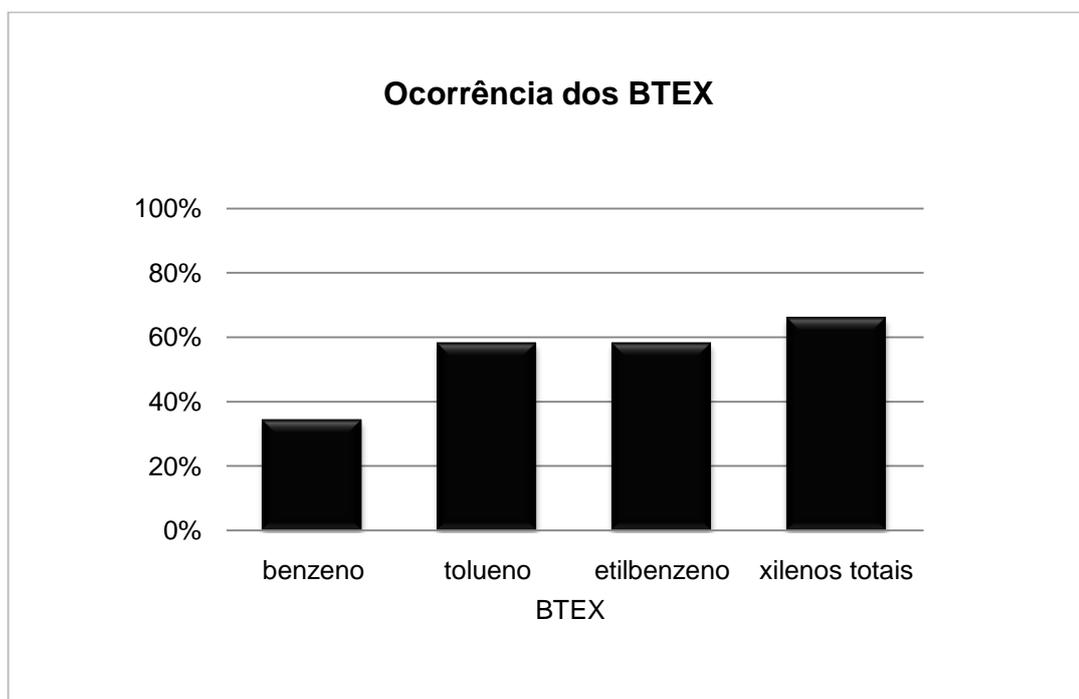


Figura 17: Porcentagem da ocorrência de BTEX nas amostras de água subterrânea coletada nos poços de postos de revenda de combustíveis.

O benzeno foi encontrado em 34% das amostras. Considerando que sua solubilidade é 11 vezes maior que a do *m*-xileno composto menos solúvel dos BTEX, esperava-se que estivesse presente em um número maior de amostras. Entretanto Santos (2008) encontrou resultados semelhante em poços rasos no entorno de postos de revenda de combustíveis em Recife. Isso ocorre porque o

benzeno possui massa molecular menor que o xilenos e etilbenzeno, pressão de vapor 11 vezes maior em relação ao xilenos e maior difusibilidade em ar e água que todos os outros BTEX (CETESB, 2001). Também explica a dissipação mais rápida do benzeno, uma vez que esse composto, antes de atingir a fase dissolvida no lençol freático, migra , pelos espaços intergranulares das várias camadas do solo onde ocorre volatilização, o que pode estar acarretando a diminuição do benzeno na água subterrânea, ficando retido principalmente na fase residual e livre em maior concentração.

O tolueno esteve presente em 57 % das amostras analisadas. O etilbenzeno esteve presente em 58 % das amostras, resultado semelhante aos de Santos (2008) que atribui isso as propriedades do etilbenzeno como pressão de vapor e difusibilidade em ar, que são menores que as do benzeno e tolueno; logo o etilbenzeno permanece mais tempo no estado líquido, migrando com eficiência para a franja capilar e assim integrando-se mais facilmente a pluma contaminante.

Os xilenos totais apareceram na água subterrânea em 66% das amostras analisadas, fato esse também evidenciado por Santos (2008) que afirma que por os xilenos terem a maior difusibilidade em água e densidade relativa, possuem a menor capacidade de fazer parte da fase residual e livre, migrando para o lençol freático mais rapidamente. Vale ressaltar que xilenos possuem baixas concentrações em solo ou águas superficiais a menos que a exposição seja recente e/ou a fonte de contaminação seja contínua (ATSDR, 2007b).

5.4. Concentração de BTEX nas águas subterrâneas

Os BTEX têm alta toxicidade, portanto, para fins de monitoramento, proteção ambiental e da saúde humana foram estabelecidos valores limites em legislações e listas de referencias conforme a tabela 11.

Tabela 11: Valores de referências dos BTEX em águas subterrâneas nas legislações brasileiras e listas de referências.

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Portaria N°. 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde	5 µg/L	170 µg/L	200 µg/L	300 µg/L
Res. CONAMA N°. 396/2008 consumo humano	5 µg/L	170 µg/L	200 µg/L L	300 µg/L
Res. CONAMA N°. 396/2008 possível influencia do posto de gasolina.	ausente	Ausente	ausente	ausente
Valores de orientação CETESB (2005)	5 µg/L	700 µg/L	300 µg/L L	500 µg/L

Logo, para este estudo, os valores de referência usados foram os constantes nas seguintes legislações e listas de referência: Portaria N° 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e a Resolução do N° 396 de 03 de abril de 2008 do CONAMA que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas especificamente. Nesta última Resolução, o artigo 12 estabelece os parâmetros a serem selecionados para subsidiar a proposta de enquadramento das águas subterrâneas em classes que deverão ser escolhidos em função dos usos preponderantes, das características hidrogeologias, hidrogeoquímicas, das fontes de poluição e outros critérios técnicos definidos pelo órgão competente. No anexo II é definido que água subterrânea com possível influência de posto de gasolina deve ter teores de BTEX ausentes tanto para águas de classe 1 e 2. Também foi utilizada a lista dos valores de intervenção da CETESB (2005) que estipula valores limites para intervenção e monitoramento do local contaminado.

De acordo com o disposto no anexo II do artigo 12 da Resolução do N°. 396 de 03 de abril de 2008 do CONAMA, somente três postos de revenda de combustíveis estiveram de acordo com a resolução todos eles localizados na zona norte de cidade e com menos de cinco anos de funcionamento com tanques de armazenamentos instalados de acordo as legislações do CONAMA N° 273, de 29/11/2000 e N° 319, de 04/12/2002 e com a norma NBR - 13312 da ABNT. Observou-se também que em postos onde foram constatadas troca dos tanques

subterrâneos de armazenamento nos últimos 2 anos ainda encontrou-se BTEX quantificáveis na água subterrânea.

5.4.1. Benzeno

Nas amostras de água subterrânea observaram-se valores numa faixa que foi de abaixo do limite de detecção do método (< LDM) a 12,10 µg/L. A zona sul, foi a que apresentou a maior concentração média de benzeno encontrada na água subterrânea, com um valor de 2,71µg/L (Tabela 12). Na zona oeste todas as concentrações de benzeno estiveram abaixo do limite de detecção do método. Em 6% do total de postos foram encontrados valores acima do valor máximo permitido (5 µg/L) definido pela Portaria N° 518 do Ministério da Saúde, pela Resolução CONAMA N° 396/2008 e da lista de valores de intervenção da CETESB.

Tabela 12: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão para o benzeno na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus

BENZENO			
Zona	FAIXA (mín – máx) (µg/L)	MÉDIA GEOMÉTRICA (µg/L)	DP
Centro Sul	< LDM - 4,90	0,014	1,84
Leste	< LDM - 3,22	0,015	1,30
Norte	< LDM - 10,92	0,067	4,09
Oeste	< LDM	< LDM	---
Sul	< LDM - 12,10	2,71	3,62

Obs.: Limite Máximo Permitido (LMP): 5 µg/L (Portaria N°. 518 MS) ausente (RES. N°. 396 CONAMA) - DP: desvio padrão

5.4.2 Tolueno

As concentrações de tolueno na água subterrânea apresentaram valores variando de abaixo do limite de detecção até 20,41 µg/L. A maior concentração média foi de 6,19 µg/L, determinada na zona sul e a menor concentração média foi estimada para a zona norte. Em todas as amostras, a concentração de tolueno

mostrou-se abaixo do valor máximo permitido pela portaria N° 518 de 25 de março de 2004 do MS que é de 170 µg/L (Tabela 13).

Tabela 13: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão de tolueno na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus.

TOLUENO			
Zona	FAIXA (mín – máx) (µg/L)	MÉDIA GEOMÉTRICA (µg/L)	DP
Centro sul	< LD - 16,13	0,48	6,85
Leste	< LD - 14,31	1,77	6,23
Norte	< LD - 4,14	0,017	1,63
Oeste	< LD - 14,26	0,114	6,71
Sul	< LD -20,41	6,19	7,14

LMP: 170 µg/L (Portaria N°. 518 MS) - ausente (RES. N°. 396 CONAMA)

5.4.3 Etilbenzeno

Novamente, a zona sul foi a que apresentou a maior concentração média, que foi de 12,56 µg/L , seguida da zona leste onde o valor médio da concentração de etilbenzeno foi de 5,53 µg/L, aproximadamente a metade do valor determinado para a zona sul (Tabela 14). A zona norte apresentou a menor concentração média de etilbenzeno. A maior concentração detectada foi de 201,0 µg/L na zona centro sul, concentração esta acima do limite máximo permitido pela portaria N° 518 de 25 de março de 2004 do MS que é 200 µg/L.

Tabela 14: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão de etilbenzeno na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus

ETILBENZENO			
Zona	FAIXA (mín – máx) ($\mu\text{g/L}$)	MÉDIA GEOMÉTRICA ($\mu\text{g/L}$)	DP
Centro Sul	< LD - 201,00	0,319	74,14
Leste	< LD - 89,51	5,53	32,07
Norte	< LD - 60,33	0,032	22,60
Oeste	< LD - 35,35	0,467	14,59
Sul	< LD - 50,76	12,56	17,10

LMP: 200 $\mu\text{g/L}$ (Portaria N°. 518 MS) - ausente (RES. N°. 396 CONAMA)

5.4.4 Xilenos Totais

Para os xilenos totais (*orto*, *meta* e *para*) a maior concentração média estimada foi de 32,18 $\mu\text{g/L}$, correspondendo à zona sul, seguida da concentração média determinada para as zonas leste e centro sul (Tabela 15). A menor concentração média novamente foi observada na zona norte. Na zona centro sul registrou-se a maior concentração de xilenos, que foi de 616 $\mu\text{g/L}$, estando este valor em desacordo com a portaria N° 518 de 25 de março de 2004 do MS que estabelece que o valor máximo permitido seja 300 $\mu\text{g/L}$.

Tabela 15: Faixa de concentração, média geométrica das concentrações e desvio padrão de xilenos totais na água subterrânea coletada nos postos de revenda de combustíveis nas zonas de Manaus

XILENOS TOTAIS (<i>orto</i> , <i>para</i> e <i>meta</i>)			
Zona	FAIXA (mín – máx) ($\mu\text{g/L}$)	MÉDIA GEOMÉTRICA ($\mu\text{g/L}$)	DP
Centro Sul	< LD - 616,05	3,65	226,7
Leste	< LD - 189,57	10,59	68,42
Norte	< LD - 127,42	0,215	47,04
Oeste	< LD - 62,92	1,77	23,41
Sul	< LD - 131,07	32,18	48,57

LMP: 300 $\mu\text{g/L}$ (Portaria N°. 518 MS) - LMP: ausente (RES. N°. 396 do CONAMA)

De acordo com esses resultados foi possível constatar que as maiores concentrações médias dos BTEX foram encontradas na zona sul e as menores concentrações médias dos BTEX na zona norte, com exceção do benzeno que apresentou menor concentração média na zona oeste, onde todos os valores estiveram baixo do limite de detecção do método. As concentrações encontradas para os BTEX indicam que nesses locais há vazamentos que podem ser originários das conexões ou dos tanques de armazenamento subterrâneo. Dos quatro postos que doam e comercializam água para a população foram encontrados pelos menos três compostos do BTEX em cada amostra, o que pode colocar em risco a saúde da população em longo prazo.

Relacionando os dados das concentrações médias dos BTEX com a idade dos postos de revenda de combustíveis constata-se que as maiores concentrações de BTEX foram encontradas nas águas subterrâneas dos postos com idade entre 6 e 15 anos de funcionamento e que os mesmos localizam-se em grande parte na zona sul, leste e centro – sul respectivamente, com exceção do benzeno na zona norte, onde foram encontrados as menores médias. Os postos onde não foram detectados BTEX na água subterrânea, tiveram todos menos de cinco anos de funcionamento estes provavelmente licenciados dentro das normas estabelecidas pela legislações do CONAMA N° 273, de 29/11/2000 e N° 319, de 04/12/2002 e com a norma NBR - 13312 da ABNT que estabelecem todas as normas de construção e instalação para tanques de armazenamento subterrâneo em postos de revenda de combustíveis.

Estatisticamente não se comprovou a relação entre a idade dos postos e as concentrações de BTEX encontradas. Isso se deve provavelmente a condições de manutenção dos postos, porém observa-se uma tendência dos maiores valores médios para os BTEX serem encontrados nas zonas sul e centro sul, onde os postos mais antigos se localizam.

5.5. Avaliação do risco

Para a avaliação de risco é necessário o estabelecimento do modelo conceitual que representa as fontes de BTEX no ambiente e as vias de exposição, unindo a fonte aos receptores ambientais e humanos. Para esta avaliação de risco,

considerou-se como fonte de contaminação de BTEX a gasolina que chega ao ambiente como resultado de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo de combustíveis e suas conexões, contaminando o solo, e migrando por volatilização para o ar ou migrando para o lençol freático e dessa forma oferecendo risco a organismos terrestres e aquáticos e ao homem (Figura 18). Nesse estudo, o uso de água subterrânea para abastecimento doméstico foi considerada a rota de exposição humana sendo que as pessoas podem se expuser aos BTEX presentes na água subterrânea por meio da ingestão, inalação durante o banho e contato dérmico, uma vez que em Manaus de acordo com Costa (2004) o uso da água subterrânea tem se tornado uma fonte alternativa de abastecimento doméstico, hotéis, restaurantes, indústrias e outros.

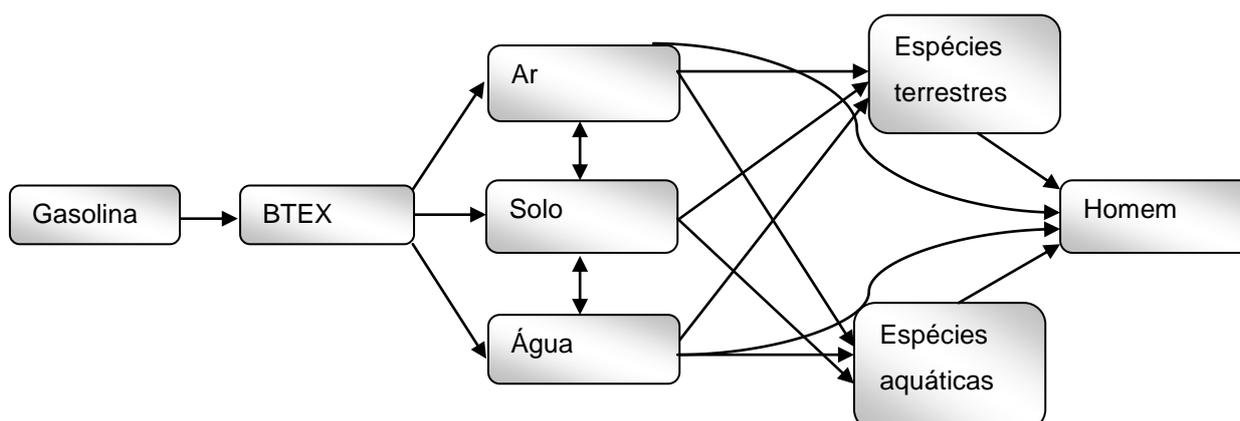


Figura 18: Representação das possíveis rotas de exposição ambiental e humana do BTEX.

5.5.1. Avaliação da exposição

Segundo o Ministério da Saúde (2007) as vias de exposição são os meios pelos quais os contaminantes entram no organismo humano e incluem a ingestão de contaminantes por meio de consumo de água subterrânea, água superficial, solo e alimentos; a inalação de contaminantes de água subterrânea ou superficial pela presença de vapores ou aerossóis, inalação de contaminantes presentes no ar em forma de gases ou de partículas de solo ou poeira; o contato dérmico com contaminantes presentes na água, solo, ar alimentos e outros meios; e a absorção dérmica de contaminantes presentes na água, solo, ar, alimentos ou outros meios. Todas as vias de exposição relevantes para a área de estudo devem ser

consideradas, incluindo aquelas que poderiam ser pouco freqüentes, mas concentrando-se nas de maior importância.

Se a via de exposição tem a probabilidade de ser pouco freqüente para toda a comunidade na área de estudo, deve-se assinalar esta questão e definir se esta via deve ser eliminada em estudos subseqüentes. Uma via de exposição potencial que sempre deve ser considerada é aquela decorrente da exposição pela contaminação do ambiente residencial. Esta situação poderia também se estender a outros grupos, mas ressalta-se que alguns grupos são considerados de maior risco como crianças e mulheres grávidas (Ministério da Saúde, 2007).

As vias de exposição avaliadas nesse estudo para o cálculo do risco foram a ingestão de água, o contato dérmico e a inalação durante o banho (Tabelas 16, 17, 18 e 19). Observou-se que a via de exposição que mais contribuiu para a contaminação humana foi a inalação durante o banho, seguida da ingestão e do contato dérmico e os maiores valores da exposição foram observados na zona sul.

Lindstrom (2004) citado em Santos (2009) fundamenta a importância de se considerar a inalação durante o banho nas avaliações de risco, visto que a exposição nas proximidades do chuveiro em 20 minutos entre 33 e 37° C é de 2 a 5 vezes maior que em outras áreas do banheiro pelo mesmo tempo de exposição.

Em decorrência dos diferentes modos de exposição, os valores diferem por gênero e faixas etárias, sendo as crianças na fase escolar a categoria mais exposta à contaminação, isso porque segundo o Ministério da saúde (2007) elas tem maior contato com água pelo maior número de banhos que os adultos e durante brincadeiras, e porque o organismo metaboliza as substâncias de modo diferente que os adultos. Por isso foi calculado as doses de exposição dos BTEX para homens adultos, mulheres adultas, crianças entre 3 e 9 anos e bebês até 3 anos, baseados em dados da ASTDR (2005).

Tabela 16: Dose de exposição do benzeno para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.

Dose de exposição do benzeno			
Homem adulto			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$4,0 \times 10^{-07}$	$1,3 \times 10^{-06}$	$2,4 \times 10^{-07}$
Leste	$4,3 \times 10^{-07}$	$1,4 \times 10^{-06}$	$2,5 \times 10^{-07}$
Norte	$1,9 \times 10^{-06}$	$6,1 \times 10^{-06}$	$1,1 \times 10^{-06}$
Oeste	$8,5 \times 10^{-08}$	$2,7 \times 10^{-07}$	$5,1 \times 10^{-08}$
Sul	$7,9 \times 10^{-05}$	$2,5 \times 10^{-04}$	$4,7 \times 10^{-05}$
Mulher adulta			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$4, \times 10^{-07}$	$8,8 \times 10^{-07}$	$2,0 \times 10^{-07}$
Leste	$4,3 \times 10^{-07}$	$9,5 \times 10^{-07}$	$2,2 \times 10^{-07}$
Norte	$1,9 \times 10^{-06}$	$4,2 \times 10^{-06}$	$9,9 \times 10^{-07}$
Oeste	$8,5 \times 10^{-08}$	$1,9 \times 10^{-07}$	$4,4 \times 10^{-08}$
Sul	$7,9 \times 10^{-05}$	$1,7 \times 10^{-04}$	$4,1 \times 10^{-05}$
Criança			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$8,7 \times 10^{-07}$	$2,7 \times 10^{-06}$	$5,0 \times 10^{-07}$
Leste	$9,4 \times 10^{-07}$	$2,9 \times 10^{-06}$	$5,3 \times 10^{-07}$
Norte	$4,2 \times 10^{-06}$	$1,3 \times 10^{-05}$	$2,4 \times 10^{-06}$
Oeste	$1,8 \times 10^{-07}$	$5,9 \times 10^{-07}$	$1,1 \times 10^{-07}$
Sul	$1,7 \times 10^{-04}$	$5,5 \times 10^{-04}$	$9,8 \times 10^{-05}$
Bebê			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$1,4 \times 10^{-06}$	$1,1 \times 10^{-06}$	$6,2 \times 10^{-07}$
Leste	$1,5 \times 10^{-06}$	$1,2 \times 10^{-06}$	$6,7 \times 10^{-07}$
Norte	$6,7 \times 10^{-06}$	$5,3 \times 10^{-06}$	$3,0 \times 10^{-06}$
Oeste	$3,0 \times 10^{-07}$	$2,4 \times 10^{-07}$	$1,3 \times 10^{-07}$
Sul	$2,7 \times 10^{-04}$	$2,2 \times 10^{-04}$	$1,2 \times 10^{-04}$

Tabela 17: Dose de exposição do tolueno para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus

Dose de exposição do tolueno			
Homem adulto			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Zonas	$1,3 \times 10^{-05}$	$4,3 \times 10^{-05}$	$1,7 \times 10^{-05}$
Centro sul	$5,0 \times 10^{-05}$	$1,5 \times 10^{-04}$	$6,3 \times 10^{-05}$
Leste	$4,8 \times 10^{-07}$	$1,5 \times 10^{-06}$	$6,1 \times 10^{-07}$
Norte	$3,2 \times 10^{-06}$	$1,0 \times 10^{-05}$	$4,1 \times 10^{-06}$
Oeste	$1,7 \times 10^{-04}$	$5,5 \times 10^{-04}$	$2,2 \times 10^{-04}$
Sul			
Mulher adulta			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Zonas	$1,4 \times 10^{-05}$	$2,9 \times 10^{-05}$	$1,5 \times 10^{-05}$
Centro sul	$1,4 \times 10^{-05}$	$2,9 \times 10^{-05}$	$1,5 \times 10^{-05}$
Leste	$5,0 \times 10^{-05}$	$1,1 \times 10^{-04}$	$5,5 \times 10^{-05}$
Norte	$4,8 \times 10^{-07}$	$1,0 \times 10^{-06}$	$5,3 \times 10^{-07}$
Oeste	$3,2 \times 10^{-06}$	$7,0 \times 10^{-06}$	$3,5 \times 10^{-06}$
Sul	$1,7 \times 10^{-04}$	$3,8 \times 10^{-04}$	$1,9 \times 10^{-04}$
Criança			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Zonas	$3,0 \times 10^{-05}$	$9,2 \times 10^{-05}$	$3,6 \times 10^{-05}$
Centro sul	$3,0 \times 10^{-05}$	$9,2 \times 10^{-05}$	$3,6 \times 10^{-05}$
Leste	$1,1 \times 10^{-04}$	$3,4 \times 10^{-04}$	$1,3 \times 10^{-04}$
Norte	$1,0 \times 10^{-06}$	$3,2 \times 10^{-06}$	$1,3 \times 10^{-06}$
Oeste	$7,1 \times 10^{-06}$	$2,2 \times 10^{-05}$	$8,5 \times 10^{-06}$
Sul	$3,8 \times 10^{-04}$	$1,2 \times 10^{-03}$	$4,6 \times 10^{-04}$
Bebê			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Zonas	$4,8 \times 10^{-05}$	$3,7 \times 10^{-05}$	$4,5 \times 10^{-05}$
Centro sul	$4,8 \times 10^{-05}$	$3,7 \times 10^{-05}$	$4,5 \times 10^{-05}$
Leste	$1,7 \times 10^{-04}$	$1,4 \times 10^{-04}$	$1,6 \times 10^{-04}$
Norte	$1,7 \times 10^{-06}$	$1,4 \times 10^{-06}$	$1,6 \times 10^{-06}$
Oeste	$1,1 \times 10^{-05}$	$8,9 \times 10^{-06}$	$1,1 \times 10^{-05}$
Sul	$6,2 \times 10^{-04}$	$4,8 \times 10^{-04}$	$5,8 \times 10^{-04}$

Tabela 18: Dose de exposição do etilbenzeno para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.

Doses de exposição do etilbenzeno			
Homem adulto			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$9,1 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$
Leste	$1,6 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$
Norte	$9,1 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$
Oeste	$1,3 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$
Sul	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$
Mulher adulta			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$9,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$
Leste	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$
Norte	$9,1 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
Oeste	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$
Sul	$3,5 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$
Criança			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$1,9 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$
Leste	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-4}$
Norte	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$
Oeste	$2,9 \times 10^{-5}$	$9,2 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-5}$
Sul	$7,8 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
Bebê			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$3,1 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-5}$
Leste	$5,5 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$
Norte	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-6}$
Oeste	$4,6 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-5}$
Sul	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$

Tabela 19: Dose de exposição dos xilenos totais para homens, mulheres, criança e bebe, nas zonas administrativas de Manaus.

Doses de exposição do xilenos totais			
Homem adulto			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$1,0 \times 10^{-04}$	$3,1 \times 10^{-04}$	$2,3 \times 10^{-04}$
Leste	$3,0 \times 10^{-04}$	$9,0 \times 10^{-04}$	$6,8 \times 10^{-04}$
Norte	$6,1 \times 10^{-06}$	$1,8 \times 10^{-05}$	$1,3 \times 10^{-05}$
Oeste	$5,0 \times 10^{-05}$	$1,5 \times 10^{-04}$	$1,1 \times 10^{-04}$
Sul	$9,1 \times 10^{-04}$	$2,7 \times 10^{-03}$	$2,0 \times 10^{-03}$
Mulher adulta			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$1,0 \times 10^{-04}$	$2,1 \times 10^{-04}$	$2,0 \times 10^{-04}$
Leste	$3,0 \times 10^{-04}$	$6,2 \times 10^{-04}$	$5,9 \times 10^{-04}$
Norte	$6,1 \times 10^{-06}$	$1,2 \times 10^{-05}$	$1,2 \times 10^{-05}$
Oeste	$5,0 \times 10^{-05}$	$1,0 \times 10^{-04}$	$9,9 \times 10^{-05}$
Sul	$9,2 \times 10^{-04}$	$1,9 \times 10^{-03}$	$1,8 \times 10^{-03}$
Criança			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$2,0 \times 10^{-04}$	$2,7 \times 10^{-04}$	$4,9 \times 10^{-04}$
Leste	$6,6 \times 10^{-04}$	$7,9 \times 10^{-04}$	$1,4 \times 10^{-03}$
Norte	$1,3 \times 10^{-05}$	$1,6 \times 10^{-05}$	$2,9 \times 10^{-05}$
Oeste	$1,1 \times 10^{-04}$	$1,3 \times 10^{-04}$	$2,3 \times 10^{-04}$
Sul	$2,0 \times 10^{-03}$	$2,4 \times 10^{-03}$	$4,3 \times 10^{-03}$
Bebê			
Zonas	Dose ingestão de água (mg/kg/dia)	Dose inalação no banho (mg/kg/dia)	Dose contato dérmico (mg/kg/dia)
Centro sul	$3,6 \times 10^{-04}$	$6,7 \times 10^{-04}$	$6,1 \times 10^{-04}$
Leste	$1,0 \times 10^{-03}$	$1,9 \times 10^{-03}$	$1,7 \times 10^{-03}$
Norte	$2,1 \times 10^{-05}$	$3,9 \times 10^{-05}$	$3,6 \times 10^{-05}$
Oeste	$1,7 \times 10^{-04}$	$3,2 \times 10^{-04}$	$2,9 \times 10^{-04}$
Sul	$3,2 \times 10^{-03}$	$5,9 \times 10^{-03}$	$5,4 \times 10^{-03}$

5.5.2. Avaliação de risco crônico para os BTEX

Avaliando os riscos relacionados à presença de BTEX na água subterrânea nos postos de revenda de combustíveis observou-se que com exceção da zona oeste, existe risco em todas as demais zonas da cidade de Manaus. Os riscos estão principalmente associados às concentrações de benzeno e de xileno. A zona sul apresentou a maior porcentagem de poços que representam riscos para a saúde humana com 70% dos poços analisados oferecendo riscos à população seguida da zona norte com 43%, centro sul com 17% e leste com 14% (Tabela 20). Na zona oeste não houve risco à saúde associado à presença de BTEX na água subterrânea.

Tabela 20: Porcentagem de poços que apresentam risco para a saúde humana relacionado aos BTEX nas zonas da cidade de Manaus

Zonas administrativas de Manaus	Porcentagem de Poços que apresentaram Risco à Saúde
Centro-Sul	14%
Leste	17%
Norte	43%
Oeste	0%
Sul	70%

5.5.3. Avaliação de Risco Carcinogênico

Para o benzeno calculou-se o risco crônico carcinogênico uma vez que este composto é classificado como composto carcinogênico para humanos (IRIS, 2010). Para a determinação de risco carcinogênico é estabelecido como valor limite um caso a cada 100.000 habitantes - 1×10^{-5} (EPA, 2002; ASTDR, 2007), ou seja quando o número de possíveis casos é maior que o valor limite, existe risco carcinogênico.

Considerando-se a concentração média de benzeno determinada para todas as zonas de Manaus e as diferentes vias de exposição observou-se que na zona oeste não houve risco significativo em todos os poços analisados, uma vez que nessa zona todas as amostras tiveram valores abaixo do limite de detecção do método e nas demais zonas houve risco em todas as categorias analisadas. A zona

sul foi a que apresentou os maiores valores de risco carcinogênico com uma porcentagem de 70% dos poços analisados, porém os riscos não foram equitativos em todas as categorias de gênero e faixa etária estudadas. Observou-se risco carcinogênico para homens em 40% dos poços, para mulheres em 30%, para crianças em 60 % e bebês em 50 % dos poços analisados. A zona norte mostrou-se uma zona muito heterogênea em relação aos riscos, uma vez que apresentou risco em 42 % dos poços analisados com riscos de 9 casos a cada 100.000 habitantes para crianças, e poços com concentrações de BTEX em limites não quantificáveis em postos que funcionam há menos de cinco anos, conseqüentemente sem apresentarem risco carcinogênico para a população (Tabela 21).

Os maiores valores de riscos foram de 5 casos para cada 100.000 habitantes para homens, já para mulheres o risco foi de 4/100.000, para crianças risco de 10/100.000 e para bebês risco de 8/100.000, todos como citado anteriormente na zona sul, que apresentou postos onde a água de poço é doada a população (Tabela 21). Esses valores encontrados podem indicar vazamentos, uma vez que valores encontrados para derramamentos ou acidentes são maiores tais como os resultados de Santos (2009) que avaliou risco carcinogênico de 22 casos para 100.000 em água subterrânea contaminada por um derramamento de gasolina oriunda de um posto de revenda que contaminou 3 poços em uma pequena região residencial em Brasília investigado após denuncia da população da presença de gasolina na fase livre na água.

Tabela 21: Risco carcinogênico mínimo e máximo, e porcentagem de risco para benzeno nas zonas administrativas de Manaus

Zona centro sul		
	FAIXA (mín – máx)	% de poços que apresentaram risco
Homem	$1,0 \times 10^{-8} - 2,0 \times 10^{-5}$	14
Mulher	$7,7 \times 10^{-9} - 1,5 \times 10^{-5}$	14
Criança	$2,1 \times 10^{-8} - 4,2 \times 10^{-5}$	14
Bebê	$1,6 \times 10^{-8} - 3,2 \times 10^{-5}$	14
Zona leste		
	FAIXA (mín – máx)	% de poços que apresentaram risco
Homem	$1,0 \times 10^{-8} - 1,3 \times 10^{-5}$	17
Mulher	$7,7 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-5}$	17
Criança	$2,1 \times 10^{-8} - 2,8 \times 10^{-5}$	17

Bebê	$1,6 \times 10^{-8} - 2,1 \times 10^{-5}$	17
Zona norte		
	FAIXA (mín – máx)	% de poços que apresentaram risco
Homem	$1,0 \times 10^{-8} - 4,0 \times 10^{-5}$	43
Mulher	$7,7 \times 10^{-9} - 3,0 \times 10^{-5}$	43
Criança	$2,1 \times 10^{-8} - 9,0 \times 10^{-5}$	43
Bebê	$1,6 \times 10^{-8} - 7,0 \times 10^{-5}$	43
Zona oeste		
	FAIXA (mín – máx)	% de poços que apresentaram risco
Homem	$1,0 \times 10^{-8}$	0
Mulher	$7,7 \times 10^{-9}$	0
Criança	$2,1 \times 10^{-8}$	0
Bebê	$1,6 \times 10^{-8}$	0
Zona sul		
	FAIXA (mín – máx)	% de poços que apresentaram risco
Homem	$1,0 \times 10^{-8} - 4,8 \times 10^{-5}$	40
Mulher	$7,7 \times 10^{-9} - 3,7 \times 10^{-5}$	30
Criança	$2,1 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-4}$	60
Bebê	$1,6 \times 10^{-8} - 8,0 \times 10^{-5}$	50

5.5.4. Avaliação de risco não carcinogênico para os BTEX.

Na a avaliação de risco não carcinogênico a situação de risco a saúde humana foi caracterizada se a dose de exposição total das diferentes rotas de exposição foi maior que a Dose de Referência Aceitável – RfD ou seja, a relação entre a exposição e a dose de referência aceitável for igual ou maior que 1.

Em relação ao benzeno, nas zonas norte e sul observou-se que pode haver risco em potencial para crianças e bebês, pois a relação entre a dose de exposição e a dose de referência aceitável - RfD mostrou-se próximo de 1 (Tabela 22). Já nas demais zonas não caracterizou-se situação de risco uma vez que os valores determinados foram menores que 1.

Tabela 22: Risco não carcinogênico mínimo e máximo, média de risco não carcinogênico, desvio padrão e porcentagem de risco para benzeno nas zonas administrativas de Manaus.

Risco – benzeno		
Zona centro sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	8×10^{-6} - 0,16	zero
Mulher	7×10^{-5} - 0,13	zero
Criança	2×10^{-4} - 0,36	zero
Bebê	1×10^{-4} - 0,28	zero
Zona leste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	9×10^{-5} - 0,11	zero
Mulher	7×10^{-5} - 0,09	zero
Criança	2×10^{-4} - 0,02	zero
Bebê	1×10^{-4} - 0,02	zero
Zona norte		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	9×10^{-5} - 0,39	zero
Mulher	7×10^{-5} - 0,29	zero
Criança	2×10^{-4} - 0,80*	zero
Bebê	1×10^{-4} - 0,61*	zero
Zona oeste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	$8,5 \times 10^{-5}$	zero
Mulher	$6,6 \times 10^{-5}$	zero
Criança	$1,8 \times 10^{-4}$	zero
Bebê	$1,4 \times 10^{-4}$	zero
Zona sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	9×10^{-5} - 0,41	zero
Mulher	7×10^{-5} - 0,32	zero
Criança	2×10^{-4} - 0,89*	zero
Bebê	1×10^{-4} - 0,68*	zero

* risco em potencial – pois a relação está próxima de 1.

Para o tolueno e o etilbenzeno tampouco foi observado risco crônico em todas as categorias analisadas em todas as zonas da cidade (Tabelas 23 e 24).

Tabela 23: Risco mínimo e máximo e porcentagem de risco para tolueno nas zonas administrativas de Manaus

Risco – Tolueno		
Zona centro sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,03	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,02	Zero
Criança	9×10^{-6} - 0,07	Zero
Bebê	7×10^{-6} - 0,05	Zero
Zona leste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,03	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,02	Zero
Criança	9×10^{-6} - 0,06	Zero
Bebê	7×10^{-6} - 0,05	Zero
Zona norte		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,008	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,006	Zero
Criança	9×10^{-6} - 0,018	Zero
Bebê	7×10^{-6} - 0,014	Zero
Zona oeste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,03	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,02	Zero
Criança	9×10^{-6} - 0,06	Zero
Bebê	7×10^{-6} - 0,05	Zero
Zona sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,04	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,03	Zero
Criança	9×10^{-6} - 0,09	Zero
Bebê	7×10^{-6} - 0,07	Zero

Tabela 24: Risco mínimo e máximo e porcentagem de risco para etilbenzeno nas zonas administrativas de Manaus

Risco – Etilbenzeno		
Zona centro sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,350	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,280	Zero
Criança	7×10^{-6} - 0,751	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,650	Zero
Zona leste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,157	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,125	Zero
Criança	7×10^{-6} - 0,336	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,291	Zero
Zona norte		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,106	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,084	Zero
Criança	7×10^{-6} - 0,226	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,196	Zero
Zona oeste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,062	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,049	Zero
Criança	7×10^{-6} - 0,133	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,115	Zero
Zona sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	4×10^{-6} - 0,089	Zero
Mulher	3×10^{-6} - 0,071	Zero
Criança	7×10^{-6} - 0,190	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,165	Zero

Em relação aos xilenos totais na zona centro sul foi encontrado risco crônico em 14% dos poços, risco esse para crianças e bebês com valores de 1,2 e 1,1 respectivamente (Tabela 25). Para homens e mulheres não há evidências de risco. Nas demais zonas não foi observado risco crônico em todas as categorias analisadas.

Tabela 25: Risco mínimo e máximo e porcentagem de risco para xilenos totais nas zonas administrativas de Manaus

Xilenos totais		
Zona centro sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentaram risco
Homem	3×10^{-6} - 0,550	14
Mulher	2×10^{-6} - 0,443	
Criança	6×10^{-6} - 1,178	14
Bebê	5×10^{-6} - 1,060	14
Zona leste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	3×10^{-6} - 0,169	Zero
Mulher	2×10^{-6} - 0,139	Zero
Criança	5×10^{-6} - 0,362	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,326	Zero
Zona norte		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	3×10^{-6} - 0,114	Zero
Mulher	2×10^{-6} - 0,092	Zero
Criança	5×10^{-6} - 0,244	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,219	Zero
Zona oeste		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	3×10^{-6} - 0,056	Zero
Mulher	2×10^{-6} - 0,045	Zero
Criança	5×10^{-6} - 0,120	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,108	Zero
Zona sul		
	Faixa (mínimo- máximo)	% de poço que apresentou risco
Homem	3×10^{-6} - 0,117	Zero
Mulher	2×10^{-6} - 0,094	Zero
Criança	5×10^{-6} - 0,251	Zero
Bebê	6×10^{-6} - 0,225	Zero

5.6. Avaliação probabilística de risco

Estatisticamente os resultados foram calculados utilizando as distribuições de probabilidades para simular a distribuição do risco na população baseada na distribuição randômica dos parâmetros utilizados nos cálculos de risco. Para 95% da

população de homens exposta o risco foi menor que 3 casos a cada 100.000 habitantes. Já a população de mulheres exposta teve risco probabilístico menor que 2 casos a cada 100.000. Para crianças o risco menor que 6 casos a cada 100.000 habitantes e a população de bebês risco menor que 5 casos a cada 100.000 habitantes (Tabela 26). Valores na ordem de 1/1.000.000 são considerados insignificantes já que o risco pela U.S. EPA é considerado na ordem de 1/100.000.

A avaliação probabilística mostrou que a zona norte apresentou risco em todas as categorias de gênero e idade, seguida da zona sul e a zona oeste não apresentou risco significativo a população exposta, confirmando os dados da avaliação determinística. Em todas as zonas as crianças são a categoria exposta com maior risco e os homens a categoria com menores riscos. Estudo semelhante foi realizado por Durmusoglu *et al.* (2010) em um aterro onde avaliou o risco probabilístico dos BTEX para exposição de trabalhadores exposto ao ar e verificou risco de 67,5 casos em um milhão em 95% da população exposta, valor menor que o estipulado pela U.S. EPA.

Tabela 26: Risco probabilístico carcinogênico em 95% da população para o benzeno nas zonas administrativas de Manaus

Zona	Risco Probabilístico – 95% da população			
	Homem	Mulher	Criança	Bebê
Centro sul	$8,09 \times 10^{-6}$	$6,28 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-5}$
Leste	$5,97 \times 10^{-6}$	$4,60 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$9,76 \times 10^{-6}$
Norte	$2,97 \times 10^{-5}$	$2,23 \times 10^{-5}$	$6,39 \times 10^{-5}$	$4,86 \times 10^{-5}$
Oeste	$2,69 \times 10^{-8}$	$2,15 \times 10^{-8}$	$5,97 \times 10^{-8}$	$4,53 \times 10^{-8}$
Sul	$3,00 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-5}$	$5,48 \times 10^{-5}$	$4,92 \times 10^{-5}$

O risco probabilístico não carcinogênico para os BTEX evidenciou que na zona norte 95% da população de crianças exposta tem risco menor que 1, ou seja não há risco para o benzeno, porém há probabilidade de risco para 5% restante pois o valor do risco foi de 1,082, o que não ocorre com as demais categorias na referida zona. Nas demais zonas e os risco para o percentil de 95% da população relacionado aos BTEX foram insignificantes por serem menores que 1 (Tabela 27).

Tabela 27: Risco probabilístico não carcinogênico de BTEX para 95% da população em cada zona administrativa de Manaus

Risco Probabilístico não carcinogênico para os BTEX				
Zona centro sul				
	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xilenos
Homem	0,069	0,1585	0,0278	0,3115
Mulher	0,054	0,1299	0,0222	0,2503
Criança	0,066	0,3421	0,0667	0,6647
Bebê	0,114	0,2948	0,0528	0,5979
Zona leste				
	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xilenos
Homem	0,051	0,1446	0,0389	0,1418
Mulher	0,040	0,114	0,0306	0,1140
Criança	0,101	0,3087	0,0918	0,3031
Bebê	0,084	0,3670	0,0528	0,2726
Zona norte				
	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xilenos
Homem	0,256	0,0528	0,0083	0,05028
Mulher	0,198	0,0417	0,0055	0,0445
Criança	1,084	0,1140	0,0195	0,1140
Bebê	0,417	0,1001	0,0167	0,1029
Zona oeste				
	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xilenos
Homem	0,0023	0,0556	0,0222	0,0417
Mulher	0,0018	0,0445	0,0167	0,0334
Criança	0,0005	0,1196	0,0501	0,06890
Bebê	0,00039	0,0918	0,0389	0,0807
Zona sul				
	Benzeno	Etilbenzeno	Tolueno	Xilenos
Homem	0,256	0,0612	0,0334	0,0695
Mulher	0,201	0,0501	0,0751	0,0640
Criança	0,753	0,1307	0,0584	0,1724
Bebê	0,422	0,1140	0,0250	0,1530

6. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou os riscos relacionados aos BTEX na água subterrânea provenientes da gasolina de postos de revenda de combustíveis em Manaus, um estudo importante uma vez que, a maioria dos estudos que são realizados relacionam-se com acidentes ou derramamentos de gasolina denunciados pela população que detecta a gasolina na fase livre na água. Nesta avaliação foi verificado que em Manaus há em funcionamento 175 postos dados confirmados pela base de dados da CPRM e LAPEC, apesar de todos os dias terem novos postos inaugurados principalmente nas zonas norte e leste. Os maiores números de postos localizam-se nas zonas sul e centro sul e um menor número de postos localiza-se na zona leste. Em relação às condições de funcionamento dos postos de revenda observou-se que não há uma tendência por zona e sim postos em boas condições e postos em condições de funcionamento visivelmente precárias em todas as zonas, principalmente as condições de captação da água, que é utilizada para lavagens de carro, serviços relacionados à troca de óleo, comercialização e doação para comunidade, o que coloca em risco a população principalmente porque houve riscos significativos nas zonas onde a água era comercializada ou doada.

Em um posto onde houve troca de tanque a menos de 5 anos ainda foi detectado traços de BTEX na água indicando que no local havia vazamento de gasolina e que os BTEX ainda persistiam, uma vez que a biodegradação pode demorar até 8 anos dependendo das características hidrogeológicas do local contaminado e isso pode ser agravado pela cosolvência causada pela adição do etanol na gasolina. Entre os postos amostrados 65 % funcionavam entre 16 a mais de 20 anos predominantemente nas zonas centro sul, oeste e sul, na zona leste os postos funcionavam na maioria entre 6 e 10 anos e 16 a 20 anos e na zona norte a predominância foi de menos de 5 anos de funcionamento, fato que chama atenção pois a zona norte apresentou altas concentrações de benzeno e conseqüentemente riscos significativos a população, porém esses riscos se deram nos poços dos postos com mais de 5 anos de funcionamento e sem cuidados de manutenção periódica e nos postos, já nos postos com menos de 5 anos não foram detectados níveis quantificáveis de BTEX. Essa diferença se explica porque a zona norte existe há cerca de 20 anos, sendo a ligação entre a cidade e as estradas estadual AM - 010 e federal BR-174 e por ser nos últimos anos a área de expansão da cidade com

novas áreas residenciais, apresentando postos mais antigos misturados com postos novos.

As maiores concentrações médias dos BTEX foram encontradas na zona sul e as menores concentrações médias dos BTEX na zona norte, com exceção do benzeno que apresentou menor concentração média na zona oeste, onde todos os valores estiveram baixo do limite de detecção do método. De acordo com portaria N° 518 do Ministério da Saúde e Res. N°. 357 do CONAMA entre os BTEX o benzeno apresentou valores acima do estabelecido pela que é 5 µg/L nas zonas centro-sul, norte e sul, o mesmo ocorreu como o xilenos totais que apresentaram valores acima de 200 µg/L na zona centro-sul.

Em relação ao benzeno um composto classificado pelas agências ambientais como a U.S. EPA e de saúde com a IARC e o Ministério da Saúde do Brasil como carcinogênico as zonas que mais preocupam são as zonas sul e norte, pois foram as zonas com as maiores concentrações desse composto.

Estatisticamente não foi encontrada relação entre o tempo de funcionamento do posto e as concentrações de BTEX, pois as maiores concentrações de BTEX encontradas foram em postos entre 6 a 15 anos de funcionamento. Na maioria dos postos onde os tanques não passam por revisões periódicas foi possível quantificar as maiores concentrações de BTEX, e esses se encontraram na maioria nas zonas centro sul e sul.

Uma etapa importante da avaliação de risco é a estimativa das vias de exposição a serem consideradas para determinado grupo exposto. Devido a isso as vias de exposição consideradas foram a ingestão da água, a absorção por contato dérmico e a inalação durante o banho a fim de se ter uma estimativa de todas as formas possíveis de exposição aos BTEX na água subterrânea para as pessoas que fazem uso doméstico da água, também foi considerado os gêneros masculino feminino e as diferentes faixas etária, uma vez que a exposição se dá de maneira diferente, como foi observado nesse estudo em que as crianças foram a categoria mais exposta e o homens a categoria menos exposta, pois o estudo não foi da exposição ocupacional.

Os riscos determinísticos indicaram o *worst case*, ou seja, a pior situação de exposição aos BTEX. Para o benzeno o risco carcinogênico entre os poços analisados indicou que na zona oeste os riscos não foram significativos, na zona sul

70% dos postos analisados ofereciam riscos a todas as faixas etárias e gênero analisados, entretanto esses riscos não foram equitativos nas faixas etárias e gênero e a zona norte apresentou risco em 40 % dos postos. Em todas as zonas o risco de câncer foi de 5 a 10 casos a cada 100.000 habitante. As crianças estão expostas a maiores riscos. Já para o risco não carcinogênico para os BTEX foi observado riscos relacionados ao benzeno nas zonas norte e sul e para os xilenos na zona centro sul.

Para se ter uma distribuição mais representativa dos riscos foi realizada uma avaliação probabilística de risco. Assim, o risco carcinogênico indicou risco máximo por zona para 95 % da população menor que 6 casos a cada 100.000 habitantes, confirmando os dados da avaliação determinística. Os riscos não carcinogênicos com exceção do benzeno, não foram significativos para os demais TEX.

A avaliação indicou riscos a saúde relacionados aos BTEX oriundos de vazamentos de combustíveis de posto de revenda existentes na cidade. As zonas centro-sul, norte e sul são as zonas onde os riscos aos BTEX foram significativos, logo um acompanhamento se faz necessário, uma vez que o uso da água subterrânea oferece risco carcinogênicos à população, que utiliza a água subterrânea como fonte de abastecimento alternativa.

Recomenda-se o monitoramento em todos os postos de revenda de combustíveis quanto as condições dos tanques de armazenamento subterrâneo, com intuito de evitar futuros danos ao ambiente, no caso de um acidente ou derramamento, já que foi observado que os tanques são antigos e a biodegradação pode levar mais de cinco anos sob condições controladas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDANUR, ADRIANO. Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso na refinaria Duque de Caxias/RJ.2005. 156f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13312 - Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono**. Dispõe sobre as normas para construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono. 2003.

AGUIAR, C.J.B.; HORBE, M.A.; GASNIER, T. A vulnerabilidade do aquífero Alter do Chão na cidade de Manaus – um caso de contaminação por amônia e nitrato. In: I Simpósio De Recursos Hídricos da Amazônia, 2003, Manaus. **Anais...Manaus: ABRH, 2003**.

AHMED. FARID E. Toxicology and Human Health Effects Following Exposure to Oxygenated or Reformulated Gasoline. **Toxicology Letters** v. 123, 2001 p. 89-113.

ALMEIDA, F. M. DE; SOUZA. D. M. DE; LUIZ, J. G. Contaminação por hidrocarbonetos em postos de serviço de Abaetetuba - PA: Um estudo com Georadar. 4º. PDPETRO, Campinas, **Anais...** Campinas, São Paulo, 2007, 8 pág, .

AMADI, A.; ABBEY, S. D.; NIMA, A. Chronic effects of oil spill on soil properties and micro flora of a rainforest ecosystem in Nigéria. **Water, Air, Soil Pollution** v. 86, 1996. 1-11 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods of the Experimentation of Water and Wasterwater**. New York. 21ed. 2005.

ANP a. Agência Nacional do Petróleo 2008. **Cartilha do Posto Revendedor de Combustíveis** 3ª. Ed. 2008. Disponível em <<http://www.anp.com.br>> acessado em novembro de 2008.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for toluene**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp56.pdf>. Acessado em maio de 2009.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Interaction profile for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health, 2004. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/IP-btex/ip05.pdf>. Acessado em maio de 2009.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Public Health Assessment Guidance Manual (2005 Update)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHAMManual/toc.html>. Acessado em: Agosto de 2010.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for benzene**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp3.pdf>. Acessado em maio de 2009.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for ethylbenzene**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007a. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp110.pdf>. Acessado em maio de 2009.

ASTDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for xylenes**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007b. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp71.pdf>. Acessado em maio de 2009.

BAINY. CELSO D. *et al.*, Ecotoxicologia. In.: CHASIN, A. A. DA M; AZEVEDO, F. A. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. 1ª. Ed. São Carlos: RIMA. São Carlos: RIMA, 2003. São Paulo 340p.

BRASIL 2007. Ministério da Saúde. **Diretrizes para elaboração de estudo de avaliação de risco à saúde humana por exposição a contaminantes químicos**. 2007. Disponível em: _ Acessado em maio de 2010.

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N°. 396, de 3 de abril de 2008**. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, páginas 64-68. *Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências*

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Resolução ANP N°. 15, de 14 de maio de 2007**. DOU 15.5.2007. Altera o art. 2º, o inciso VII do art. 4º e o inciso XI do art. 10 da Portaria ANP nº 116, de 05/09/00. Regulamenta o exercício da atividade de revenda varejista de combustível automotivo.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 273 de 29 de novembro de 2000**. Dispõe sobre instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N°. 319, DE 04 DE DEZEMBRO DE 2002 (DOU DE 19.12.2002)**. Dá nova redação aos dispositivos da Resolução CONAMA N°. 273, de 29.11.2000, que dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços.

BRASIL. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE**. 2007. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat>> acessado em 20 de julho de 2008.

BRASIL. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE**. 2009. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>> Acessado em 20 de julho de 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria N.º 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

CASARINI, D. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. In: Workshop sobre biodegradação, 1996, Campinas. **Anais...** Campinas.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**- Série Relatórios Ambientais. São Paulo. 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001. São Paulo. 2005. Disponível: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acessado em: maio de 2009.

CHASIN, A. A. DA M; AZEVEDO, F. A. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. 1ª. Ed. São Carlos: RIMA. São Carlos: RIMA, 2003. São Paulo 340p.

CORDAZZO, JONAS & MALISKA, CLOVIS R. **Modelo de Análise de Risco para Locais Contaminados com Hidrocarbonetos de Petróleo e Álcool**. 2000. Disponível em <http://www.sinmec.ufsc.br/sinmec/lab/jonas/modelo_hc.html> Acessado em 10 de junho de 2009.

CORSEUIL, H. X. & ALVAREZ, P. J. J Natural bioremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil. **Water Science & Technology**, vol 34. No. 7-8. 311 – 318 p. 1996.

CORSEUIL, H.X & MARINS, M. D. M. Contaminação e águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é sério? **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 2 no. 2 p. 50 – 54, 1997.

COSTA, ANA MARCILENE RIBEIRO DA. **Uso da água subterrânea na zona urbana da cidade de Manaus**. 2004. 129p. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente) Centro de Ciências do Ambiente. Universidade Federal do Amazonas. Manaus. Amazonas.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Monitoramento Hidrológico**. 2007. Boletim de acompanhamento nº 20..

CUNHA, C. D. **Avaliação da biodegradação de gasolina em solo**. 1996. 97 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

MANAUS. **Decreto Municipal Nº. 8115 de 11 de outubro de 2005**. Inciso I da Lei Orgânica do Município de Manaus. Define especifica os imóveis como estabelecimentos de grande concentração de pessoas.

DURMUSOGLU, ERTAN; TASPINAR FATIH; KARADEMIR, AYKAN. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 176. 870–877 p. 2010.

EPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicological review of benzene**. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC . 2002.

EPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Integrated Risk Information System (IRIS)**. A - Z List of Substances. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>. 2010
Acessado em junho de 2010.

Ezquerro, Óscar; Ortiz, Gustavo Begoña Pons;, Tena, Maria Teresa. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**,1035, 17–22, 2004.

FERREIRA, S. M. **Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório**. 2003 119f. Dissertação de Mestrado Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo , São Paulo.

FERREIRA. SÍLVIA MARIA, OLIVEIRA. EVERTON DE, DUARTE. URIEL. Comportamento da Gasolina com Etanol (E-20) e da Gasolina Pura Após a Simulação de um Vazamento em Colunas de Laboratório. **Revista do Instituto de Geociências – USP - 91 - Geol. USP Sér. Cient. São Paulo**, v. 4, n. 2, p. 91-102, outubro 2004

GAUJAC, ALAIN. **Otimização e validação de método para determinação de BTEX em amostras ambientais aquosas empregando micro extração em fase sólida e GC-FID**. São Cristóvão, 2006. 106p. Dissertação de Mestrado– Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe. Sergipe.

HACON, S. **Avaliação de risco potencial para saúde humana da exposição ao mercúrio na área urbana de Alta Floresta. Bacia Amazônica. MT. Brasil**. 1996, 172p. Tese de Doutorado – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

HACON, S. Avaliação e gestão do risco ecotoxicológico à saúde humana. In: In.: CHASIN, A. A. DA M; AZEVEDO, F. A. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. 1ª. Ed. São Carlos: RIMA. São Carlos: 2003. São Paulo 340p.

KOLLURU,R.V.; BROOKS,D.G.. Evaluación de riesgos integrada y administración estratégica. 1998 In: KOLLURU, R.V.; BARTELL, S.M.; PITBLADO, R.M.;

STRICOFF, R.S. (Ed). **Manual de Evaluación y administración de riesgos**. McGraw-Hill. 1998

Kuo, H.-W; Chianga, U. T.-F; Loa, I.-I; Laia, J.-S;, C.-C. Chanb, J.-D. Estimates of cancer risk from chloroform exposure during showering in Taiwan. **The Science of the Total Environment**. 218 1-7p 1998.

LAUWERYS, R.J.; LAVENNE, F. Précis de toxicologie industrielle et des intoxications professionnelles. Gembloux: **J. Duculot**, p. 11-27. 1972.

LEE, R. F. & PAGE, D. S. Petroleum hydrocarbons and their effects in subtidal regions after major oil spills. **Marine Pollution Bulletin** 34: 928-940. 1997

LINDSTROM, A. B; HIGHTSMITH, V.R; BUCKLEY, T.J; PATE, W.T; MICHEL, L.C. Gasoline – contaminated groundwater as a source of residence benzene exposure: a case study. *Jornaul of exposure Analysis and enviromental Epidemiology*. Vol 4, No. 2. 183-195. 1994. SANTOS, MIRIAN DOS ANJOS. **Avaliação do risco a saúde por exposição ambiental a hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos – estudo de caso**. 2009.138p Dissertação de Mestrado apresentada Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília. Universidade de Brasília. Brasil.

LITTLE, JOHN C. **Applying the Two-Resistance Theory to Contaminant Volatilization in Showers**. American Chemical Society. **Environ. Sci. Technol.**, Vol. 26, No. 7, 1341 – 1349p. 1992.

LÓPEZ, EVA; SCHUHMACHER, MARTA; DOMINGO JOSÉ L. Human Health Risks of Petroleum - Contaminated Groundwater. **Env. Sci. Pollut. Res.** Vol.15 No. 3, 278 – 288p, 2008.

LUZ, Cleber Calado. **Avaliação de metodologia para quantificação de derivados de petróleo, BTEX, em solo e sedimentos por micro extração em fase sólida (SPME)**. 2006 33f. Monografia apresentada à Fundação Universidade Federal de Rondônia. Porto Velho.

MARCHAL, R.; SOLANO-SERENA, F.; VANDECASTEELE, J.P. Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology*, Paris, v.58, n.4, p.441-448, 2003. In: TEIXEIRA, Aline Schneider. **Isolamento e caracterização de bactérias degradadoras de gasolina comercial. Dissertação de mestrado.** Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2007, 95p.

MELQUIADES, RAFAEL A. *et al.*. Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 113-120, jul./dez. 2006.

MICHEL, J. Assessment and Recommendations for the oil spill cleanup of Guanabara Bay, Brazil. **Spill Science & Technology Bulletin** 6(1): 89-96. 2000.

MORAES, E.C.F.; SZNELWA R, R. B.; FERNÌCOLA, N.A. A .A.. **Manual de Toxicologia Analítica**. São Paulo: Roca, 1991. 229p.

OECD. Organization of Economic Cooperation and Development. 2002. **Guideline for testing of chemicals No. 503** "Risk e Hazard - Petroleum", Paris.

Pawliszyn. Janusz & Yong Chen. Koziel Jacek A. Calibration for On-Site Analysis of Hydrocarbons in Aqueous and Gaseous Samples Using Solid-Phase Microextraction. **American Chemical Society Analytical Chemistry**, Vol. 75, No. 23, December 1, 2003

PEDROZO, M.F.M.; et al.. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. CRA – Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002, 201p.

PENNER. GIOVANNE CHAVES. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detector de fotoionização**. 2000. 132p. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo.

PETROBRÁS. **Petróleo Brasileiro S/A**. 2008. Disponível em http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Produtos.html acessado em 25 de agosto de 2008.

ROOS P.S.; BIRNBAUM L.S.. Integrated Human and Ecological Risk Assessment: A case study of persistent pollutants (POPs) in human and wildlife. **Hum. Ecol. Risk Asses.**, 9(1): 303-324. 2003

SANTOS, GUILHERME DE COIMBRA. **Avaliação da contaminação por BTEX nas águas de poços da região metropolitana do Recife, resultante de vazamentos de postos de combustíveis**. 2008. 151p. Dissertação de mestrado. Associação Instituto de Tecnologia ITEP-OS. Recife.

SANTOS, MIRIAN DOS ANJOS. **Avaliação do risco a saúde por exposição ambiental a hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos – estudo de caso**. 2009.138p Dissertação de Mestrado apresentada Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília. Universidade de Brasília. Brasil.

SANTOS. R.C. F.; MONTENEGRO. M. DE A. P.; LUZ. L. B. DA; CORSEUIL. H. X.. Influência do etanol da biodegradação do benzeno em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. v 025. **Anais...** 2003

SCHIMIDT. C TORSTEN; STEFAN B. HADERLEINA; ROLF. PFISTERB; RICHARD FORSTERB. Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply. **Water Research** 38 (2004) 1520–1529

SEKIZAWA J.; SUTER II, G.; BIRNBAUM, L.S. Integrated Human and Ecological Risk Assessment: A case study of tributyltin and tyiphenyltin compunds. **Hum. Ecol. Risk Asses.**, 9(1): 325-342. 2003.

SIDERAÇO. Industrial do Brasil LTDA. Itajaí, Santa Catarina. **Manual de produto**. Disponível em <<http://www.sideraco.ind.br>> acessado em 25 de janeiro de 2009.

SILVA M.L. 2005. **Estudo hidroquímico e dos isótopos de urânio nas águas de cidades do estado do Amazonas**. 2005. 178p Tese de doutorado (UNESP). São Paulo.

SILVA, CHARLES SANTOS. **Investigação ambiental em postos de abastecimento de combustíveis no município de Seropédica - RJ**. 154p. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo

SILVA. R. L. B.; BARRA. C. M.; MONTEIRO. T. C. DO N. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde publica no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Publica**. Vol. 18. No. 6. Rio de Janeiro. 2002.10p.

SUTTER II, G. W. et al. Framework for the integration of health and ecological risk assessment. **Hum. Ecol. Risk Asses.**, 9(1): 281-301. 2003.

SUTTER II, G.W.; VERMEIRE, T.; MUNNS, W.R.; SEKIZAWA, J.. An integrated framework for health and ecological risk assessment. **Toxicology and Applied Pharmacology**, 207: S611-S616. 2005.

TEIXEIRA, ALINE SCHNEIDER. **Isolamento e caracterização de bactérias degradadoras de gasolina comercial**. 2007. 95p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul.

TIBURTIUS. ELAINE R. L; ZAMORA. PATRICIO P., LEAL. ELENISE S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quím. Nova** vol.27 no.3 São Paulo May/June 2004

TROVÃO, Renata Silva. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de casa no Município de Guarulhos SP**.157p. 2006. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

VALENTE, ANTONIO LUIZ PIRES & ALGUSTO, FABIO. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, 23(4) , 523-530. 2000.

VIEIRA, FRANCYNE C. DOS SANTOS. **Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do Petróleo sobre *Metamysidopsis elongata atlantica* (Crustacea: Mysidacea)**. 2004. 72p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis,

WAICHMAN, ANDRÉA VIVIANA. Uma proposta de avaliação integrada de risco do uso de agrotóxicos no estado do Amazonas, Brasil. **Acta Amazônica**. Vol. 38(1): 45 – 50p. 2008.