



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOLOGIA ANIMAL

**Avaliação da estrutura dos postos de revenda de  
combustíveis do Distrito Federal quanto à geração de  
resíduos aliada a análise de sua citotoxicidade e  
genotoxicidade**

Cynthia Rodor de Oliveira Martins

Brasília  
2007

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOLOGIA ANIMAL

**Avaliação da estrutura dos postos de revenda de combustíveis do Distrito Federal quanto à geração de resíduos aliada a análise de sua citotoxicidade e genotoxicidade**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Biologia Animal da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Biologia

Cynthia Rodor de Oliveira Martins  
Orientador: Prof. Dr. Cesar Koppe Grisolia

Brasília  
2007

Tese de Doutorado

**Cynthia Rodor de Oliveira Martins**

Título:

**“Avaliação da estrutura dos postos de revenda de combustíveis do Distrito Federal quanto à geração de resíduos aliada à análise de sua citotoxicidade e genotoxicidade”**

Comissão Examinadora:



*Prof. Dr. César Koppe Grisólia*  
*Presidente / Orientador*  
*UnB*



*Prof. Dra. Eloísa Dutra Caldas*  
*Membro Titular Interno não Vinculado ao Programa*  
*UnB*



*Prof. Dr. Osmindo Rodrigues Pires Júnior*  
*Membro Titular Interno Vinculado ao Programa*  
*UnB*



*Prof. Dr. José Garrofe Dórea*  
*Membro Titular Interno não Vinculado ao Programa*  
*UnB*



*Prof. Dr. Eduardo Cyrino de Oliveira-Filho*  
*Membro Titular Externo não Vinculado ao Programa*  
*EMBRAPA*

*Prof. Dra. Maria de Nazaré Klautau Guimarães*  
*Membro Suplente*  
*Interno Vinculado ao Programa*  
*UnB*

Brasília, 29 de junho de 2007.

Dedico este trabalho ao bebê que vai chegar. Que ele seja muito abençoado e feliz.

*“Da multidão de trabalhos são feitos os sonhos...” Eclesiastes 5:3*

## **Agradecimentos**

Este trabalho é fruto da participação, direta ou indireta, de diversas pessoas e instituições, a quem eu devo meu muito obrigada.

A Deus fonte de toda a vida, verdadeira sabedoria e doador de todas as oportunidades.

Ao meu querido marido, Thompson, sempre presente e disposto ajudar. Por seu carinho, paciência, estímulo, companheirismo e compreensão.

Aos meus pais, David e Eliete, pelos caminhos abertos que me possibilitaram chegar até aqui. Por seu constante amor e interesse.

À minha família em geral pelo apoio e prestatividade. A meus irmãos, minha sogra e cunhado pelo auxílio na confecção deste trabalho.

Aos amigos sempre dispostos a ajudar, seja com sua presença ou seu trabalho.

Ao Professor César Grisolia por me oferecer esta oportunidade de orientação, compartilhando comigo seu vasto conhecimento e experiência, além de uma convivência agradável e amigável.

A Maria Elisabeth, Carol e Gabi por sua ajuda inestimável na análise das lâminas e por sua simpatia.

À Agência Nacional do Petróleo pela oportunidade de cursar uma pós-graduação paralelamente ao desempenho de minhas funções como funcionária, além do suporte estrutural disponibilizado. Aos meus superiores por sua compreensão e apoio. Aos colegas pela colaboração e preciosas dicas. Não cito nomes para não incorrer na injustiça.

Ao funcionário da Caesb, Bruno Rezende, por partilhar de seu conhecimento sobre as instalações do sistema SAO nos postos revendedores, sendo sempre prestativo e atencioso.

Ao químico Romino Bornelas e a Antônio Terentin da Petroquímica união pela realização dos ensaios de caracterização físico-química do projeto piloto. Ao químico Romino Bornelas também pelas informações tão válidas que ele forneceu.

Ao Sr. Romeu Daroda da Isatec (Pesquisa Desenvolvimento e Análises Químicas Ltda.) pela prestatividade nas análises de BTEX e fenóis.

À Lwart pelo fornecimento de informações sobre a coleta de lubrificantes e de amostras de óleo usado e rerrefinado.

À química Margareth Carvalho, da Infineum, pelas análises quali-quantitativas dos óleos lubrificantes.

À Patrícia Bernardes, proprietária de um posto revendedor do DF, pelos excelentes conselhos e interesse no trabalho.

À rede Gasol pelas informações prestadas sobre os óleos lubrificantes mais comercializados por seus postos e sobre o procedimento de descarte do resíduo sólido de suas caixas.

Aos integrantes do Cenpes (Petrobrás) pelas instruções sobre os testes mais aplicáveis aos efluentes e sua regulamentação.

Enfim, a todos aqueles que demonstraram interesse e concederam seu apoio, meu agradecimento e carinho.

## RESUMO

Dentre os diferentes tipos de poluentes tipicamente atribuídos às atividades humanas, os produtos de petróleo são um dos mais relevantes em razão de seu potencial tóxico. Esta toxicidade é atribuída à presença de substâncias como benzeno e seus derivados, além de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

O envolvimento de postos revendedores de combustíveis com acidentes ambientais refere-se, geralmente, a vazamentos dos tanques de armazenagem subterrâneos. No entanto, as próprias atividades de abastecimento de veículos, transferência do combustível dos caminhões para os tanques subterrâneos e troca de óleo também podem constituir fontes de contaminantes.

A fim de evitar ou minimizar estes riscos, foram instituídas normas que determinam a instalação de sistemas de caixas separadoras de areia e óleo (SAO) para tratar os efluentes provenientes das áreas de bombas e áreas sujeitas a vazamento de derivados de petróleo ou de resíduos oleosos, além da coleta e rerrefino do óleo lubrificante usado gerado.

Os objetivos do presente trabalho foram conhecer a problemática dos postos revendedores de combustíveis do Distrito Federal no que tange à geração e eliminação de substâncias potencialmente nocivas ao ser humano e ao meio ambiente, além da toxicidade e genotoxicidade dos seus efluentes e subprodutos como o óleo queimado.

Para tanto, se fez necessário levantar o perfil estrutural e comportamental dos postos revendedores quanto à ocorrência e o tipo de descartes gerados e proceder a avaliação físico-química e biológica do efluente aquoso recolhido do sistema SAO de postos selecionados e de óleos lubrificantes acabados, usados e rerrefinados automotivos.

A pesquisa em campo permitiu verificar que em 86% dos postos revendedores visitados à época foi identificado pelo menos um tipo de problema, estrutural ou operacional. Para os postos onde se procedeu a coleta de efluentes também foi possível estabelecer uma relação entre a toxicidade medida e as características quali-quantitativas e o tipo de problema detectado.

A análise da genotoxicidade do efluente aquoso recolhido do sistema SAO se fez através da pesquisa de indução de aberrações cromossômicas em células do meristema apical da raiz de cebola (*Allium cepa*) e da pesquisa de micronúcleos em eritrócitos de sangue periférico de peixe (*Oreochromis niloticus*). Os resultados se revelaram

negativos, uma vez que não demonstraram ser significativos em relação aos controles. No entanto, os efluentes foram considerados citotóxicos ao se investigarem os índices mitóticos em células do meristema apical da raiz de cebola e de anormalidades nucleares em eritrócitos de sangue periférico de peixe.

Da mesma forma, óleos lubrificantes acabados, usados e rerrefinados demonstraram ser citotóxicos através da investigação da proporção de eritrócitos policromáticos e normocromáticos, porém com baixo risco genotóxico, como constatado na pesquisa de micronúcleos em amostras de sangue de camundongos expostos dermicamente. No caso dos lubrificantes, o efeito citotóxico, provavelmente, está associado à presença de hidrocarbonetos aromáticos, cuja proporção aumenta com o uso do óleo no motor, como indica a comparação de espectros de infravermelho dos óleos acabado, usado e rerrefinado.

Também se procedeu a comparação das características físico-químicas do material recolhido a partir das caixas integrantes do sistema SAO, a fim de verificar sua eficácia na diminuição do potencial tóxico dos efluentes gerados. Os resultados demonstraram redução média de 42,0% nos elementos avaliados na análise físico-química, incluídos entre eles os compostos BTEX.

Tal aspecto, juntamente com os resultados dos ensaios biológicos e físico-químicos, evidenciou a importância que desempenha o sistema SAO nos postos revendedores de combustíveis, desde que corretamente instalado e operado, para a geração de um efluente menos poluente e tóxico. Não menos importante é a constatação de que sua eficiência é limitada e o sistema não é capaz de eliminar por completo os elementos possivelmente tóxicos. De fato, todas as amostras analisadas, independentemente do estado de manutenção do sistema SAO, apresentaram algum nível de toxicidade às plantas e/ou aos peixes.

Diante disso, fica patente a obrigatoriedade de conscientização dos responsáveis pelos postos revendedores para a necessidade de instalação e manutenção corretas do sistema SAO além da destinação apropriada do óleo lubrificante usado. A importância dessas medidas é ressaltada ao considerarem-se os impactos ecológicos, a correlação com a defesa da saúde pública e o modo de geração de poluentes na sociedade tecnológica e sua grandeza em termos quantitativos.

**Palavras-chave:** toxicidade, genotoxicidade, combustíveis, lubrificantes, sistema SAO, postos revendedores de combustíveis.

## ABSTRACT

Among different types of pollutants typically attributed to human activities, the petroleum products are most relevant because of its toxic potential. This toxicity is attributed to substances like benzene and its derivatives and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

Gas stations involvement with environment accidents is generally related to underground storage tanks leaking. However, the usual activities, like supplying of vehicles, fuel transference from trucks to underground tanks and oil changes, also can constitute pollutant sources.

In order to prevent or minimize these risks, norms had been established that determine installation of systems with boxes capable to promote separation of sand and oil (SAO) to treat effluent proceeding from pump areas and other areas where petroleum derivatives or oily residues release can occur, besides lubricant oil collection and recycling.

The present work aims were to identify Distrito Federal gas stations problematic in respect to the generation and release of potential harmful substances to the human being and the environment, together with citotoxicity and genotoxicity evaluation of its effluents and sub products, just like used lubricant oil.

In that way, it is necessary to trace the structural and behaving profiles about salling establishments, occurrences and types of generated discarding and to proceed the biological, physics and chemistry evaluations of watery effluent from SAO system of selected gas stations and commercial, used and rerrefined lubricant oils.

The research in field allowed verify that in 86% of visited gas stations at least one type of problem, structural or operational, was identified. For those gas stations where effluents were collected also was possible to establish a relationship between measured toxicity and quality-quantitative characteristics and the type of detected problem.

The genotoxicity analysis of collected watery effluent from SAO system was made through the research of chromosomic aberrations induction in meristematic cells of onion roots (*Allium cepa*) and micronuclei in erythrocytes of peripheral fish blood (*Oreochromis niloticus*). The results were negatives, once that did not demonstrated to be significant in relation to controls. However, effluents had been considered cytotoxic

when were investigated mitotic rates in meristematic cells of onions root and nuclear abnormalities in erythrocytes of peripheral fish blood.

In the same way, commercial, used and rerrefined lubricant oils had demonstrated to be cytotoxic through investigation of policromatic and normocromatic erythrocytes ratio, however with low genotoxic risk as observed in micronuclei research of dermical exposed mice blood. In lubricants case, cytotoxic effect is probably associated with the presence of aromatic hydrocarbons, whose ratio increases with oil use in engines, as comparison of infra-red ray specters of commercial, used and rerrefined oil indicates.

Physical and chemical characteristics of collected material from SAO system boxes were also compared in order to verify its effectiveness in reducing toxic potential of generated effluents. Was possible to verify an average reduction of 42,0% in the elements evaluated at physical and chemical assays, included BTEX compounds.

Such an aspect, together with biological and physical-chemical assays, put to evidence the SAO system importance to produce a less pollutant and toxic effluent, since correctly installed and operated. Not less important is to notice that system efficiency is limited and it is not capable of eliminate all the possible toxic elements. In fact, all analyzed samples, independently of maintenance state of SAO system, had presented some level of toxicity to plants and/or fishes.

Because of this, it is evident the importance of aware gas stations responsables about the need of correct installation and maintenance of SAO system, besides giving appropriate destination to used lubricant oil. The significance of these measurements is clear if ecological impacts are considered, correlation with public health defense and the amount of pollutants generated by technological society.

**Key words:** toxicity, genotoxicity, fuels, lubricants, SAO system, gas stations.

## ÍNDICE GERAL

Introdução.....	1
1. Processos e mecanismos de avaliação toxicológica.....	1
2. O petróleo, seus derivados e subprodutos .....	3
2.1. Composição.....	3
• Gasolina.....	7
• Óleo diesel .....	8
• Óleo lubrificante .....	9
2.2. Aspectos toxicológicos .....	13
Os componentes tóxicos do petróleo, seus derivados e subprodutos .....	13
Toxicologia geral do óleo cru, derivados e subprodutos.....	19
3. Os postos revendedores e a contaminação ambiental .....	30
Justificativa.....	35
Objetivos .....	37
Material e métodos.....	38
1. Banco de dados .....	38
2. Análises aplicáveis aos efluentes eliminados pelos postos.....	40
A) Amostragem.....	40
B) Caracterização físico-química .....	41
C) Ensaio biológicos .....	42
2. Comparação entre caixas integrantes do sistema SAO .....	46
3. Análise físico-química do material sólido recolhido a partir da caixa de areia .....	47
4. Análises aplicáveis a lubrificantes .....	48
A) Preparo das amostras .....	48
B) Caracterização físico-química .....	49
C) Ensaio biológico.....	50
Resultados .....	52
1. Banco de dados .....	52
2. Análises aplicáveis aos efluentes eliminados pelos postos.....	68
3. Comparação entre caixas integrantes do SAO.....	73
4. Análise físico-química do material sólido recolhido a partir da caixa de areia .....	74
5. Análises aplicáveis a lubrificantes .....	76
Discussão.....	79
Conclusões .....	96
Referências Bibliográficas .....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Categorias estruturais de hidrocarbonetos. ....	4
Figura 2 – Estruturas químicas de alguns compostos representantes de categorias estruturais de hidrocarbonetos. ....	6
Figura 3 – Representação esquemática simplificada do metabolismo de benzeno. ....	14
Figura 4 – Representação esquemática simplificada do metabolismo de benzo(a)pireno em humanos. ....	18
Figura 5 – Esquema padrão de um Sistema Separador Areia e Óleo (SAO). ....	32
Figura 6 – Sistema-teste com cebolas ( <i>Allium cepa</i> ). ....	43
Figura 7 – Modelos de células de meristema apical de cebola analisadas na pesquisa de aberrações cromossômicas em anáfase, evidenciando dispersão de cromossomos e formação de ponte; e em telófase, evidenciando dispersão de cromossomo. ....	44
Figura 8 – Foto de exemplar de tilápia ( <i>Oreochromis niloticus</i> ) evidenciando seu tamanho ....	45
Figura 9 – Eritrócitos de peixes evidenciando anormalidades nucleares dos tipos lobulada, riniforme e chanfrada, além da formação de micronúcleo. ....	46
Figura 10 – Tipos e porcentagem de óleos lubrificantes adicionados à mistura correspondente à amostra de óleo lubrificante acabado. ....	49
Figura 11 – Tratamentos dérmicos com óleos rerrefinado e acabado aplicados em camundongos após raspagem do dorso. ....	50
Figura 12 – Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis por cidade do Distrito Federal. ....	52
Figura 13 – Fotos de caixas de areia exemplificando problemas referentes à cobertura inadequada, arquitetura e dimensão inadequadas e ao acúmulo de resíduo sólido. ....	53
Figura 14 – Fotos de caixas de inspeção exemplificando problemas referentes ao excesso de resíduos sólidos e óleo. ....	53
Figura 15 – Fotos de caixas separadoras exemplificando problemas referentes ao posicionamento inadequado da saída do óleo, arquitetura inadequada do tubo condutor para caixa de inspeção/esgoto, saída do óleo encoberta por efluente e acúmulo de resíduo sólido e efluente. ....	54
Figura 16 – Fotos de caixas coletoras de óleo exemplificando problemas referentes à falta de registro e ao acúmulo de efluente. ....	55
Figura 17 – Distribuição percentual dos tipos de problemas identificados nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	56
Figura 18 – Tipos e percentual de problemas estruturais identificados nos sistemas SAO instalados nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	57

Figura 19 – Tipos e percentual de problemas operacionais identificados nos sistemas SAO instalados nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	57
Figura 20 – Distribuição percentual das configurações de SAOs observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	58
Figura 21 – Distribuição percentual das configurações da caixa de areia observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	59
Figura 22 – Distribuição percentual das configurações de caixa separadora observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	59
Figura 23 – Distribuição percentual das configurações da caixa coletora de óleo observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	60
Figura 24 – Distribuição percentual das configurações da cobertura das canaletas observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	61
Figura 25 – Distribuição percentual da destinação do efluente após separação observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	62
Figura 26 – Distribuição percentual da destinação do efluente acumulado em SAO sem saída observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	63
Figura 27 – Distribuição percentual da destinação do material sólido retirado da caixa de areia observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	63
Figura 28 – Distribuição percentual da frequência de limpeza das caixas observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	64
Figura 29 – Percentual da frequência de limpeza das caixas observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados que obedecem à recomendação da Caesb de limpeza a cada 15 dias. ....	64
Figura 30 – Distribuição percentual da ocorrência de compartilhamento de SAO entre pista de abastecimento e box de lavagem nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. ....	65
Figura 31 – Espectros superpostos de infravermelho dos óleos lubrificantes acabado, usado e rerrefinado. ....	77
Figura 32 – Fotomicrografia de células sanguíneas de camundongo evidenciando a proporção de EPC/ENC em esfregaço de sangue periférico a identificação de um EPC micronucleado. ....	78

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais derivados de petróleo e seus usos. ....	7
Tabela 2 – Resumo de estudos de toxicologia conduzidos com diesel combustível. ....	21
Tabela 3 – Efeitos da exposição dérmica a gasolina em seres humanos e animais. ....	22
Tabela 4 – Efeitos da exposição aérea (inalatória) a gasolina em seres humanos e animais. ....	23
Tabela 5 – Efeitos da exposição oral a gasolina em seres humanos e animais. ....	24
Tabela 6 – Avaliação da IARC do risco carcinogênico para os óleos minerais. ....	26
Tabela 7 – Efeitos da exposição a óleos lubrificantes por diferentes vias e períodos. ....	28
Tabela 8 – Perfil estendido dos postos selecionados para coleta de efluentes. ....	66
Tabela 9 – Ensaio físico-químico para os efluentes das caixas que antecedem o descarte nos oito postos objetos de coleta. ....	68
Tabela 10 – Ensaio de aberrações em cromossomos em anáfase-telófase de células de <i>Allium cepa</i> realizado em oito amostras de efluentes de postos revendedores de postos revendedores de combustíveis em diferentes concentrações. ....	71
Tabela 11 – Ensaio de micronúcleos em eritrócitos de peixes para efluentes de oito postos revendedores combustíveis em diferentes diluições. ....	72
Tabela 12 – Análise físico-química dos efluentes das caixas de areia, separadora e inspeção do posto 3S. ....	73
Tabela 13 – Avaliação da presença de óleos e graxas no resíduo de caixas de areia de seis postos revendedores de combustíveis. ....	74
Tabela 14 – Análise de metais no resíduo de caixas de areia de seis postos de combustíveis. ....	75
Tabela 15 – Análise físico-química de óleos lubrificantes acabado, usado e rerrefinado. ....	76
Tabela 16 – Ensaio de micronúcleos em eritrócitos de camundongos para os óleos lubrificantes acabado, rerrefinado e usado. ....	77

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - American Society for Testing and Materials

BTEX - Benzeno + Tolueno + Etil-benzeno + Xilenos

CAESB - Companhia de Saneamento do Distrito Federal

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONCAWE - The Oil Companies' European Organisation for Environmental and Health Protection

CPT - Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas

DBO - Demanda Biológica de Oxigênio

DL - Dose Letal

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ECG - Eletrocardiograma

ENC - Eritrócitos Normocromáticos

EPC - Eritrócitos Policromáticos

IARC - International Agency for Research on Cancer

IM - Índice Mitótico

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MN - Micronúcleo

MNEPC - Micronúcleos em Eritrócitos Policromáticos

NBR - Norma Brasileira

PCAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

SAO - Separador Areia e Óleo

SEMARH - Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos

TBN - Número Básico Total

# INTRODUÇÃO

## 1. PROCESSOS E MECANISMOS DE AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com o organismo, onde as características físico-químicas das substâncias e as biológicas do organismo determinam a natureza bioquímica do efeito nocivo (Moraes *et al.*, 1991).

A finalidade primeira da toxicologia é promover condições seguras de convívio com os agentes tóxicos e os organismos vivos. Segurança significa a probabilidade de uma substância não produzir dano sob determinadas condições de exposição e o conceito recíproco de risco corresponde à probabilidade de uma substância produzir dano sob determinadas condições de exposição (Moraes *et al.*, 1991).

Desta forma, o objetivo primordial da toxicologia é gerenciar o risco, o que constitui condição indispensável para o estabelecimento de medidas de segurança na utilização de compostos químicos que asseguram a proteção do meio ambiente e da saúde humana (Azevedo & Chasin, 2004).

Neste sentido, testes toxicológicos desempenham um importante papel na detecção de contaminantes e produtos potencialmente nocivos assim como na estimativa de seus efeitos ao meio ambiente (Paixão *et al.*, 2007). Tanto é verdade que, atualmente, muitos são os recursos biológicos disponíveis para a avaliação da qualidade ambiental, entre eles os mais utilizados são os bioensaios (Terra *et al.*, 2001).

Os bioensaios podem ser desenvolvidos em vários níveis, entre eles o celular (quando avalia o dano causado às próprias células e aos cromossomos e incluem testes citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos) ou no organismo como um todo (quando as alterações ocorridas são percebidas nas respostas que o indivíduo apresenta, como alteração comportamental, depleção na fecundidade e na fertilidade). A avaliação ao nível celular é possível em ensaios *in vitro* através da exposição de células retiradas do organismo ou *in vivo* através da exposição do organismo ao tóxico com posterior retirada de células para avaliação do dano provocado (Terra *et al.*, 2001).

Entre os sistemas de testes citogenéticos, o ensaio de mutagenicidade utilizando *Salmonella* (teste de AMES) foi e tem sido usado extensivamente para avaliar a genotoxicidade de amostras aquáticas de diferentes origens. Este método bem

conhecido utiliza um organismo procarioto e permite a detecção de diferentes tipos de mutações pontuais nos genes (Çavas e Ergene-Gözükara, 2005). Entretanto, para detectar uma escala mais larga de danos genéticos é necessária a aplicação destes tipos de análise em organismos eucariotos (Souza & Fontanetti, 2006).

Neste sentido, a avaliação de micronúcleos tem sido comumente empregada para avaliar aberrações cromossômicas estruturais e numéricas induzidas por agentes clastogênicos e aneugênicos (Çavas e Ergene-Gözükara, 2005). Estes agentes - químicos, físicos ou biológicos - interagem com estruturas não genômicas, como fusos mitóticos e cinetocoro, promovendo distúrbios na maquinaria e, conseqüentemente, falhas na segregação cromossomal. Podem também afetar o DNA diretamente gerando quebras cromossomais que podem ser visualizadas e quantificadas pelos testes de micronúcleos (Souza & Fontanetti, 2006).

Os micronúcleos são, assim, massas citoplasmáticas de cromatina com a aparência de núcleos pequenos que se originam de fragmentos de cromossomos ou de cromossomos inteiros que não acompanharam a migração dos demais cromossomos no estágio de anáfase da divisão celular. Sua presença nas células constitui um reflexo de aberrações estruturais e/ou numéricas que ocorrem durante a mitose (Çavas e Ergene-Gözükara, 2005).

Ademais, durante as análises de micronúcleos, alguns autores puderam observar a ocorrência de outras anormalidades nucleares que poderiam ser consideradas juntamente com a análise convencional. Estas anormalidades estão relacionadas a falhas na divisão celular, processos de morte celular e a genotoxicidade e/ou mutagenicidade (Souza & Fontanetti, 2006).

As alterações morfológicas no envelope nuclear são descritas por Carrasco e colaboradores (1990) como vacúolos (núcleo que apresenta uma evaginação relativamente pequena do envelope, que parece conter eucromatina), lóbulos (núcleo que apresenta evaginação mais larga que o núcleo vacuolizado) e entalhes (núcleo que apresenta um entalhe contendo material nuclear). Estas alterações têm sido registradas em eritrócitos de peixes como conseqüência de exposição a componentes químicos e ambientais com ação genotóxica, mutagênica ou carcinogênica, apesar dos mecanismos responsáveis por tais anormalidades ainda não terem sido esclarecidos (Souza & Fontanetti, 2006).

De acordo com Shimizu e colaboradores (2000), a formação de anormalidades pode representar uma forma de eliminar qualquer material genético amplificado de

núcleos celulares. Eventualmente, um micronúcleo pode até mesmo ser eliminado por uma célula, dando origem a um micrócito. Provavelmente, a formação de micrócitos poderia ser uma estratégia de manter a integridade da célula pela eliminação de material genético em excesso. O modo preciso de como o micronúcleo é eliminado pela célula permanece não esclarecido (Souza & Fontanetti, 2006).

Retomando os aspectos relacionados à aplicação destes tipos fenômenos celulares em ensaios biológicos, particularmente no que tange aos testes genotóxicos, o impacto dos efluentes industriais no ecossistema aquático constitui um problema crescente e estes testes têm demonstrado desempenhar um importante papel no monitoramento e controle da qualidade ambiental (Çavas & Eregene-Gözükara, 2005). O crescente interesse no efeito genotóxico ocasionado por poluentes ambientais tem levado ao desenvolvimento de diversos tipos de testes para detectar e identificar compostos tóxicos no ar, na água e no solo (Grisolia & Cordeiro, 2000).

Djomo e colaboradores (1995) confirmam a utilidade do teste de micronúcleo, em virtude de sua sensibilidade, constituindo uma ferramenta interessante na detecção da maioria dos mutágenos, particularmente, dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PCAs) que são conhecidos por ser a maior classe de contaminantes orgânicos encontrados no ambiente aquático. De fato, dentre os diferentes tipos de poluentes, produtos de petróleo são um dos mais relevantes para ecotoxicologia aquática o que se justifica pelo fato de que a exposição ao óleo cru e derivados pode induzir uma variedade de sintomas tóxicos (Simonato *et al.*, 2007).

Por esse motivo, além da área de energia nuclear, o setor de petróleo foi o que mais avançou em relação ao desenvolvimento de estudos de avaliação de risco ambiental em nível internacional (Azevedo & Chasin, 2004).

## **2. O PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS**

### **2.1. COMPOSIÇÃO**

Os petróleos e seus derivados são constituídos, essencialmente, por uma mistura de milhares de compostos orgânicos do grupo dos hidrocarbonetos, isto é, de compostos formados exclusivamente pelos elementos carbono e hidrogênio combinados quimicamente nas mais variadas porcentagens (Perrone, 1965).

De modo geral os hidrocarbonetos são divididos em duas famílias, alifáticos e aromáticos (Figura 1) (Potter & Simmons, 1998) e a proporção de cada categoria de hidrocarboneto depende do tipo de derivado de petróleo (Watts *et al.*, 2000).

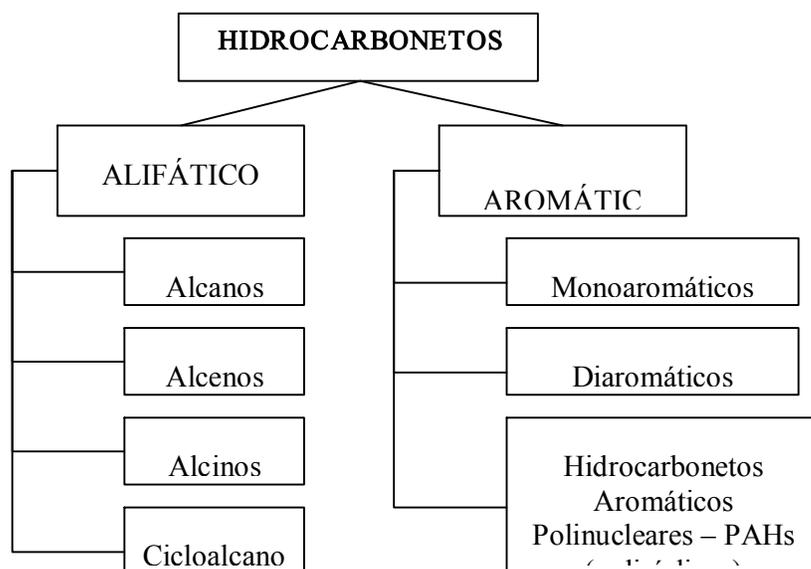


Figura 1 – Categorias estruturais de hidrocarbonetos (Fonte: adaptado de Potter & Simmons, 1998).

Os hidrocarbonetos aromáticos se diferenciam dos alifáticos por apresentarem um ou mais anéis benzênicos como componentes estruturais, sendo classificados como monoaromáticos, diaromáticos e policíclicos aromáticos (PCAs ou PAHs, do inglês Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) (Potter & Simmons, 1998). Representando os compostos monoaromáticos citam-se o benzeno e seus derivados simples, nos quais um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por grupos metila ou etila. Como exemplos têm-se o tolueno (com um grupo metila) e os xilenos (três isômeros contendo dois grupo metila). Em conjunto, os compostos da gasolina benzeno + tolueno + xileno, além do etil-benzeno são chamados de BTEX (Watts *et al.*, 2000). Os diaromáticos são compostos por dois anéis benzênicos e entre eles inclui-se o naftaleno. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são formados pela fusão de mais de dois anéis de benzeno e incluem, por exemplo, os compostos antraceno, pireno e fenantreno, sendo que os PCAs alquil-substituídos predominam no petróleo (Potter & Simmons, 1998). De fato, o petróleo contém centenas de compostos do tipo PCAs (Yamada *et al.*, 2003) (Figura 2).

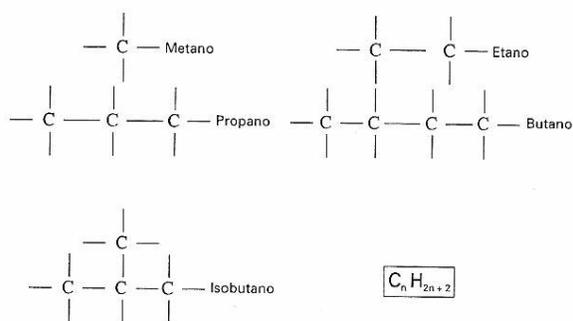
Quanto às suas propriedades físico-químicas, os compostos aromáticos possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em meio aquoso ser da ordem de três a cinco vezes maior que dos compostos alifáticos. A mobilidade em sistemas água-solo também é maior, o que implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água (Watts *et al.*, 2000). Em termos práticos, em caso de derrame de combustível, a fração aromática tem grandes chances de alcançar o lençol freático. Além disso, a prática brasileira de proceder, atualmente, a adição de 23% álcool etílico à gasolina (MAPA nº 278, de 13 de novembro de 2006) pode favorecer a solubilização e migração de BTEX dada sua miscibilidade em água (Tiburtius *et al.*, 2004).

Os hidrocarbonetos alifáticos, por sua vez, compreendem o grupo dos alcanos (ou parafínicos), alcenos (ou olefinicos) e alcinos (ou acetilênicos), identificados por apresentar entre átomos de carbono ligações do tipo simples, dupla ou tripla, respectivamente. Os alcinos, no entanto, não são comumente encontrados no petróleo. Os alcanos também apresentam estrutura cíclica, sendo denominados de cicloalcanos (ou naftênicos) (Potter & Simmons, 1998) (Figura 2).

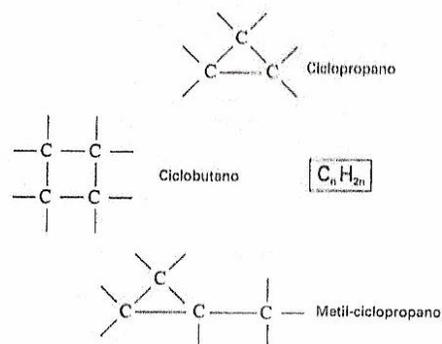
Além dos hidrocarbonetos, o petróleo contém certa quantidade de compostos de enxofre: sulfeto de hidrogênio, ácido sulfídrico e compostos orgânicos de enxofre. Essas substâncias são, em sua grande maioria, removidas antes que o petróleo seja vendido para uso. Pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo oxigênio ou nitrogênio também estão presentes no óleo cru (Baird, 2002).

Da mesma forma se associam usualmente aos petróleos certas quantidades de água, com as quais formam emulsões. Estas, via de regra salinas, contêm dissolvidos sais de sódio, magnésio e cálcio, principalmente, e, eventualmente, alguns traços de compostos de ferro, níquel, vanádio, titânio, alumínio, ouro, prata, etc. (Perrone, 1965).

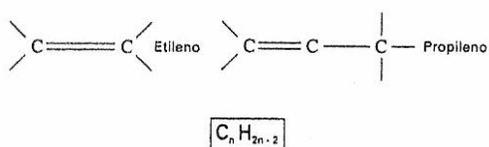
a) Os compostos da série parafínica (alcanos)



b) Série naftênica (cicloparafinas)



c) Olefinas



d) Aromáticos

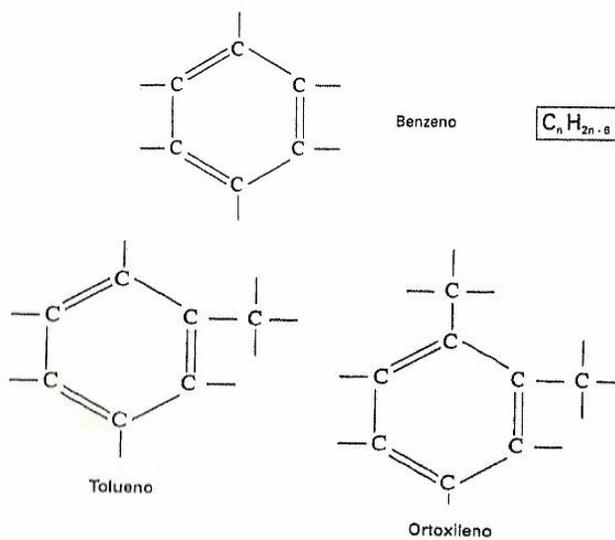


Figura 2 – Estruturas químicas de alguns compostos representantes de categorias estruturais de hidrocarbonetos (Fonte: Carreiro & Moura, 1998).

O processo de refino petróleo dá origem a dezenas de derivados de uso diversificado, que podem ser energéticos (combustíveis em geral) e não energéticos (Tabela 1), sendo que a maior parte do volume de derivados de petróleo se destina ao uso energético (Gazeta Mercantil, 1999).

Tabela 1 – Principais derivados de petróleo e seus usos.

	<b>Derivados</b>	<b>Principal uso</b>
Combustíveis	Gasolina	Combustível automotivo
	Óleo Diesel	Combustível automotivo
	Óleo combustível	Industrial, naval, geração de eletricidade
	Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Cocção
	Querosene de aviação	Combustível aeronáutico
	Querosene iluminante	Iluminação
Insumos petroquímicos	Parafina	Velas, indústria alimentícia
	Nafta	Matéria-prima da indústria petroquímica
	Propeno	Matéria-prima de polipropileno (usado na fabricação de plásticos) e acrilatos (usado em tintas)
Outros	Óleos lubrificantes	Lubrificação de máquinas e motores
	Asfalto	Pavimentação

Fonte: Gazeta Mercantil, Análise Setorial: a indústria do petróleo, 1999.

Em função do objeto do presente trabalho ser a avaliação da geração e eliminação de substâncias potencialmente nocivas por postos de revenda de combustíveis, os derivados enfocados serão a gasolina e o óleo diesel, como combustíveis, além dos óleos lubrificantes, uma vez que são estes os derivados comumente comercializados naqueles estabelecimentos.

- **GASOLINA**

A composição da gasolina varia amplamente, dependendo do tipo de óleo cru usado, o processo de refino aplicado e especificações do produto. De forma geral contém elevadas concentrações de aromáticos (20-50%) (como benzeno: 0,5-2,5%) e

alcanos ramificados (25-40%); baixas concentrações de n-alcanos (4-8%), alcenos (2-5%), cicloalcanos (3-7%) e naftalenos; além de concentrações muito reduzidas de PCAs (Potter & Simmons, 1998; Harper & Liccione, 1995). Primariamente, as cadeias de hidrocarbonetos que compõem a gasolina têm tamanhos que variam de C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> e sua faixa de ebulição está compreendida entre 23° a 204° C (Riser-Roberts, 1992).

Para a gasolina brasileira, é o Regulamento Técnico ANP n° 5/2001, constante na Portaria ANP n° 309, de 28/12/2001, que estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional. Dentre as especificações, citam-se os limites máximos de 45,0 e 30,0% para hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos, respectivamente, tanto para gasolina comum quanto para premium, e de 1,0 e 1,5% para benzeno, especificamente, para gasolina comum e premium, respectivamente.

Ademais, aditivos e misturas de solventes são acrescentados ao complexo de hidrocarbonetos para implementar o desempenho e estabilidade da gasolina. Ao final do processo de produção, a gasolina contém mais de 150 de compostos, apesar de que em algumas partidas tenham sido identificados cerca de 1000 compostos (Harper & Liccione, 1995).

- **ÓLEO DIESEL**

O óleo diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos de cadeias simples não ramificadas (n-alcanos), contendo também, mas em baixas concentrações, alcanos ramificados, cicloalcanos, monoaromáticos, naftalenos e PCAs, além de aditivos. A concentração de BTEX, particularmente, é muito reduzida (Potter & Simmons, 1998). As diferenças mais importantes entre a gasolina e o diesel são o tamanho das cadeias, o peso molecular e a pressão de vapor, além da já citada menor quantidade de hidrocarbonetos aromáticos (Ferreira & Zuquette, 1998). Quanto ao tamanho das cadeias, especificamente, estas estão compreendidas na faixa de C<sub>10</sub>-C<sub>19</sub>.

Em razão do teor de enxofre das frações de petróleo aumentar com o ponto de ebulição do derivado de petróleo, o diesel combustível contém maior concentração deste elemento bem como a maior parte dos metais vanádio e níquel, usualmente em níveis de várias partes por milhão (Baird, 2002).

- **ÓLEO LUBRIFICANTE**

Os lubrificantes são substâncias cuja função é reduzir o atrito entre superfícies em movimento. Também podem servir a propósitos secundários, sendo os mais comuns a remoção e transferência de calor, remoção de resíduos e contaminantes, proteção das superfícies contra corrosão e oxidação e como meio dielétrico (Eyres *et al.*, 1983).

Os óleos lubrificantes são manufacturados em várias formulações e a maioria das composições geralmente consiste em duas frações: fluído base e aditivos químicos (Jirasripongpun, 2002). A principal fração no lubrificante corresponde ao fluído base e, apesar de óleos saturados e gorduras terem sido usados primariamente como tal, na maioria dos produtos atuais são utilizados óleos minerais (Eyres *et al.*, 1983). De fato, a proporção dos óleos minerais nos lubrificantes é, normalmente, maior que 80%, no caso de óleos automotivos e marítimos (Runge & Duarte, 1989).

Óleos básicos minerais são preparados a partir de petróleo cru e são constituídos de uma mistura complexa de hidrocarbonetos: parafinas lineares e ramificadas, alcanos cíclicos e hidrocarbonetos aromáticos (Smith *et al.*, 1983; Jirasripongpun, 2002). As proporções das diferentes espécies são responsáveis pelas características diferentes dos óleos básicos (Eyres *et al.*, 1983).

Os aditivos químicos, por sua vez, correspondem a 5-20% peso/volume dos lubrificantes acabados e são adicionados por razões específicas (Jirasripongpun, 2002). Modificam as características físicas e/ou químicas dos óleos e seu uso tem se tornado cada vez mais comum, uma vez que as condições de operação têm se tornado cada vez mais severas e têm se revelado difícil, ou tecnicamente impossível, encontrar óleos minerais que atendem as exigências requeridas em seu estado bruto (Eyres *et al.*, 1983).

Pela mesma razão foram desenvolvidos os ditos produtos sintéticos, isto é, obtidos por síntese química. Os principais óleos sintéticos em uso atualmente podem ser enquadrados em cinco grupos: ésteres de ácidos dibásicos, de organosfosfatos e de silicatos, silicones e compostos de ésteres de poliglicol (Carreteiro & Moura, 1988).

Óleos acabados podem conter também alguns compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio e traços de metais, e a sua composição final depende, além do óleo cru original, do processo usado durante o refino. Com técnicas mais simples de refino a composição do óleo acabado reflete àquela do óleo cru, mas se o refino for severo, variações devidas ao óleo cru são menos aparentes (Smith *et al.*, 1983).

## Óleo lubrificante usado

O óleo lubrificante por si só não se desgasta, senão em pequena parcela (Carreteiro, 1976). Apesar dos fabricantes de aditivos e dos produtores de óleo lubrificante acabado se empenharem no desenvolvimento de tecnologias que prolonguem a vida útil do óleo, calcula-se que apenas 60% do óleo lubrificante automotivo sejam consumidos durante o uso (Sindirrefino, 2004, *apud*, Petricorena, 2005). O excedente não consumido corresponde ao que é denominado de óleo usado.

Óleo usado pode ser definido como aquele que adsorve contaminantes durante ou após o seu uso (Pollution Prevention Fact Sheet nº 11, 1996). Especificamente no que concerne aos óleos de motor, as impurezas se referem a metais originários do desgaste das peças constituintes do maquinário, água formada durante a combustão, certa quantidade de combustível não queimado (gasolina ou diesel) que também se dissolvem no óleo, hidrocarbonetos leves derivados da quebra do óleo e hidrocarbonetos mais pesados, incluindo os PCAs, originários de polimerização ou da combustão incompleta do combustível (Pedenaud *et al.*, 1996). A contaminação também pode ser originada pela mistura com outros resíduos fluídos ou líquidos durante o descarte (Pollution Prevention Fact Sheet nº 11, 1996) e pelo crescimento de bactérias, leveduras ou fungos (Smith *et al.*, 1983).

A proporção em que as impurezas se acumulam em um sistema de lubrificação depende de muitos fatores, tais como, a natureza da operação, condições mecânicas do sistema, cargas e temperatura de funcionamento, controle adequado da refrigeração, qualidade e seleção adequada do óleo, taxa de circulação do óleo, capacidade do sistema e sistema de reciclagem. (Carreteiro & Moura, 1998).

Quanto às fontes geração do óleo usado, o Canadian Petroleum Products Institute (CPPI) estima que, juntamente com as grandes indústrias, os pequenos geradores urbanos (oficinas de troca e postos revendedores de combustíveis) sejam responsáveis por cerca de 80% de todo o óleo usado (400 milhões de litros por ano) (Pollution Prevention Fact Sheet nº 11, 1996).

### Poluição ambiental relacionada ao óleo lubrificante usado

O óleo usado vem representando um problema ao meio ambiente, quer pelo lançamento direto ou indireto nos cursos d'água, quer pela inadequada utilização como combustível ou, ainda, à inconveniente disposição no solo (Monteiro, 1985):

- Poluição das águas: nos cursos d'água, além dos aspectos dos organolépticos e os problemas relacionados à deposição de metais pesados (incluído nos aditivos), a poluição pelo óleo usado pode perturbar consideravelmente o fenômeno de autodepuração. Isso porque, sendo o óleo menos denso que a água, tem a capacidade de cobrir sua superfície com um filme que a isola da atmosfera, impedindo absorção de oxigênio pela massa líquida.

O prejuízo à autodepuração também pode ocorrer nas redes de esgoto, quando o óleo é lançado em grande quantidade, além de poder trazer problemas de obstrução das mesmas, principalmente os de alta viscosidade. Deve-se ressaltar que a autodepuração dos esgotos na rede, em grandes cidades, pode ser surpreendentemente grande.

O óleo é também indesejável nos sistemas de tratamento de esgotos tendo sido causador de entupimentos nos difusores porosos de sistemas de aeração. Ademais, apreciáveis quantidades de óleo acabam por fazer parte do lodo nos decantadores primários e secundários e digestores, sendo responsáveis pelo aumento de sua quantidade, por sua característica de não biodegradabilidade.

- Poluição do ar: a utilização do óleo lubrificante como combustível possivelmente representa um agravamento da poluição do ar, devido à combustão incompleta dos mesmos. Isso porque queimadores projetados e regulados para determinados tipos de óleos combustíveis não têm flexibilidade suficiente que permita o seu emprego na queima de óleos lubrificantes usados.
- Poluição do solo: a disposição de óleo mineral no solo pode gerar problemas de poluição do lençol subterrâneo de água que só se normalizam a custo de grandes investimentos ou após um período de tempo muito longo. Além do fator estético, o lançamento de óleos minerais no solo pode causar, entre outros, a diminuição da permeabilidade e da capacidade de troca de cátions, destruição da microflora do solo por deterioração de suas propriedades físicas e químicas e prejudicar, ou mesmo, impedir o desenvolvimento de vegetação.

### A reutilização do óleo lubrificante usado

Apesar do óleo lubrificante usado se constituir ainda um produto valioso, passível de reutilização, nem sempre é corretamente reaproveitado (Monteiro, 1985).

Na Europa, aproximadamente 5.300kt de lubrificante acabado foram vendidos em 1993, sendo que 47% deste montante é referente aos óleos de uso automotivo e dos quais 15% das vendas se deu em postos de combustíveis (Pedenaud *et al.*, 1996).

Do total de 5300Kt, aproximadamente metade foi consumida em uso e metade era potencialmente coletável após o uso. No entanto, das 2.600kt potencialmente coletáveis, sendo que 64% correspondem a lubrificantes veiculares, somente 1.500kt foram registrados como tendo sido efetivamente coletados. Isso significa que cerca de 1.100kt (aproximadamente 20% do volume original dos lubrificantes acabados) foi “perdida”, desapareceram nos circuitos não registrados e foram descartados através de meios que são contrários aos princípios de proteção ambiental (Pedenaud *et al.*, 1996).

O Brasil, em termos de coleta de óleo usado, está tão evoluído quanto os países europeus e Estados Unidos. Ao implementar o Princípio do Poluidor-Pagador, a nova legislação responsabiliza as empresas produtoras e importadoras de óleo lubrificante acabado pela coleta do óleo usado. O volume mínimo de coleta é estabelecido por percentual incidente sobre o volume total de óleo lubrificante comercializado e, atualmente, corresponde a 30% (Petricorena, 2005).

Ademais, a adoção de uma legislação mais flexível, que desvinculasse o coletor do rerrefinador, favoreceu a entrada de novos agentes coletores no mercado, contribuindo com a expansão da coleta para fora do eixo Sul-Sudeste, onde se localizam as unidades de rerrefino, tornando-a geograficamente mais uniforme (Petricorena, 2005).

De fato, verifica-se que a coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado aumentou em 337,5% nos últimos 26 anos (Petricorena, 2005). No entanto, Monteiro (1985) alerta que a quantidade relativa desperdiçada ainda é muito grande representando motivo de preocupação quer sob o aspecto ambiental, quer sob o aspecto econômico, uma vez que o óleo usado corresponde a uma fonte de matéria-prima de um recurso não renovável.

Petricorena (2005) explica que uma parcela da diferença entre o volume comercializado e o coletado para o ano de 2003, equivalente a 707.989m<sup>3</sup>, de fato, é desviada para aplicações diversas e outra é descartada, com autorização do órgão ambiental ou inadequadamente, causando danos ao meio ambiente.

Em termos técnicos, as operações de reciclagem de óleos residuais podem ser subdivididas em processos de recuperação e de rerrefino. Os processos de recuperação, primariamente, utilizam apenas as diferenças entre as propriedades físicas dos componentes para separá-los. Removem contaminantes insolúveis e podem incluir sedimentação, aquecimento, desidratação, filtração e centrifugação. O rerrefino, por sua vez, é capaz de remover todos os contaminantes, incluindo água, sólidos, produtos de oxidação e aditivos previamente incorporados ao óleo básico. Processos usuais de rerrefino, individualmente ou combinados, como destilação, extração por solventes, hidrotreamento ou ultrafiltração, dependendo da severidade do tratamento, podem produzir óleos de qualidade similar aos óleos básicos originais (Pedenaud *et al.*, 1996; Carreteiro & Moura, 1998).

## 2.2. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

### OS COMPONENTES TÓXICOS DO PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

O benzeno é um importante solvente industrial e também componente da gasolina, fumaça de cigarro e emissões automotivas. A exposição a este hidrocarboneto aromático está associada a hemotoxicidade, que pode levar à anemia aplástica, leucemia aguda e linfoma (Rinsky *et al.*, 1981). Em razão de suas características leucemogênicas, a International Agency for Research on Cancer (IARC) designou o benzeno como um carcinógeno incluindo-o no Grupo 1 de compostos ([www.iarc.fr](http://www.iarc.fr)).

Apesar da ausência de evidências convincentes em testes com animais, foi observada uma relação entre exposição ocupacional crônica e a ocorrência de leucemia, com um período de latência estimado em 6-14 anos (Sanders, 1986). Um estudo recente com trabalhadores de indústrias petroquímicas australianas demonstrou forte associação entre leucemia e exposição cumulativa modesta a benzeno (Glass *et al.*, 2005).

O benzeno é prontamente absorvido através das rotas de exposição, rapidamente distribuído pelo organismo e metabolizado em diversos órgãos, incluindo fígado e medula óssea, em uma variedade de compostos intermediários como benzeno epóxido, catecol, fenol, hidroquinona e benzoquinona (Figura 3). A toxicidade crônica do benzeno está exatamente relacionada à habilidade destes compostos de formarem adutos covalentes com diversas macromoléculas críticas como proteínas e ácido nucléico (Martinez-Velázquez *et al.*, 2006) e, assim, provocar alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea (Tiburtius *et al.*, 2004).

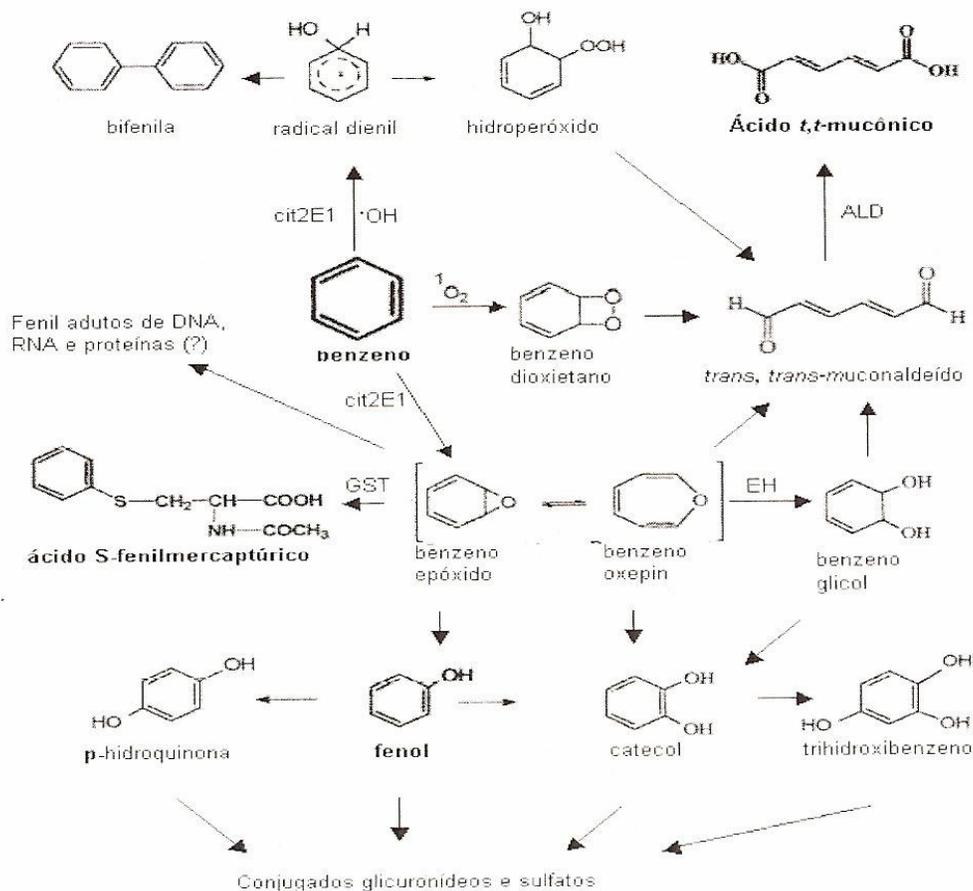


Figura 3 – Representação esquemática simplificada do metabolismo de benzeno.

Os derivados alquilados de benzeno, os chamados alquilbenzenos, como tolueno e xileno, também apresentam propriedades tóxicas. Sobre o tolueno, seu vapor é rapidamente absorvido pelos pulmões e sua forma líquida pelo trato gastrointestinal, afetando principalmente o sistema nervoso central e ocasionando confusão e problemas de coordenação motora. No entanto, formação de câncer por exposição crônica não tem sido documentada (Sanders, 1986).

Xileno, como tolueno, é acumulado no tecido adiposo devido ao seu caráter lipofílico. Quanto aos seus efeitos adversos, ocasiona ressecamento, eritema e bolhas dérmicas, bem como disfunções no sistema nervoso central, quando inalado, mas também não é tido como carcinogênio (Sanders, 1986). No entanto, estudiosos

sugerem a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Bono e colaboradores (2001) ainda advertem que a inalação de tolueno ou xileno pode induzir distúrbios no modo de falar, visão, audição, distúrbio renais e hepáticos, além de no controle muscular. Corseuil e Alvarez (1996) acrescentam que os compostos benzeno-tolueno-xileno são poderosos depressores do sistema nervoso central.

Fenol ou ácido carbólico é prontamente absorvido através da pele, trato gastrointestinal e pulmão. Toxicidade aguda por fenóis em animais experimentais está associada a reações cardiovasculares e neuromusculares seguida de depressão no centro vasomotor. Em humanos, não ficaram comprovados como compostos mutagênicos, teratogênicos ou carcinogênicos, mas foram capazes de promover tumores em camundongos. Quanto à toxicidade geral para humanos, os sintomas adversos incluem dificuldade de deglutição, sudorese, edema pulmonar, dano hepático, coma e morte, quando a exposição se dá em altas doses (Sanders, 1986).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos tornaram-se contaminantes ambientais amplamente distribuídos devido à sua ocorrência em derivados de petróleo, poluentes aéreos e resíduos de incêndios em florestas, sendo depositados por precipitação atmosférica nos corpos d'água (Reynaud, S. & Deschaux, 2006; Djomo *et al.*, 1995). Os PCAs estão sujeitos, ainda, à transferência da água, sedimentos ou fontes alimentares para peixes ou outro componente da biota marinha (Silva *et al.*, 2006). Em consequência desta ampla distribuição e de suas propriedades físico-químicas, o risco de contaminação por estas substâncias é significativo e a exposição humana se dá principalmente através da contaminação ambiental. Os PCAs podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, em decorrência de seu caráter lipofílico, e rapidamente distribuídos pelo organismo (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Usualmente, PCAs e seus produtos de oxidação são encontrados como uma mistura contendo dois ou mais destes compostos (Shemer & Linden, 2007) e os PCAs com mais de três anéis aromáticos podem ser carcinogênicos e mutagênicos (Silva *et al.*, 2006). De fato, tanto os PCAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem (Pereira Netto *et al.*, 2000). Como observado em linfócitos de pessoas expostas, ocasionam um decréscimo na eficiência de reparo celular, podendo aumentar o risco de câncer no futuro (Cebulska-Wasilewska *et al.*, 2005). Outros efeitos biológicos se referem à toxicidade aguda, mutagenicidade, teratogenicidade e alterações na atividade endócrina (Yamada *et al.*, 2003). Também

são tidos como imunotóxicos, podendo alterar tanto a imunidade específica como a não-específica em peixes e mamíferos e induzir apoptose em eritrócitos de peixes (Reynaud, S. & Deschaux, 2006).

De forma geral, o mecanismo de ação dos compostos PCAs se dá pela indução das proteínas do citocromo P450 1A, predominantemente encontrado no fígado, via ligação com um receptor intracelular (Ah-R). Após a ligação, o receptor com o PCA se transfere para o núcleo onde forma um dímero com o translocador nuclear de Ah-R (arnt). O heterodímero se liga a elementos de resposta a xenobióticos presentes nos genes alvos, dos quais o melhor caracterizado é o gene do citocromo P450 1A (Reynaud, S. & Deschaux, 2006).

Antraceno é um PCA geralmente derivado da pirólise de combustíveis encontrado em áreas urbanas (Djomo *et al.*, 1995), apesar de Smith e colaboradores (1991) terem encontrado este composto em elevadas concentrações em rios australianos (40 ng/L). Testes de carcinogenicidade em roedores e em salamandras resultaram em atividade negativa assim como o teste de mutagenicidade em *Drosophila* e *Salmonella*. Em salamandras, a aplicação do teste de micronúcleos também não evidenciou atividade genotóxica em concentrações de 2.5, 5 e 10ppm. Após tratamentos simultâneos de várias espécies com antraceno e raios UVA, verificou-se que este composto também não é genotóxico nestas condições. Em contraste, derivados de antraceno como dimetilbenzantraceno e benzantraceno, que não tem atividade genotóxica no escuro, se tornaram clastogênicos após irradiação com UVA (Djomo *et al.*, 1995).

O fenantreno é um PCA cujas propriedades físico-químicas, simetria cristalográfica, área molecular e molar e coeficiente de distribuição são muito similares àquelas do antraceno. Vários ensaios foram desenvolvidos para avaliar sua mutagenicidade e carcinogenicidade e os resultados destes testes, que envolveram insetos, bactérias, células de mamíferos, apresentaram resultados negativos. Fenantreno também não induziu síntese não programada de DNA ou micronúcleos em células da medula óssea. Em salamandras também não foi detectada ação genotóxica confirmando aqueles resultados. No entanto, o fenantreno demonstrou ser o mais tóxico dos PCAs testados (fenantreno > benzo[a]pireno > naftaleno > antraceno) sendo possível que seu efeito tóxico mascare sua atividade genotóxica. Talvez isso ocorra em decorrência da transformação de fenantreno produzindo a 9,10-fenantrenequinona que, como as quinonas, são muito citotóxicas (Djomo *et al.*, 1995).

Naftaleno, o mais simples dos PCAs, e seus derivados metil-substituídos são os PCAs mais freqüentemente encontrados em derivados de petróleo. Estima-se um percentual de 0,4% no diesel em geral, mas que pode chegar a 10% em algumas espécies de óleo diesel combustível, e acima de 1% na gasolina (Pacheco e Santos, 2001). Quanto às suas propriedades toxicológicas, a avaliação da mutagenicidade do naftaleno em tilápia revelou-se negativa. Um resultado similar foi obtido em testes com bactérias e *Chironomus tentans*. Entretanto, naftaleno foi capaz de induzir catarata em coelhos e dano bronquiolar em camundongos pela necrose do epitélio dos bronquíolos, maior sítio de atividade das enzimas monoxigenases citocromos P-450. A formação de micronúcleos se explicaria através do mesmo mecanismo, podendo ser atribuída à ação de metabólitos produzidos durante a transformação do naftaleno. Esta transformação depende da presença do citocromo P-450 sendo possível que esta enzima transforme naftaleno e produza naftoquinonas e produtos reativos destas (p.ex. radicais livres) que são responsáveis pelo dano no citocromo, levando ao aparecimento de micronúcleos (Djomo *et al.*, 1995).

Uma quantidade considerável de pesquisas tem se dedicado a ativação metabólica e o mecanismo de ação do benzo[a]pireno, um reconhecido PCA carcinógeno humano. Este pró-mutágeno tem também demonstrado ser um indutor de tumores em numerosas espécies, incluindo salamandras. Diante disso, benzo[a]pireno tem sido testado para genotoxicidade em diversos sistemas. Sua mutagenicidade já foi investigada em camundongos e, em condições de ativação metabólica, revelou atividade mutagênica. Resultados positivos também foram previamente obtidos em outro estudo com linhagens de *Salmonella*. Respostas mutagênicas também foram identificadas em algas verdes de água doce e bactérias expostas a benzo[a]pireno. Resultados positivos para atividade elástogênica também foram obtidos para células de cultura de mamíferos, inclusive para linfócitos humanos (Djomo *et al.*, 1995). Ademais, a exposição a benzo[a]pireno demonstrou um aumento na susceptibilidade a infecção bacteriana em peixes (Reynaud & Deschaux, 2006).

Como para naftaleno, o mecanismo de formação de micronúcleos pode ser explicado pela transformação do benzo[a]pireno pela conversão de certos metabólitos em outros altamente reativos por reação não enzimática (Figura 4). Um estudo com larvas de salamandras revelou que este animal foi capaz de metabolizar parcialmente o benzo[a]pireno em quantidades relativamente elevadas de quinonas, fenóis e dióis. Desta forma, assume-se que são os metabólitos de benzo[a]pireno e seus produtos de reação

secundária (p.ex. radicais livres oxigenados) os responsáveis pelo dano cromossomal que leva ao surgimento dos micronúcleos (Djomo *et al.*, 1995).

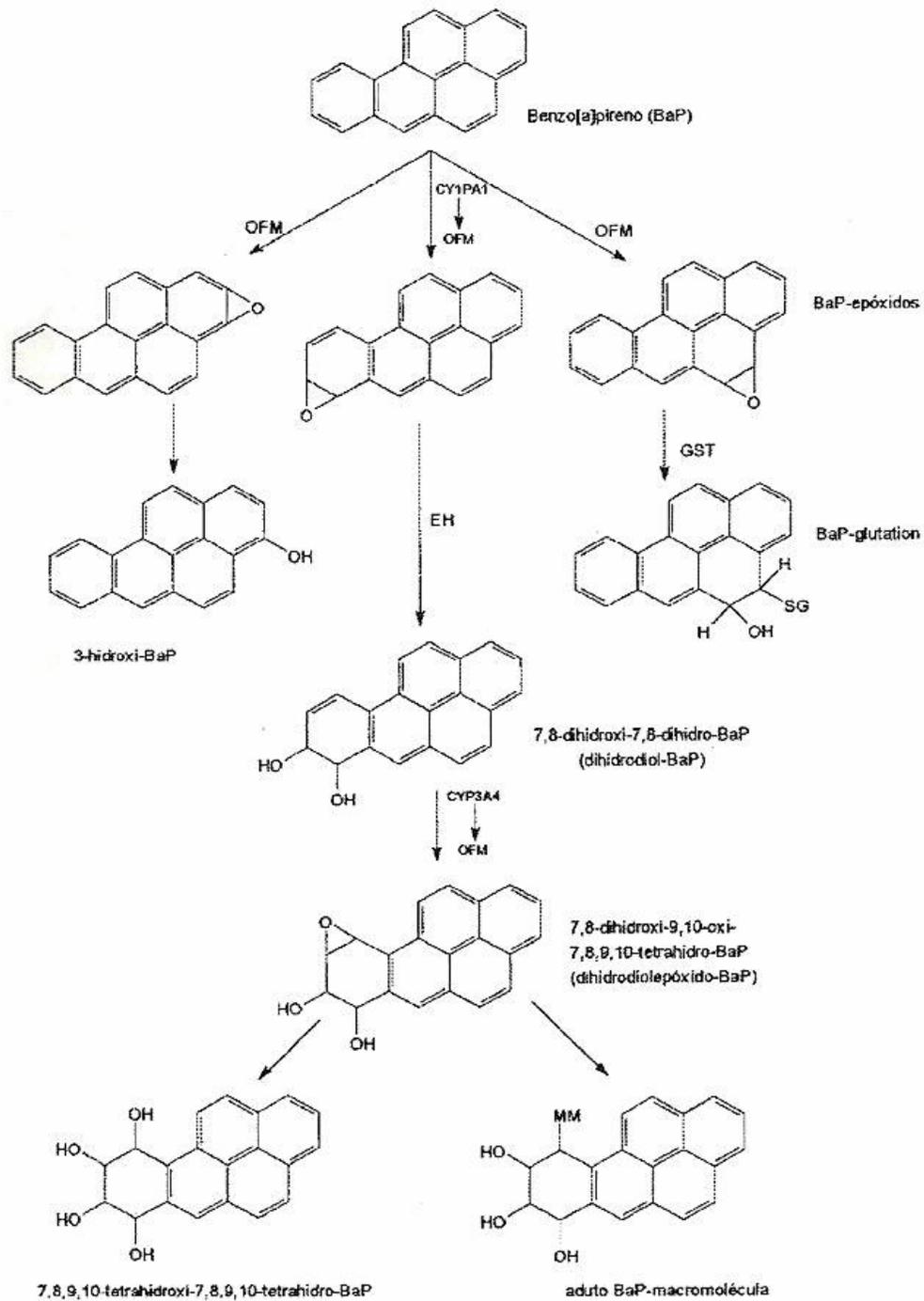


Figura 4 – Representação esquemática simplificada do metabolismo de benzo(a)pireno em humanos (Fonte: Pereira Netto *et al.*, 2000).

Entre os hidrocarbonetos alifáticos, cita-se o *n*-hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) que é tido como um adjuvante que induz artrite crônica em roedores. Também induz inflamação peritoneal crônica e hipergamaglobulinemia, além da expressão de um conjunto de anticorpos relacionados ao lupus, estando, assim, envolvido com a indução de autoimunidade. Ademais, quando absorvido pela pele, causa inflamação local e hiperqueratose. Exposição humana a *n*-hexadecano ocorre através de ingestão, inalação ou absorção dérmica de hidrocarbonetos presentes em produtos alimentares, fumaça de tabaco, gasolina, fumaça de diesel, combustível de aviação, entre outros. No entanto, os dados disponíveis quanto dosagem e rota de contaminação para humanos são limitados (Kuroda *et al.*, 2006).

Em décadas anteriores, se procedia a adição à gasolina de chumbo tetraetila, uma conhecida substância tóxica, como agente antidetonante. A eficiência dos agentes antidetonantes pode ser avaliada pelo número de octano (octanagem) da gasolina, de forma que quanto melhor a qualidade do agente antidetonante maior a octanagem (Harper & Liccione, 1995). Por esse motivo, muitos dos estudos toxicológicos conduzidos com a gasolina envolveram o chumbo. No Brasil, sua adição foi banida no ano de 1991. Atualmente, o agente utilizado é o álcool etílico que é adicionado à gasolina, no momento, na proporção de 23% (MAPA nº 278, de 13 de novembro de 2006). Além de ter o propósito de melhorar a octanagem da gasolina, o álcool tem a função de diminuir a quantidade de emissões.

## TOXICOLOGIA GERAL DO ÓLEO CRU E DERIVADOS

- **Óleo cru**

Diversos estudos têm demonstrado as propriedades tóxicas do próprio óleo cru e produtos e refugos gerados durante o refinamento em diferentes sistemas de teste.

Omeregíe (2002) testou o óleo cru em tilápia (*Oreochromis niloticus*) e registrou, além de mortalidade dos animais, alterações comportamentais relacionadas à intoxicação (inquietação, mudanças no padrão de natação e respiratório e convulsões).

Brown e Donnelly (1991) testaram diferentes frações de borra de refinarias de petróleo para mutagenicidade e genotoxicidade e registraram a indução de mutações em *Salmonella* e dano cromossomal em *Aspergillus Nidulans*. Recentemente, Krishnamurthi e colaboradores (2006) também registraram a indução de dano no DNA, aberrações cromossomais, além de acumulação de proteínas P53 e morte celular por

apoptose em células de ovário de hamster (CHO) expostas a compostos de borra oleosa derivados de refinaria de petróleo.

A indução de micronúcleo em salamandras da espécie *Pleurodeles waltl* tratadas com efluente de refinaria de óleo foi demonstrada por Fernandez e l'Haridon (1994). Çavas e Ergene-Gözükara (2005) também observaram que a exposição aos efluentes de refinaria de petróleo aumentou significativamente a frequência de micronúcleos tanto em eritrócitos do sangue de brânquias e periférico em peixes, especialmente nas duas doses mais elevadas testadas.

A exposição ao óleo cru do tipo Dubai ocasionou a morte de 100% de isópodos da espécie *Asellus aquaticus* com severa toxicidade observada após apenas de poucas horas em concentrações de 9,8mg/L e abaixo. (Bhattacharyya *et al.*, 2003).

A presença de hidrocarbonetos do petróleo em solos também é um fator negativo para o crescimento e desenvolvimento de plantas. Seus efeitos nocivos incluem a inibição da germinação de sementes, redução de pigmentos fotossintéticos, decréscimo da assimilação de nutrientes e diminuição de raízes e órgãos aéreos. Esta toxicidade pode ser derivada do stress anóxico característico dos solos contaminados, além de que algumas frações do petróleo podem dissolver membranas biológicas. Finalmente, o custo energético empregado para degradar as frações do petróleo nas células vegetais pode representar uma fonte de stress (Peña-Castro *et al.*, 2006).

- **Óleo Diesel**

Embora o volume de consumo de óleo diesel no país corresponda quase ao dobro do volume consumido de gasolina, este é considerado um combustível menos preocupante, em termos ambientais, devido à sua menor mobilidade no meio poroso, e relacionados à saúde, por possuir compostos tóxicos em menor quantidade na sua formulação, se comparado às quantidades encontradas na gasolina (Oliveira, 1992).

No entanto, seu potencial tóxico não deve ser subestimado uma vez que em sua composição é encontrado o composto benzo[a]pireno que apresenta alta toxicidade. Os PCAs, como o benzo[a]pireno, se apresentam em quantidades pequenas nos derivados leves, como a gasolina, mas estão em maior concentração em destilados mais pesados como ocorre para o óleo diesel (Bright *et al.*, 1985). Tanto é verdadeiro que a “The Oil Company’s European Organisation for Environmental and Health Protection” (Concawe) em seu relatório 95/107 reúne estudos toxicológicos com o diesel (Tabela 2).

Tabela 2 – Resumo de estudos de toxicologia conduzidos com diesel combustível.

Período de exposição	Aspecto analisado	Sistema de teste	Via de exposição	Efeitos
Agudo	DL 50 (g/Kg)	Rato	Oral Inalação	7,4 ND
		Coelho	Dérmica	>4,1
	Irritação/sensibilização	Não informado	Dérmica Ocular	Irritante severo Não irritante
Sub-aguda/ sub-Crônico	Irritação Taxa de crescimento/mortalidade	Coelho	Dérmica	<u>Dose de 3200mg/kg/dia</u> : irritação severa com perda de peso <u>Dose de 6400mg/kg/dia</u> : irritação severa com perda de peso e mortalidade de 5/8 animais
	Alterações respiratórias/pulmonares	Rato	Inalação	Decréscimo na frequência respiratória, influxo de granulócitos no pulmão, aumento de células livres no pulmão, aumento do peso, mas redução do volume pulmonar
Crônico	Carcinogenicidade	Camundongo	Dérmica	2/27 animais com tumores (1 maligno, 1 benigno)
-----	Genotoxicidade	In vitro	Medula óssea	Fracamente positiva para aplicação única

ND – não determinado.

DL – dose letal

Fonte: elaborada a partir dos dados do dossiê Concawe 95/107.

Estudos mais recentes revelam outros efeitos relativos à exposição ao óleo diesel. Khan e colaboradores (2005), ao testarem os efeitos da exposição ao óleo cru e ao diesel em rebanho bovino, constataram que os mesmos foram capazes de reduzir a atividade bioquímica responsável processo fagocitário dos leucócitos polimorfonucleares, sendo detectável em um curto período de tempo após a exposição. Esta redução poderia levar a maior susceptibilidade dos animais a infecções.

Em um estudo que avaliou a exposição prolongada de peixes a frações aquosas de óleo diesel, houve significativo stress fisiológico que resultou em elevados níveis de glicose circulante, além de indução de enzimas hepáticas (Simonato *et al.*, 2006).

Uma outra pesquisa com o mesmo tipo de amostra e também utilizando peixes revelou um decréscimo no hematócrito, especificamente no conteúdo de hemoglobina, similarmente ao que ocorre na hemólise. Também foi verificada redução de cortisol plasmático além de ocorrência de lesões nas brânquias e fígado que, apesar de não afetarem a homeostase osmótica-iônica, podem comprometer outras funções das brânquias e ocasionar distúrbios funcionais no animal (Simonato *et al.*, 2007).

Pacheco e Santos (2001) apontam, ainda, que frações aquosas de diesel também são capazes de produzir alterações respiratórias em peixes, além de elevação no hematócrito e consumo de oxigênio, redução das taxas de crescimento, sobrevivência e reprodução, bem como respostas que evidenciam stress comportamental.

- **Gasolina**

O maior problema da contaminação por resíduos de gasolina, e outros produtos do petróleo, está relacionado com hidrocarbonetos aromáticos - dentre os quais se destacam o benzeno, o tolueno e os xilenos – devido ao seu elevado potencial poluidor decorrente de sua concentração significativa na gasolina, elevada solubilidade em água e toxicidade crônica (Corseuil e Alvarez, 1996; Nakhla, 2003).

No entanto, Paixão e colaboradores (2003) destacam em seu estudo que frações solúveis da gasolina que contêm hidrocarbonetos mais pesados seriam mais tóxicos que aquelas com elevados teores de BTEX. Isso se daria em razão da alta volatilidade destes compostos quando comparados aos compostos di ou tri-aromáticos (PCAs).

Exatamente por seu potencial tóxico elevado, a gasolina é objeto de numerosos estudos. O U.S. Department of Health and Human Services, encomendou um estudo sobre o perfil toxicológico da gasolina (Harper & Liccione, 1995) que reúne os resultados com diferentes vias de exposição de diversos destes estudos, apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5.

Tabela 3 – Efeitos da exposição dérmica a gasolina em seres humanos e animais.

Efeitos		Via dérmica	
		Humana	Animal
Morte		Estudos não disponíveis ou não identificados	Não observada em coelhos para exposição aguda (8,0ml/kg)
S i s t ê m i c o s	Respiratório	Resultados inconclusivos (acidental)	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Cardiovascular	Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Gastrointestinal	Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Hematológico	Estudos não disponíveis ou não identificados	Não observado em coelhos (exposição aguda)
	Musculoesquelético	Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Hepático	Resultados inconclusivos (acidental)	Congestão hepática em coelhos (exposição aguda)
	Renal	Não observados (acidental)	Congestão renal em coelhos (exposição aguda)
	Endócrino	-----	-----
	Dérmico	Queimadura química (exposição aguda/acidental)	Irritação leve a severa para animais em geral (exposição aguda)
	Ocular	Estudos não disponíveis ou não identificados	Não observados em coelhos
Peso corporal		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Imunológico e linforeticular		Estudos não disponíveis ou não identificados	Não observados em porquinhos-da-índia
Neurológico		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Reprodutivo		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Desenvolvimental		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Genotóxico		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Carcinogênico		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados

Tabela 4 – Efeitos da exposição aérea (inalatória) a gasolina em seres humanos e animais.

Efeitos	Via inalatória		
	Humana	Animal	
Morte	20.000ppm (5 min)	- não determinada para exposições aguda/média - exposição intermediária não letal	
S i s t ê m i c o s	Respiratório	Congestão, edema e hemorragia pulmonar (aguda/morte)	Hemorragia pulmonar em ratos (aguda)
	Cardiovascular	Registros de ECGs anormais de natureza não específica (dependentes)	- alteração no ECG e atividade de enzimas cardíacas em coelhos (aguda/gasolina com chumbo) - redução do peso cardíaco em ratos (significado toxicológico desconhecido)
	Gastrointestinal	Não observados	Não observados em ratos e camundongos (crônica)
	Hematológico	- aumento de protoporfirinas em eritrócitos e de atividade enzimática (ALAD) - aumento da incidência de anemia, hipocromia, trombocitopenia e neutropenia (ocupacional)	Não observados em ratos e macacos (intermediária) ou ratos e camundongos (crônica)
	Musculoesquelético	Miopatia severa (dependentes/gasolina com chumbo)	Não observados em ratos ou camundongos (crônica)
	Hepático	Estudos não disponíveis ou não identificados	- não observados em ratos ou macacos (intermediária) ou ratos (crônica) - hipertrofia e aumento do conteúdo de citocromo P-450 (intermediária) - necrose e hemorragia associadas a tumores (crônica)
	Renal	Estudos não disponíveis ou não identificados	Síndrome nefropática em ratos machos (intermediária e crônica)
	Endócrino	Estudos não disponíveis ou não identificados	Redução do peso da adrenal em ratos (intermediária)
	Dérmico	Estudos não disponíveis ou não identificados	Não observados em ratos ou camundongos (crônica)
	Ocular	Irritação (crônica)	Estudos não disponíveis ou não identificados
Peso corporal	Estudos não disponíveis ou não identificados	Redução significativa no ganho de peso corporal em ratos (intermediária/crônica)	
Imunológico e linfocitário	Estudos não disponíveis ou não identificados	Síndrome de Goodpasture	
Neurológico	- vertigem, dores de cabeça, tontura, euforia, visão embaçada, náusea, entorpecimento, sonolência, anestesia, coma (aguda/crônica) - disfunções cerebelares, convulsões, alucinações, eletroencefalogramas anormais, redução da velocidade de condução do nervo, alterações neuropatológicas (perda tecidual e gliosis do córtex cerebral, cerebelo e tronco cerebral e formação reticular), edema e atrofia cerebral, perda da células de Purkinje, necrose, desmielinização de células nervosas (dependentes) - alterações da memória recente, capacidade de percepção, distúrbios psicomotores e visuomotores, redução da habilidade de aprendizado (ocupacional)	- não observados em ratos ou macacos (intermediária) - outros estudos foram inconclusivos	
Reprodutivo	Estudos não disponíveis ou não identificados	Contraditórios para exposição crônica: - não observados em ratos ou camundongos - atrofia uterina em camundongos	
Desenvolvimental	Inconclusivos	Inconclusivos	
Genotóxico	Elevação na frequência de micronúcleos	Não observados em células renais de ratos (aguda/intermediária)	
Carcinogênico	Contraditórios	Contraditórios	

Tabela 5 – Efeitos da exposição oral a gasolina em seres humanos e animais.

Efeitos		Via oral	
		Humana	Animal
Morte		5g/Kg	- 14,063mg/kg (aguda) - resultados contraditórios para ratos em exposição intermediária - não observada para exposição crônica
S i s t ê m i c o s	Respiratório	Reportar à inalação	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Cardiovascular	Resultados inconclusivos (vítima exibiu toxicidade sistêmica multi-orgânica)	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Gastrointestinal	Esofagite, gastrite, fálencia, degeneração do epitélio e mucosa da cavidade oral	Eritema e erosão da mucosa gástrica e ulceração em ratos (exposição intermediária)
	Hematológico	Hemólise e coagulação intravascular (acidental)	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Musculoesquelético	Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Hepático	Aumento temporário de enzimas indicativas de função hepática no serum (acidental/dependentes)	Hipertrofia centrolobular e aumento da atividade enzimática em camundongos (exposição aguda)
	Renal	Oligúria, necrose tubular e edema intersticial	Síndrome nefropática em ratos machos (exposição aguda e intermediária)
	Endócrino	-----	-----
	Dérmico	Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
	Ocular	Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Peso corporal		Estudos não disponíveis ou não identificados	Decréscimo do ganho de peso corporal em ratos (exposição intermediária)
Imunológico e linforeticular		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Neurológico		Convulsão, coma, letargia e edema cerebral (acidental)	Estudos não disponíveis ou não identificados
Reprodutivo		Estudos não disponíveis ou não identificados	Aumento do metabolismo em hepatócitos isolados de camundongos (exposição aguda/resultados não conclusivos)
Desenvolvimental		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados
Genotóxico		Estudos não disponíveis ou não identificados	Contraditórios quanto a induções não programadas em ratos (exposição aguda)
Carcinogênico		Estudos não disponíveis ou não identificados	Estudos não disponíveis ou não identificados

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os componentes alifáticos com o mesmo número de carbonos (Watts *et al.*, 2000), apesar de que no vapor da gasolina é verificada a presença do composto alifático 1,3-butadieno, classificado pela IARC como um possível carcinógeno (Carere *et al.*, 1995). Segundo a mesma organização, a gasolina é enquadrada no grupo 2B onde os agentes já podem ser considerados possivelmente carcinogênicos ([www.iarc.fr](http://www.iarc.fr)).

Não existem níveis mínimos de risco estabelecidos para as vias de inalação e oral em função da composição complexa da gasolina que pode variar significativamente entre as gasolinas. Em relação às concentrações letais para humanos, a faixa determinada para vapores de gasolina está entre 5.000 e 20.000ppm enquanto que para via oral tem sido estimada em 350g ou 5g/Kg para um indivíduo com peso médio de 70Kg (Harper & Liccione, 1995).

Em um estudo recente com frações aquosas de gasolina, ficou demonstrado que o efeito biológico primário da absorção das mesmas em organismos aquáticos é a incorporação pelas células expostas de quantidades sub-letais de hidrocarbonetos, que reduzem a tolerância a outros fatores de stress (Paixão *et al.*, 2007).

Pacheco e Santos (2001), indicam, ainda, que testes toxicológicos com frações aquosas de gasolina, assim como de óleo diesel, revelaram conter compostos genotóxicos além de indutores de atividade enzimática no fígado de peixes.

- **Óleos lubrificantes**

Com relação ao potencial nocivo deste grupo, cabe esclarecer que, predominantemente, é o óleo mineral básico que determina os aspectos relacionados à saúde e a literatura especializada, a nível nacional e internacional, os resume em dois pontos fundamentais (Runge & Duarte, 1989):

- somente certos hidrocarbonetos aromáticos (PCAs) têm-se mostrado potencialmente nocivos à saúde humana. Novos processos de obtenção dos óleos básicos parafínicos, e que no Brasil representam quase 100% das disponibilidades, garantem que os PCAs se encontrem em níveis seguramente baixos;

- a possível ocorrência de dermatoses pela exposição prolongada e repetida aos óleos minerais pode ser virtualmente eliminada através de práticas normais de higiene, mas não se deve olvidar que existem pessoas particularmente sensíveis.

Esclarecendo, todo óleo cru contém alguma quantidade de PCAs sendo que alguns deles são conhecidos por seu caráter carcinogênico. As proporções e tipos destes compostos no óleo lubrificante acabado são determinados principalmente pelo processo de refino. Processos suaves reduzem a quantidade de PCAs mas não têm efeito considerável sobre o volume de aromáticos. Extração por solventes ou processos hídricos severos, por sua vez, reduzem substancialmente tanto o conteúdo de PCAs quanto o total de aromáticos. Tratamentos bastante severos com ácido sulfúrico podem remover compostos aromáticos, incluindo PCAs, quase inteiramente para produzir, por exemplo, óleos brancos de qualidade medicinal (Smith *et al.*, 1983).

Em 1984, a IARC revisou as evidências disponíveis sobre carcinogenicidade dos óleos lubrificantes e suas conclusões, baseadas no pincelamento da pele, corroboram a provável associação entre câncer e óleos pobremente refinados (Tabela 6).

Tabela 6 – Avaliação da IARC do risco carcinogênico para os óleos minerais.

<b>Tipo de óleo</b>	<b>Carcinogenicidade para animais experimentais</b>
Destilados a vácuo	Evidência suficiente
Solvente severamente refinado	Sem evidência
Solvente suavemente refinado	Evidência suficiente
Severamente hidro-tratado	Evidência inadequada
Suavemente hidro-tratado	Evidência suficiente
Tratamento ácido severo	Sem evidência
Tratamento ácido suave	Evidência suficiente
Extratos aromáticos de destilados	Evidência suficiente
Óleos brancos	Sem evidência

Fonte: Concawe 5/87, Health aspects of lubricants.

De fato os trabalhos científicos que deram fama de cancerígenos aos óleos minerais datam, em sua quase totalidade, das décadas de 1940 e 1950 e foram baseados em estudos de limpadores de chaminés e operários que permaneciam durante dias com as roupas íntimas encharcadas de óleo mal refinado. Como consequência eram numerosos os casos de câncer de testículos, mas, atualmente em âmbito mundial, a ocorrência deste tipo de câncer é uma raridade (Runge & Duarte, 1989).

Ademais, a possível relação causal entre a exposição à névoa e câncer dos tratos respiratório e gastrointestinal superior é difícil de estabelecer pelo fato de tumores nestes órgãos serem comuns e pela existência de outros fatores que poderiam ser responsáveis, particularmente o tabagismo (Eyres *et al.*, 1983).

Diante destas evidências, no Brasil, a portaria nº. 3214/78 do Ministério do Trabalho, nº 15, anexo 13, determinava insalubridade em grau máximo para a manipulação de óleos minerais por considerá-los como substâncias cancerígenas. No entanto, enquanto este enfoque certamente era válido há 50 anos, já não se aplica aos lubrificantes atualmente produzidos. É de consenso que os riscos ao seres humanos são essencialmente negligíveis, enquanto forem tomadas as precauções básicas de higiene, particularmente a lavagem das partes do corpo atingidas (Runge & Duarte, 1989).

Os indivíduos podem ser expostos aos óleos lubrificantes de várias maneiras, principalmente se forem ingeridos, aspirados juntamente com o ar na forma de névoa ou vapor, aspirados em forma de líquidos ou pelo contato com a pele e olhos, sendo que o contato com a pele é o que ocorre com mais freqüência (Runge & Duarte, 1989).

Entende-se por vapor a forma gasosa invisível resultante da evaporação de líquido enquanto névoa consiste de gotas de óleo líquido dispersas no ar originadas mecanicamente (e.g. pressurizadores ou contato com superfícies que se movimentem rapidamente) ou termicamente (por condensação do vapor que é gerado em contato com superfícies aquecidas) (Eyres *et al.*, 1983).

Os problemas dérmicos derivados de exposição aos óleos minerais, ou produtos que os contenham, são designados de maneira genérica como dermatites, mas incluem também acne, foliculite e eczemas. Também há referências a cloracne causada por alguns tipos de aditivos clorados. Todos estes distúrbios podem ser causados pela penetração, em graus diferentes, do óleo na pele (Runge & Duarte, 1989).

De acordo com os relatórios da Concawe nº 1/83 e nº 5/87 (Eyres *et al.*, 1983; Smith *et al.*, 1983), os danos potenciais à saúde por óleos minerais podem ser agrupados de acordo com o nível de exposição (Tabela 7).

Tabela 7 – Efeitos da exposição a óleos lubrificantes por diferentes vias e períodos.

	<b>Aguda</b> <b>(horas/dias)</b>	<b>Sub-aguda</b> <b>(semanas/alguns meses)</b>	<b>Crônica</b> <b>(muitos meses a anos)</b>
Dérmica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- toxicidade percutânea muito baixa;</li> <li>- irritação de leve à moderada em animais;</li> <li>- potencial irritação primária, usualmente tida como não importante para exposição de curta duração (derrames ou respingos) no homem.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- irritação em extensões variáveis que dependem do tipo de produto e grau de exposição;</li> <li>- dermatite caracterizada por eritema difuso com algum edema, combinados com a quebra dos pêlos e pústulas ocasionais.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- erupções na pele e acne oleosa podem ocorrer com pessoas que tem hábitos de higiene deficientes;</li> <li>- verrugas podem se tornar inchadas e doloridas e, em último caso, evoluir para feridas que não se cicatrizam e câncer com óleos básicos pobremente refinados.</li> </ul>
Ocular	<ul style="list-style-type: none"> <li>- levemente irritantes aos olhos em testes com animais;</li> <li>- normalmente não causam problemas ao homem.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- exposição repetida pode levar à irritação</li> <li>- na prática a exposição recorrente pode ser facilmente evitada</li> </ul>	-----
Inalação	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Vapor: em concentrações típicas os efeitos são usualmente insignificantes (reduzida volatilidade à temperatura ambiente).</li> <li>b) Névoa: exposições curtas podem causar leve irritação das membranas mucosas do trato respiratório superior.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- inalação repetida de névoa pode levar à irritação local das membranas mucosas do trato respiratório superior.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- forma benigna de fibrose pulmonar possivelmente precedida por sintomas de doença broncopulmonar;</li> <li>- óleos minerais com forte potencial carcinogênico (alto conteúdo de PCA) podem originar câncer nos tratos respiratório e gastrointestinal superiores.</li> </ul>
Ingestão	<ul style="list-style-type: none"> <li>- intoxicação baixa em animais (absorção pelo intestino é muito limitada)</li> <li>- irritação das membranas mucosas do trato digestivo com náusea, vômito e diarreia no homem após ingestão acidental</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ingestão acidental repetida é tida como improvável.</li> </ul>	-----

Com relação aos óleos básicos sintéticos, cabe relatar que a maioria deles tem baixa ordem de toxicidade e são apenas levemente ou moderadamente irritantes aos olhos e pele. Não obstante, contato prolongado e repetido pode dar origem à dermatite e deve ser evitado. Ésteres de triaril fosfato, usados como fluido hidráulico resistente a fogo, podem conter traços do neurotóxico fosfato de tri-orthocresil. Por este motivo, fornecedores do fluido têm restringido os índices de tri-orthocresil para menos do que 1% com o intuito de minimizar a possibilidade de efeitos no sistema nervoso periférico (Smith *et al.*, 1983).

No que tange aos aditivos, estes componentes constituem somente uma pequena parcela do óleo lubrificante. Quase sem exceção todos os aditivos, antes de seu uso, são testados quanto aos possíveis efeitos nocivos sobre a saúde humana. Quando usados corretamente, bastam as medidas de manipulação segura (Runge & Duarte, 1989).

Os biocidas, usados em óleos emulsificáveis para controlar crescimento microbiano, são, quando concentrados, moderadamente a altamente tóxicos para humanos por ingestão e podem ser irritantes para pele e olhos. Conseqüentemente, seu uso deve ser cuidadosamente controlado para evitar aumento dos danos à saúde. Nas concentrações recomendadas para uso, e tomadas as devidas precauções de manuseio recomendadas pelos fornecedores, os biocidas não devem apresentar risco à saúde (Smith *et al.*, 1983).

### **Óleo lubrificante usado**

Há forte evidência que o conteúdo de PCAs em lubrificantes de base mineral pode aumentar com o uso. A extensão do aumento aparenta depender do tipo de aplicação, sendo de cerca de dez vezes para óleos de corte e óleos de motores a diesel, mas talvez de cem vezes ou mais para óleos usados em motores a gasolina, pois muito do aumento do conteúdo de PCAs em óleos de motores parece ser derivado de produtos de combustão da gasolina (Eyes *et al.*, 1983).

Ademais, lubrificantes baseados em água ou óleo mineral contaminados com água podem sustentar crescimento de bactérias, leveduras ou fungos. Estes organismos não são normalmente prejudiciais a seres humanos e apenas ocasionalmente as bactérias encontradas são patogênicas ao homem. No entanto, é possível que as bactérias possam converter componentes das substâncias refrigeradoras em materiais mais irritantes ou as próprias bactérias possam liberar compostos químicos que podem ser irritantes se presentes em concentração suficiente (Smith *et al.*, 1983).

A contaminação microbiana de substâncias refrigeradoras é usualmente controlada pelo uso de biocidas que matam os microrganismos ou por bioestáticos que restringem o seu crescimento. Estes biocidas, por sua vez, dadas suas propriedades intrínsecas, podem potencializar os danos à saúde (Smith *et al.*, 1983).

Quanto aos efeitos toxicológicos, um estudo com plantas evidenciou que a germinação de sementes de gramíneas, leguminosas e espécies de cereais declinou com o aumento da contaminação do solo com óleo de motor usado. Com taxas de contaminação maiores que 1,0% (w/w) o decréscimo da germinação para a maioria das espécies foi tido como significativo ( $P < 0,05$ ) estando abaixo do controle (Dominguez-Rosado *et al.*, 2004).

### 3. OS POSTOS REVENDADORES E A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

O envolvimento de postos revendedores de combustíveis com acidentes ambientais refere-se, geralmente, a vazamentos dos tanques de armazenagem subterrâneos, sendo este tipo de ocorrência considerada como uma das fontes mais comuns de contaminação de solo e lençóis freáticos (Watts *et al.*, 2000).

Na década passada, casos de poluição de lençóis freáticos por hidrocarbonetos derivados de petróleo foram extensivamente registrados nos EUA, Europa e Austrália (Prommer *et al.*, 1999). Estudos conduzidos nos EUA pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) indicam que, desde 1989, ocorreram 278.000 vazamentos confirmados (Gerlach *et al.*, 1998). No Brasil, atualmente, existem cerca de 35.000 postos de combustíveis e o interesse em relação ao impacto nos lençóis freáticos está aumentando já que a maioria dos tanques é mais antiga que 25 anos e susceptíveis a vazamentos (Corseuil *et al.*, 1998; Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2006).

No entanto, existe outra forma de contaminação proveniente de postos de abastecimento que é, muitas vezes, ignorada. Pequenas quantidades de combustível são desperdiçadas diariamente durante o abastecimento de veículos, nos boxes de troca de óleo e na transferência do combustível dos caminhões para os tanques subterrâneos. Carregado pela chuva ou pela lavagem de automóveis, caso o posto possua este serviço, o material derramado pode contaminar o solo e a água ao atingir rios, lençóis freáticos e galerias de águas pluviais, prejudicando toda a população. Segundo a engenheira civil Clarice Manzochi, que pesquisou os riscos de contaminação causados por acidentes em estudo realizado na Universidade Federal de Santa Catarina, o vazamento de apenas uma colher de chá (10ml) por dia, durante um ano, pode comprometer a potabilidade de três milhões de litros de água (Fernandes, 2001).

Pacheco e Santos (2001) concordam que uma contaminação considerável por hidrocarbonetos oriundos de petróleo resulta de acidentes com vazamentos a partir de tanques, grandes derrames e descartes industriais e municipais. No entanto, apontam que a rotina de perdas associadas a operações de instalações e utilização de petróleo e seus derivados podem exceder grandemente as perdas com acidentes na extração e transporte.

Paixão e colaboradores (2007) acrescentam que, apesar de a contaminação petroquímica aguda freqüentemente ser decorrente de derramamentos de óleo, a toxicidade crônica está associada à drenagem urbana, na qual as frações de gasolina solúveis, por exemplo, desempenham um papel importante.

Com o intuito de impedir tal ocorrência, a Resolução Conama 273/2000 em seu artigo 5º, item h, estabelece que o órgão ambiental competente exigirá para o licenciamento ambiental dos estabelecimentos contemplados nesta Resolução, incluídos os postos revendedores de combustíveis, detalhamento do tipo de tratamento e controle de efluentes provenientes dos tanques, áreas de bombas e áreas sujeitas a vazamento de derivados de petróleo ou de resíduos oleosos.

No sentido de atender essa determinação, a Companhia de Saneamento do Distrito Federal (Caesb), em acordo com o que estabelecem os Decretos nº 5.631 e 18.328, orienta a instalação de um sistema de caixas – caixa de areia, caixa separadora de óleo e caixa coletora de óleo - cujo propósito é reter a fração oleosa e sólida dos resíduos (Informativo Caesb). Este conjunto de caixas integra o sistema separador areia e óleo (SAO) (Figura 5). Estas recomendações destinam-se a postos de lavagem e lubrificação, garagens de transportes coletivos, oficinas e demais serviços que manuseiam óleos lubrificantes e graxas. Como os postos de combustíveis, muitas vezes, incluem esses tipos de serviços, também devem instalar o dispositivo.

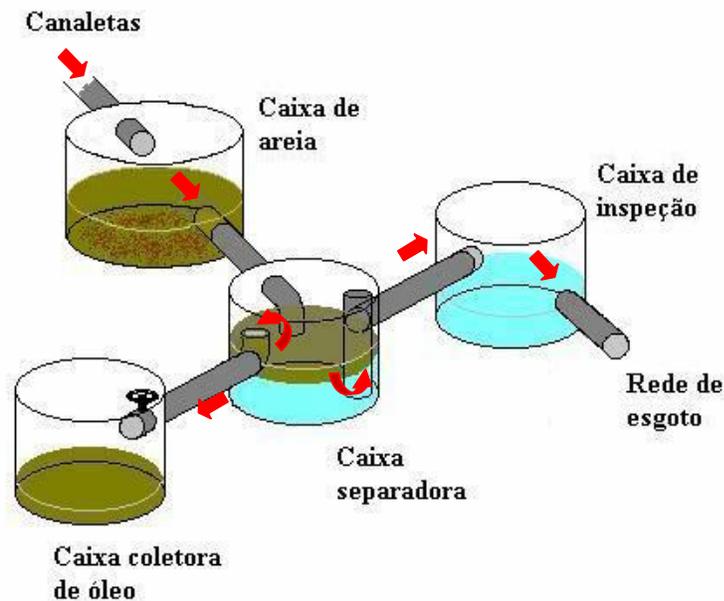


Figura 5 – Esquema padrão de um Sistema Separador Areia e Óleo (SAO).

No sistema SAO, os resíduos são drenados através de canaletas que circundam a pista de abastecimento, troca e/ou lavagem, primeiramente, para a caixa de areia cuja função é reter o material mais pesado. Essa caixa deve ter dimensões que proporcionem velocidades baixas no fluxo do efluente que resultem na deposição de areia e outras partículas no fundo da caixa. Em uma segunda etapa, o efluente é conduzido para a caixa separadora de óleo que tem a função, como o próprio nome diz, de separar os resíduos oleosos que, dada sua menor densidade, se acumulam na superfície da porção aquosa. Através de tubulações, os hidrocarbonetos são conduzidos à caixa coletora de óleo enquanto a fração aquosa é dirigida à caixa de inspeção. O óleo retirado das caixas coletoras deve ser acondicionado em recipiente próprio e encaminhado para reciclagem. Com relação ao destino da fração aquosa, já foram observados em campo dois modelos: encaminhamento direto para rede de esgotos ou o uso de bombas para esvaziamento da caixa de inspeção.

Para que o sistema alcance a funcionalidade adequada, a Caesb estabelece uma série de exigências básicas:

- as áreas de origem dos resíduos devem ser cobertas, de modo a não permitir a entrada de água de chuvas no sistema;
- as caixas serão construídas em alvenaria ou anéis de concreto e distribuídas de acordo com o número de box de lavagem, pátio de oficina, troca de óleo, etc;
- as caixas situadas em locais sujeitos a tráfego de veículos deverão ser providas de tampas de ferro fundido reforçadas enquanto as caixas localizadas em passeios ou área verde podem ter suas tampas tanto em concreto quanto em ferro fundido;
- o fundo da caixa de inspeção deve ser feito com enchimento de concreto e ter declividade mínima de 1% (1cm/metro) de modo a garantir um rápido escoamento e evitar a formação de depósitos;
- as tubulações de ligação deverão ter declividade mínima de 3% (3cm/m);
- a distância máxima entre as caixas de areia e inspeção deve ser de 20m;
- as grelhas destinadas a coletar e conduzir o efluente para o sistema não devem receber contribuição de água de chuva;
- poderão ser utilizadas caixas pré-fabricadas desde que atendam ao volume indicado para cada caso;
- devem ser realizadas limpezas periódicas das caixas de areia e coletoras de óleo, cuja frequência dependerá do volume de serviços podendo ser semanais ou quinzenais;
- o óleo retirado das caixas coletoras deve ser acondicionado em recipiente próprio e encaminhado para reciclagem.

Outro problema recorrente envolvendo postos revendedores se refere exatamente ao descarte inadequado do óleo lubrificante usado gerado nas trocas realizadas nos postos revendedores. Os óleos lubrificantes usados podem ser nocivos ao meio ambiente caso não sejam alienados de forma adequada. O consultor ambiental da Fecombustíveis, Roberto Roche, declarou que a poluição gerada pelo descarte de uma tonelada de óleo usado para o solo ou curso de água por dia pode ser equivalente ao

esgoto doméstico gerado por 40mil habitantes de uma cidade. A queima indiscriminada de óleo usado, por sua vez, pode gerar emissões significativas de óxidos metálicos, além de outros gases tóxicos (2004, *apud*, Petricorena, 2005).

A fim de coibir a destinação indevida dos óleos usados, a Resolução Conama nº 9/93 em seu artigo 3º proibiu quaisquer descartes de óleo usado em solos, águas superficiais, subterrâneas, no mar territorial e em sistemas de esgoto ou evacuação de águas residuais, além de qualquer forma de eliminação que provoque contaminação atmosférica superior ao nível estabelecido na legislação sobre proteção do ar.

No entanto, aspectos geográficos e econômicos ainda favorecem o desvio do óleo usado em detrimento do rerrefino e reaproveitamento. Relacionam-se como aspectos geográficos as fontes geradoras afastadas da indústria de rerrefino e estradas de difícil acesso, enquanto entende-se como aspecto econômico a elevação do preço do óleo combustível, substituível pelo óleo lubrificante usado, apesar da queima só ser permitida mediante autorização do órgão ambiental.

## JUSTIFICATIVA

Diante do fato de que muitos resíduos/descartes inadequados podem induzir efeitos tóxicos nos organismos expostos, é evidente a importância das ferramentas toxicológicas para avaliação e conseqüente destinação segura e adequada dos mesmos.

No entanto, apesar de as substâncias químicas estarem presentes em nossa sociedade nos mais diferentes contextos do dia-a-dia, a adoção de medidas de segurança de gerenciamento de riscos parece não ter a mesma amplitude. Exemplificando, em um levantamento feito por países da União Européia, estima-se que, de toda a gama de produtos químicos aos quais o ser humano está exposto, apenas 7% possuem algum tipo de avaliação toxicológica (Grisolia, 2005).

Somente nos Estados Unidos, já em 1987, se estimava uma geração de 265 toneladas de resíduos nocivos pelas plantas industriais, sendo que os perigos da exposição ambiental a tais compostos e sua decomposição, da mesma forma, eram desconhecidos para maioria deles (Riser-Roberts, 1992).

Em outro estudo conduzido também nos Estados Unidos, foi verificado que em cerca de 15% dos pontos de descarte de resíduos foram encontrados hidrocarbonetos tais como combustíveis e óleos lubrificantes, além de creosotos (Riser-Roberts, 1992). Pacheco e Santos (2001) apontam que, de fato, entre os diferentes tipos de poluentes tipicamente atribuídos às atividades humanas, os produtos de petróleo são um dos mais relevantes ecotoxicologicamente.

No Brasil, os poucos estudos sobre efeitos de exposição a determinados produtos são geralmente baseados em estudos de exposição ocupacional ou relacionados a acidentes com produtos químicos (Azevedo & Chasin, 2004). Assim, a destinação rotineira dos resíduos/descartes oriundos de postos revendedores de combustíveis não é objeto de muitas pesquisas. Em muitos casos, o destino dos resíduos/descartes acaba por ser os ambientes naturais – aquático, terrestre ou aéreo. A conseqüência é o aumento do risco de exposição dos organismos em geral a contaminantes tóxicos.

A problemática é potencializada em razão da quantidade de postos revendedores, que hoje correspondem a 35.585 em todo o país (Anuário Estatístico da ANP, 2006), e a grande infiltração dos mesmos no território nacional.

É fato que o meio ambiente é capaz de absorver certo nível de poluição e contaminação, mas também está estabelecido que esta habilidade é limitada e são

muitos os fatores que podem interferir em sua atuação, como o movimento dos elementos dos combustíveis e sua integração em processos de fotólise, fotoxidação e biodegradação (Harper & Liccione, 1995). A exposição solar, por exemplo, pode contribuir para o aumento da toxicidade em razão da geração de diversos hidroperóxidos, fenóis, ácidos carboxílicos e cetonas a partir de óleos derivados de vazamentos (Lee, 2003).

Ademais, é de consenso geral que certos poluentes podem se tornar novamente disponíveis aos organismos mesmo após a primeira frente de contaminação. Um exemplo disso são os PCAs que, após sedimentação na coluna d'água, podem sofrer ressuspensão e nova solubilização e tornar a provocar efeitos em organismos aquáticos (Yamada *et al.*, 2003).

Desta forma é desejável que se reduza a geração de contaminantes na fonte e, neste sentido, a estratégia da União Européia para gerenciamento de resíduos se estabelece na prioridade primeira de minimizar a quantidade de resíduo gerado na fonte no que se designa de “prevenção à poluição”. Esta questão foi ventilada durante a Eco-92 que conclamava por uma estratégia para “minimizar os perigos dos resíduos produzidos e sua recuperação pela sua transformação quando praticável e ambientalmente favorável em materiais úteis.” (Pedenaud *et al.*, 1996).

Mas sem o conhecimento da problemática é impossível alertar e propor soluções aplicáveis. Assim, a importância do trabalho em tela se fundamenta nesta premissa e tem como objeto os resíduos/descartes gerados e eliminados pelos postos revendedores de combustíveis, sendo os objetivos propostos os listados a seguir.

## OBJETIVOS

### GERAL

Conhecer a problemática dos postos revendedores de combustíveis do Distrito Federal no que tange à geração e eliminação de substâncias potencialmente nocivas ao ser humano e ao meio ambiente.

### ESPECÍFICOS

1. Levantar o perfil estrutural e comportamental dos postos revendedores quanto à ocorrência e o tipo de descartes gerados através de visitação aos estabelecimentos;
2. Avaliar a composição quali-quantitativa do efluente aquoso recolhido do sistema SAO dos postos revendedores de combustíveis selecionados;
3. Avaliar a genotoxicidade do efluente aquoso recolhido do sistema SAO em cebola (*Allium cepa*), através da pesquisa de indução de aberrações cromossômicas em células do meristema apical da raiz, e peixe (*Oreochromis niloticus*), através da pesquisa de micronúcleos em eritrócitos de sangue periférico;
4. Avaliar a citotoxicidade do efluente aquoso recolhido do sistema SAO em cebola (*A. cepa*), através da investigação dos índices mitóticos em células do meristema apical da raiz, e em peixe (*O. niloticus*), através da investigação de anormalidades nucleares em eritrócitos de sangue periférico;
5. Verificar a eficácia do sistema SAO na diminuição do potencial tóxico dos efluentes gerados em um posto revendedor de combustíveis através da comparação das características físico-químicas do material recolhido a partir de suas caixas integrantes;
6. Avaliar a composição quali-quantitativa do material sólido recolhido das caixas de areia constituintes dos sistemas SAO de postos revendedores selecionados;
7. Avaliar a citotoxicidade e genotoxicidade dos óleos lubrificantes acabados, usados e rerrefinados automotivos, através investigação da proporção de eritrócitos policromáticos e normocromáticos, além de micronúcleos, em amostras de sangue de camundongos expostos dermicamente e compará-las à avaliação da composição quali-quantitativa dos óleos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### 1. BANCO DE DADOS

Durante a etapa de coleta de dados realizada no período de agosto de 2004 a setembro de 2005, o Distrito Federal possuía 302 postos de combustíveis em operação sendo que 282 deles, o que corresponde a 93,4% do total, foram visitados pelo menos uma vez para fins desta pesquisa. A não inclusão dos 6,6% restantes se deveu, principalmente, à sua localização difícil, seja por desconhecimento do endereçamento, como ocorreu com postos localizados em alguns condomínios horizontais relativamente recentes, ou alteração de nomes/números de avenidas, como no caso de Águas Claras.

Cabe esclarecer que o número acima citado referente aos postos em atividade não confere com os 414 estabelecimentos registrados atualmente no Sistema de Informações de Movimentação de Produtos (SIMP) da ANP e a análise do mesmo, acompanhada da consulta aos sítios da ANP ([www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)) e da Receita Federal ([www.receita.fazenda.gov.br](http://www.receita.fazenda.gov.br)) permitiu constatar que 112 cadastros correspondem a estabelecimentos que não mais operam ou que promoveram alterações cadastrais que geraram multiplicidade de entradas. Estas alterações se devem, principalmente, a transferência de propriedade e conseqüente criação de um novo cadastro. Outros 20 correspondem a postos que entraram em operação após a finalização da etapa de coleta de dados ou que ainda aguardavam a tramitação de autorização para fazê-lo e que, portanto, foram excluídos da pesquisa.

As visitas foram realizadas conjuntamente com o Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis da ANP ou tiveram cunho específico de proceder a pesquisa em tela. O retorno a alguns postos se deveu, principalmente, à necessidade de maiores esclarecimentos, pois, muitas vezes, encontrava-se ausente do estabelecimento representante do mesmo que pudesse prestar informações mais completas.

Os postos visitados foram submetidos a um questionário (Anexo 1) que objetivava a caracterização dos derivados de petróleo comercializados pelo estabelecimento, os serviços oferecidos e a avaliação dos resíduos conseqüentemente gerados bem como as medidas de gerenciamento dos mesmos, adotadas pelo posto. Neste sentido, foram incluídos questionamentos sobre:

- razão social do posto e sua localização;
- bandeira a qual se vinculavam;
- tipos de combustíveis comercializados;
- tipos de serviços oferecidos (borracharia, lavagem ou troca de óleo);
- existência de sistema SAO e se o mesmo era completo e funcional;
- existência de canaletas de escoamento e de conexão destas com o SAO;
- proteção das canaletas pela cobertura da pista;
- frequência de limpeza da caixa de areia;
- destino do efluente após a separação;
- no caso de troca de óleo, se esta era manual ou à vácuo, o volume de trocas, o óleo lubrificante mais comercializado no estabelecimento e o destino dos vasilhames e do óleo usado;
- no caso da lavagem, se o SAO era compartilhado ou exclusivo e o tipo de detergente utilizado.

Importante colocar que a visita aos postos foi antecipada por uma saída conjunta com os agentes de fiscalização da CAESB. Os mesmos forneceram informações essenciais quanto ao que deveria ser observado, caracterizando os elementos que são obrigatórios e aconselháveis para o bom funcionamento do SAO, além de indicar quais as bases normativas aplicáveis. Necessário esclarecer que a fiscalização dos SAOs nos postos é de competência conjunta das CAESB e da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMARH).

O programa Microsoft Excell<sup>®</sup> foi utilizado para estruturação de uma base de dados com todas as informações obtidas nos postos, bem como para o cruzamento entre elas. O programa MAPINFO<sup>®</sup> foi utilizado para obter o geo-referenciamento de cada posto, permitindo inclusive, criar mapas temáticos por característica de interesse. O programa Google Earth<sup>®</sup>, por sua vez, foi utilizado como ferramenta para obtenção das coordenadas geográficas dos postos, que constituíram dados de entrada para o MAPINFO<sup>®</sup>.

## **2. ANÁLISES APLICÁVEIS AOS EFLUENTES ELIMINADOS PELOS POSTOS**

### **A) AMOSTRAGEM**

A coleta dos efluentes para as análises físico-químicas e os ensaios biológicos foi procedida em oito postos sendo três deles na Asa Sul, quatro na Asa Norte e outro na região do Sudoeste. Os postos da Asa sul e Sudoeste foram identificados como 1S, 2S, 3S e 4S enquanto os da Asa Norte como 1N, 2N, 3N e 4N.

A amostragem se fez a partir da caixa que se conectava à rede de esgoto que, nos sistemas corretamente instalados, corresponde à caixa de inspeção, sendo o volume médio de material coletado de 20 litros por posto. As amostras coletadas foram imediatamente encaminhadas para confecção dos ensaios físico-químicos e biológicos, descritos adiante. Cabe acrescentar que os ensaios biológicos ocorreram simultaneamente em peixes e raiz de cebola.

Os critérios considerados para a escolha dos postos envolveram o tipo de SAO instalado ou ausência do mesmo, além do fato de que dois postos possuíam certificados de qualidade, de forma que:

- o posto 1S e 1N exibiam sistemas pré-fabricados de modelos diferentes;
- o posto 2S não possuía SAO;
- o posto 3S possuía instalado sistema funcional além de ter certificado de qualidade;
- o posto 3N apesar de possuir certificado de qualidade, apresentava problemas estruturais e operacionais relativos ao SAO;
- o posto 4S possuía sistema conjugado não indicado pelos fiscais da CAESB;
- o posto 2N apresentava fluxo de efluentes elevado no SAO além de problemas estruturais;
- o posto 4N exibia sérios problemas estruturais além de problemas relativos a manutenção do mesmo.

## B) CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A escolha dos ensaios baseou-se naqueles sugeridos pela Norma Brasileira (NBR) 9800 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que especifica os critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário, bem como em sugestões técnicas do Laboratório da Petrobrás, que verificam periodicamente a qualidade de seus rejeitos industriais.

Os ensaios para verificação de sólidos suspensos totais, sólidos suspensos totais voláteis, sólidos totais fixos, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO), além de óleos e graxas, foram realizadas no laboratório da CAESB. Já as análises de BTEX e fenóis foram realizadas pela ISATEC, laboratório da Companhia Ipiranga. A verificação de metais nos efluentes foi procedida no CPT (Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas), laboratório da ANP.

A análise de óleos e graxas inclui a medida de substâncias extraíveis por solvente orgânico não polar e é aplicável a amostras de águas naturais e despejos domésticos e industriais sendo indicado para amostras contendo óleos e graxas em concentrações superiores a 10mg/L. Os óleos e graxas são separados por filtração, após acidificação da amostra com ácido sulfúrico. A extração é realizada em aparelho de soxhlet utilizando um solvente orgânico, sendo que o teor de óleos e gorduras corresponde ao peso do resíduo remanescente no balão de destilação após a evaporação do solvente (Macêdo, 2001).

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio molecular necessária à estabilização da matéria orgânica por via química. O processo baseia-se na oxidação de matéria orgânica por uma mistura em ebulição de ácido crômico e ácido sulfúrico (bicromato de potássio em meio ácido). O excesso de bicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal usando “ferroin” (complexo ferroso de ortofenantrolina) (Macêdo, 2001).

Por sua vez, entende-se por DBO a quantidade de oxigênio molecular necessária à estabilização da matéria orgânica carbonada decomposta aerobicamente por via biológica. A DBO5 é uma teste padrão realizado a uma temperatura constante e durante um período de incubação, também fixo, de cinco dias. É medida pela diferença do oxigênio dissolvido antes e depois do período de incubação (Macêdo, 2001).

A análise de sólidos totais baseia-se na sedimentação dos resíduos em suspensão devido à influência da gravidade. A análise utiliza cone de Inhoff preenchido com um

litro da amostra previamente homogeneizada que é mantida em repouso por 45 minutos e a leitura procedida diretamente na escala do cone (Macêdo, 2001).

Na análise de BTEX são detectados os seguintes compostos: benzeno; tolueno; etil-benzeno; para-, meta- e orto-xileno. A metodologia empregada faz uso da técnica de cromatografia gasosa e as condições de análise foram as seguintes:

- cromatógrafo: HP 6890 com injetor automático
- coluna: HP PONA Methyl Siloxane 50 $\mu$ m x 200 $\mu$ m x 0.5 $\mu$ m nominal
- forno: 50°C durante 10 minutos, aquecimento de 10°C/min até o máximo de 180°C mantidos por 20 minutos.
- fluxo de arraste de He: 0.5 ml/min
- volume injetado: 2.0  $\mu$ l

O método para análise de fenóis se baseou no Standard Methods 5530 A,B,D e envolveu a destilação da amostra e posterior reação com 4-amino antipirina, em presença de ferricianeto de potássio, formando um complexo corado de antipirina e posterior análise em Espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu Mod. UV420 ou HACH DR 2000.

O método empregado para análise de metais utilizou espectrometria de absorção atômica sendo que o modelo de aparelho utilizado foi um Variant FS220. Nesta técnica, soluções padrão metálico em ácido nítrico foram diluídas em água destilada (utilizada como controle) e queimadas na chama de óxido nitroso/acetileno do aparelho com conseqüente excitação dos átomos constituintes da amostra. Lâmpadas específicas de cada metal analisado emitem ondas em comprimentos absorvíveis pelos átomos excitados e a radiação não absorvida é detectada, sendo a partir deste dado feito o cálculo da proporção do metal em verificação constituinte da amostra. As concentrações utilizadas para o trabalho em pauta foram de 0,1ppm, 0,3ppm e 0,5ppm para os seguintes metais: ferro (Fe), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn). Os limites de detecção do aparelho são de 5 $\mu$ g/ml para Fe e Ni, 2 $\mu$ g/ml para Cu e 0,5 $\mu$ g/ml para Zn.

### **C) ENSAIOS BIOLÓGICOS**

Os ensaios biológicos empregados foram os de avaliação da citotoxicidade e genotoxicidade em sistemas vegetal – utilizando raízes de cebola (*Allium cepa*)- e animal – através de peixes tilápias (*Oreochromis niloticus*).

### Sistema-teste *Allium cepa*

A exposição de raízes de *Allium cepa* em crescimento é comumente aplicada para testar a citotoxicidade e genotoxicidade de substâncias químicas e a metodologia empregada foi aquela proposta por Rank and Nielsen (1998). Para tanto, os efluentes foram diluídos em água a 10% e 50% e para cada concentração foram utilizados dez bulbos de cebola cujas raízes meristemáticas foram mantidas mergulhadas por 24 horas sob agitação constante. As cebolas foram obtidas na feira do produtor orgânico de Brasília, com o objetivo de estarem livres de agrotóxicos, o que poderia mascarar os resultados dos estudos de citotoxicidade e genotoxicidade (Figura 6).



Figura 6 – Sistema-teste com cebolas (*Allium cepa*).

Procedeu-se, então, a fixação das raízes em ácido acético 45%, coloração com orceína acética a 1% e o esmagamento da extremidade de cada raiz com o auxílio de lamínula. Para cada tratamento, paralelamente, correu-se um grupo com dez bulbos, como controle negativo, submetido à água potável filtrada e declorificada.

As lâminas foram examinadas utilizando-se microscópio de luz com objetiva de 40x, sendo analisadas mil células para a avaliação dos índices mitóticos (IM) e conseqüente avaliação da citotoxicidade. Utilizando-se as mesmas lâminas, foram analisadas cem células em estágios de anáfase-telófase através da objetiva de imersão (100x) para verificação de aberrações cromossômicas estruturais e numéricas, e conseqüente avaliação da genotoxicidade, sendo as aberrações a serem identificadas as dos tipos ponte, fragmento cromossômico e cromossomo disperso (Figura 7).

A análise estatística dos dados foi procedida com a aplicação do teste de U de Mann Whitney, utilizando-se o programa STATISTICA®, considerando  $\alpha=5\%$  para avaliação da significância dos valores registrados para total de células aberrantes e para o IM calculado nos grupos de tratamento quando comparados aos seus respectivos controles.

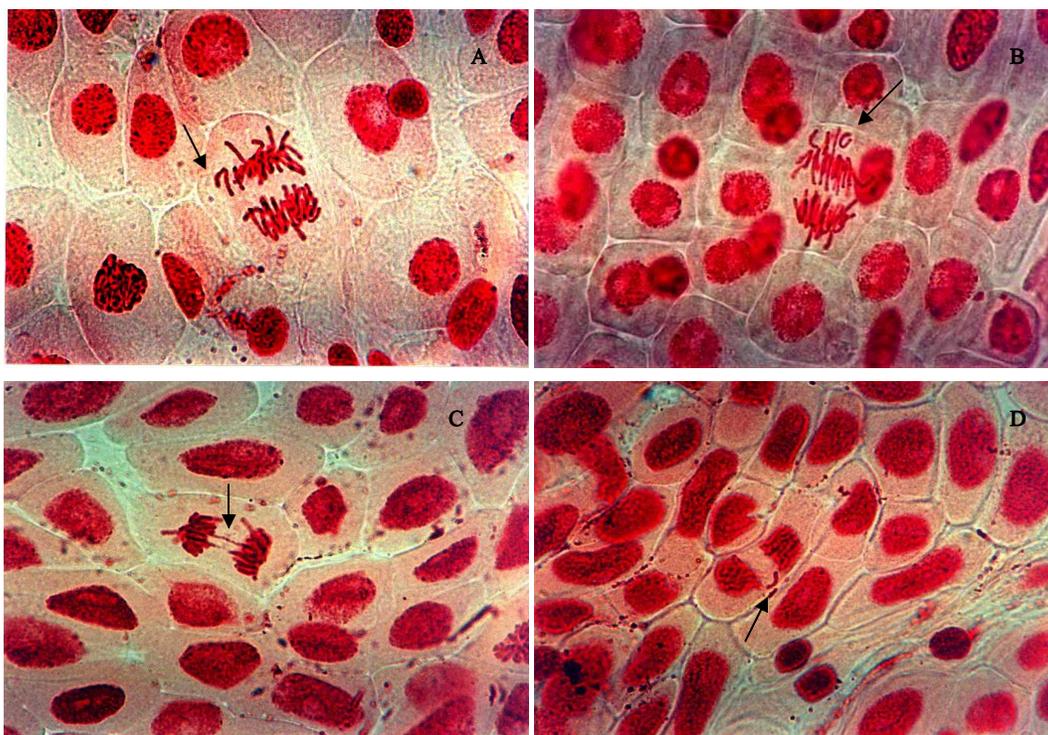


Figura 7 – Modelos de células de meristema apical de cebola analisadas na pesquisa de aberrações cromossômicas em anáfase (A, B e C), evidenciando dispersão de cromossomos em A e B e formação de ponte em C; e em telófase, evidenciando dispersão de cromossomo (setas).

### Sistema-teste *Oreochromis niloticus*

A citotoxicidade foi avaliada através das porcentagens de anormalidades nucleares nos eritrócitos do sangue periférico, enquanto os estudos de genotoxicidade foram realizados através da pesquisa das frequências de micronúcleos (MN) em eritrócitos de sangue periférico. No presente trabalho optou-se como modelo animal o peixe da espécie *Oreochromis niloticus* (Pisces:Characidae) (Figura 8), o qual já é utilizado como sistema de rotina para testes biológicos de toxicidade aquática no Laboratório de Genética da Universidade de Brasília. Os peixes foram provenientes de criatórios da Estação de Piscicultura do Distrito Federal, onde há controle sobre a

sanidade. Na padronização dos ensaios os peixes foram divididos aleatoriamente em grupos de dez com peso padronizado em torno de 50g. Essa etapa do projeto foi aprovada pelo Comitê de Ética em Pesquisa Animal do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília.



Figura 8 – Foto de exemplar de tilápia, com aproximadamente 100 g de peso (*Oreochromis niloticus*) evidenciando seu tamanho médio.

Os procedimentos do ensaio envolveram a exposição dos peixes às mesmas concentrações de 10% e 50% do efluente original diluído em água filtrada e decolorificada por 72 horas. Para o teste com cada amostra, os peixes foram divididos ao acaso em três grupos de dez e acondicionados em aquários de 40 litros com aeração constante. As diluições dos efluentes ocorreram na mesma água utilizada para os controles negativos. Após a exposição, os animais foram sacrificados por decerebração com o auxílio de um estilete e em seguida foi realizada a coleta de sangue periférico a partir das brânquias. Com o sangue extraído foram preparadas lâminas de microscopia óptica utilizando a técnica de esfregaço. As lâminas foram secas ao ar por 24 h, fixadas em metanol por dez minutos e coradas com GIEMSA a 5% por cinco minutos.

A análise das lâminas envolveu a identificação e contagem das células com anormalidades nucleares dos tipos binucleadas, lobuladas, riniformes e chanfradas, conforme mostrado na Figura 9. Para essa avaliação foram contadas 1000 células por peixe, usando objetiva de imersão de 100x.

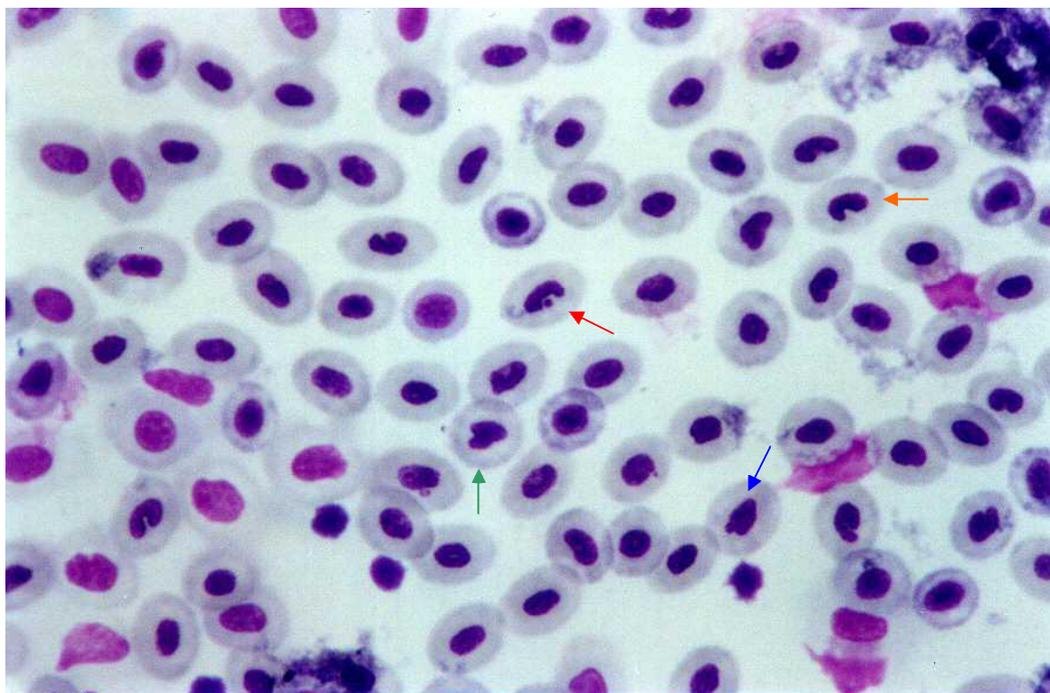


Figura 9 – Eritrócitos de peixes evidenciando anormalidades nucleares dos tipos lobulada (seta azul), riniforme (seta laranja) e chanfrada (seta verde), além da formação de micronúcleo (seta vermelha).

As mesmas lâminas foram utilizadas tanto para a contagem de anormalidades nucleares, como para a pesquisa das freqüências de micronúcleos. Quanto a estes últimos, os critérios adotados para a sua identificação nos eritrócitos foram as seguintes: a) devem ter cerca de um terço do tamanho do núcleo principal, b) não devem tocar o núcleo principal e ter a forma arredondada; e c) não devem refringir, ou seja, devem ter a mesma coloração do núcleo principal.

A análise estatística dos dados também foi procedida com a aplicação do teste de U de Mann Whitney, considerando  $\alpha=5\%$ , utilizando-se o programa STATISTICA<sup>®</sup>, para avaliação da significância dos valores registrados para total de anormalidades nucleares e contagem de micronúcleos nos grupos de tratamento quando comparados ao controle.

## 2. COMPARAÇÃO ENTRE CAIXAS INTEGRANTES DO SISTEMA SAO

A fim de verificar a efetividade do SAO em proceder a separação de água/óleo/sólidos, foi procedida a coleta simultânea de efluente das caixas de areia, separadora e inspeção do posto 3S (cujo SAO foi considerado funcional) e sua

submissão às mesmas análises físico-químicas que os efluentes coletados a partir das caixas de inspeção da primeira etapa da pesquisa.

### **3. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO MATERIAL SÓLIDO RECOLHIDO A PARTIR DA CAIXA DE AREIA**

Durante a pesquisa em campo, foi observada a inexistência de critério no descarte do material residual recolhido a partir das caixas de areia, quando da sua limpeza. Considerando que este material poderia corresponder a uma fonte de contaminação e poluição, foi procedida a sua coleta em seis postos dentre aqueles envolvidos na avaliação dos efluentes para citotoxicidade e genotoxicidade e procedidas as análises de óleos e graxas e metais.

O ensaio de óleos e graxas em sólidos foi procedido pelo laboratório Hidrosolo e sua determinação quantitativa se fez pela aplicação de método gravimétrico conjugado a extração com hexano, baseado no princípio de solubilidade comum deste tipo de composto em um solvente orgânico. A metodologia usada foi aquela descrita no método 5520B (Partição – método gravimétrico) da 20ª edição do Standart Methods for Exanination of Water and Waste Water.

A caracterização dos metais foi procedida pela Infineum aplicando o método da American Society for Testing and Materials (ASTM) D5185 para determinação de elementos aditivos, metais e contaminantes. O equipamento empregado foi um espectômetro de Plasma (ICP-OES) do tipo seqüencial, modelo Liberty RL (Varian).

Devido à origem do material, foram pesquisados, preferencialmente, metais de desgaste, a saber, alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb), silício (Si), estanho (Sn), titânio (Ti), vanádio (Vn) e zinco (Zn). Os limites de detecção dos elementos, em ppm, foram os seguintes: Al, Ba, Cd e Fe 0,0015; Cr e Mo 0,0040; Cu 0,0020; K 0,010; Mg 0,0001; Mn 0,0003; Na 0,0010; Ni 0,0055; Pb 0,014; Si 0,0050; Sn e Ti 0,015; Vn 0,0020; e Zn 0,0009.

A exclusão de dois postos dentre os oitos de onde foram coletados efluentes decorreu da alteração dos sistemas destes após reformas promovidas nos estabelecimentos, descaracterizando-os para fins de comparação com o sistema SAO dos demais postos.

## 4. ANÁLISES APLICÁVEIS A LUBRIFICANTES

### A) PREPARO DAS AMOSTRAS

Três tipos de lubrificantes foram usados nos ensaios relativos aos óleos lubrificantes: a) óleo acabado - mistura de diversos lubrificantes comerciais, e, portanto acabados, na proporção do percentual de vendas de cada um deles nos postos revendedores no mercado local; b) óleo usado - óleo contaminado por substâncias durante o uso e/ou após descarte; e c) óleo rerrefinado - óleo usado tratado para restaurar as propriedades do óleo acabado.

Tanto o óleo usado e o rerrefinado foram obtidos com a Lwart, empresa líder de mercado na coleta e reciclagem de óleo usado, inclusive no Distrito Federal. A fim de definir a proporção dos óleos para obtenção da amostra de óleo acabado, se recorreu aos dados sobre os tipos e volumes dos lubrificantes mais comercializados em cada posto revendedor pesquisado. No entanto, devido à falta de precisão nas informações fornecidas pelos trocadores, principalmente no tocante ao volume, a composição da amostra representativa se baseou no balanço de produtos comercializados por uma rede de postos do Distrito Federal durante um mês. Esta rede era composta, à época, de 87 postos correspondendo a cerca de 29% do mercado local e compreendendo as bandeiras BR, Texaco, além de postos bandeira branca. No entanto, também foram incluídas informações referentes a 44 postos não constituintes da rede com o intuito de fazer integrar na mistura lubrificantes de bandeiras não contempladas (Figura 10).

Os produtos foram obtidos a partir do estoque de lubrificantes do laboratório da ANP (CPT), coletados no programa de monitoramento da qualidade de óleos lubrificantes promovido pela Agência. Da listagem original apenas não integraram a mistura os óleos Texaco Dois Tempos e Turbo L por sua indisponibilidade no estoque do CPT àquela época. No entanto, tal aspecto não compromete a representatividade da amostra, pois o volume correspondente a cada um deles era reduzido (0,7% para cada um deles).

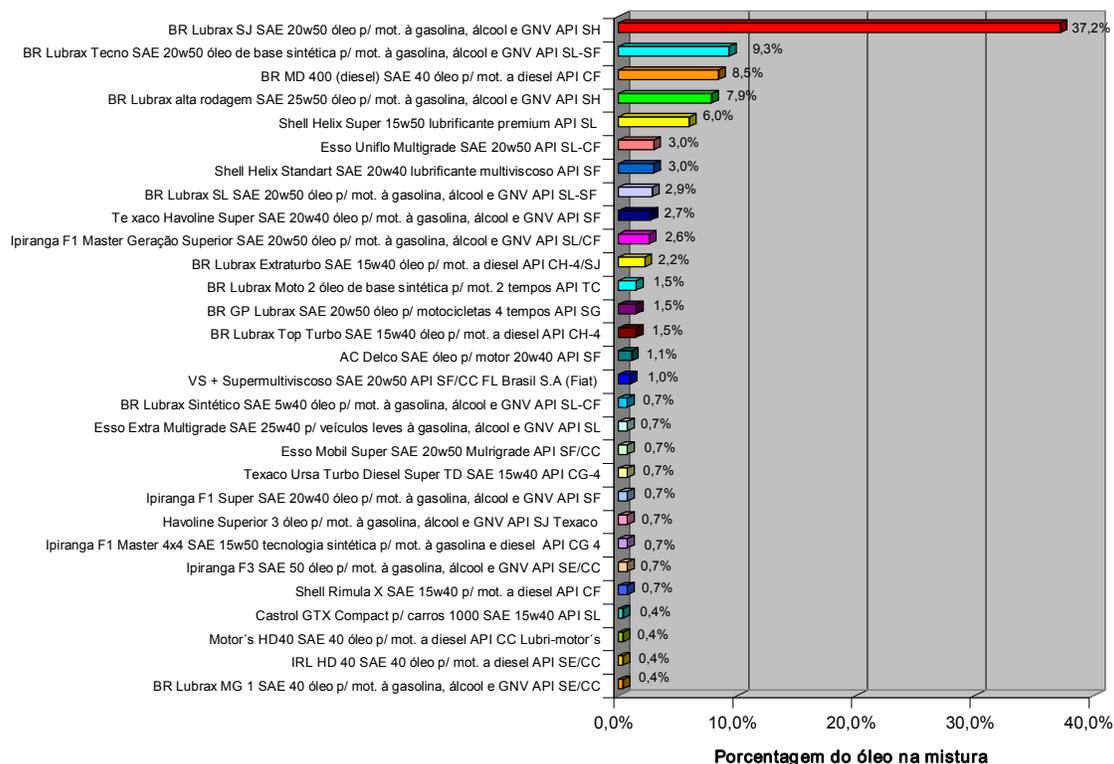


Figura 10 – Tipos e porcentagem de óleos lubrificantes adicionados à mistura correspondente à amostra de óleo lubrificante acabado.

## B) CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A avaliação físico-química foi procedida pela Infineum utilizando os métodos indicados pela ASTM e envolveu as seguintes análises: índice de viscosidade (calculado utilizando a viscosidade cinemática a 40 e 100°C) (ASTM D445 e D2270); ponto de fulgor (ASTM D92); detecção de água em produtos de petróleo (ASTM D95); determinação de elementos aditivos, metais e contaminantes (ASTM D5185); e número básico total (TBN) (ASTM D2896).

A técnica de infravermelho foi usada para fazer uma comparação da composição dos três tipos de lubrificantes testados. O equipamento empregado foi um Spectrum One FT-IR da Perkin Elmer Instruments utilizando as seguintes condições de análise: range scan com início em 4000,00  $\text{cm}^{-1}$  e fim em 450,00  $\text{cm}^{-1}$  em número de 4, resolução 4,00  $\text{cm}^{-1}$ ; velocidade de varredura de 0,2  $\text{cm/s}$  e porcentagem de transmitância (T%) como unidade de intensidade de bandas.

### C) ENSAIO BIOLÓGICO

Para avaliação da citotoxicidade e genotoxicidade dos óleos lubrificantes acabado, usado e rerrefinado, foi investigada a proporção de eritrócitos policromáticos/normocromáticos (EPC/ENC) e procedida a contagem de MNs em amostras de sangue periférico de camundongos expostos dermicamente.

Os camundongos albinos do tipo suíço, procedentes do Biotério da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto – USP, tinham 60 dias de vida e pesavam  $30 \pm 2$ g. Após a aclimatização em recinto apropriado no Laboratório de Genética, os animais foram distribuídos aleatoriamente em grupos de oito animais para os oito tratamentos diferentes, a saber: 1) controle; 2) óleo acabado – única aplicação, via dermal por 72 horas; 3) óleo rerrefinado - única aplicação, via dermal por 72 horas; 4) óleo usado - única aplicação, via dermal por 72 horas; 5) controle positivo 1 – aplicação única de 25 mg/kg peso corporal de ciclofosfamida intraperitonealmente por 24 horas; 6) controle positivo 2 – aplicação única de 25 mg/kg peso corporal de ciclofosfamida intraperitonealmente por 48 horas; 7) controle positivo 3 – aplicação única de 40 mg/kg peso corporal de ciclofosfamida diluída em glicerina por 72 horas, via dermal; e 8) controle positivo 4 - aplicação diária de 40 mg/kg ciclofosfamida diluída em glicerina diariamente por 72 horas (3 X 72 h) via dermal.

Os animais tratados topicamente tiveram o dorso raspado expondo uma área de pele de  $2\text{cm}^2$  (Figura 11) e, após a aplicação dos tratamentos, foram mantidos em gaiolas individuais para evitar transferência do composto em teste entre os animais pela ingestão.

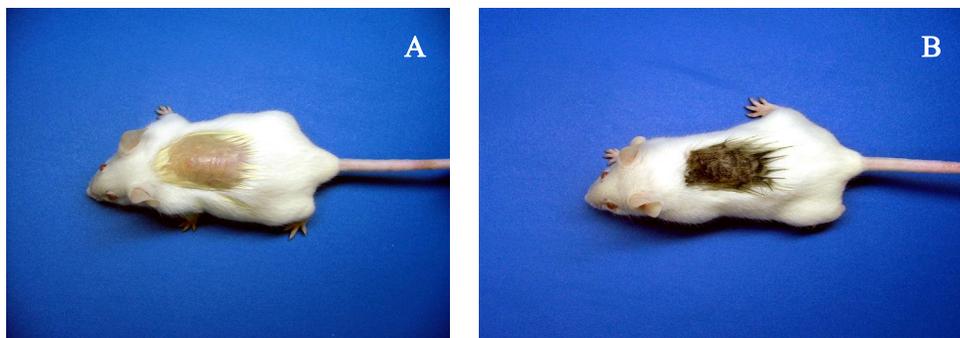


Figura 11 – Tratamentos dérmicos com óleos rerrefinado (A) e acabado (B) aplicados em camundongos após raspagem do dorso.

Para amostragem, os animais foram sacrificados por deslocamento cervical e o sangue periférico foi coletado através de punção cardíaca. As lâminas foram preparadas por esfregaço, deixadas secar ao ar por 24 horas, fixadas com metanol por 10 minutos e coradas com laranja de acridina de acordo como método de Hayashi (1990). As análises foram realizadas em microscópio de fluorescência Zeiss Axioskop 2, usando filtro de 360nm.

Para cada animal, foram observados 2000 eritrócitos policromáticos (EPCs) e 2.000 eritrócitos normocromáticos (ENCs), sendo que a contagem de micronúcleos foi feita apenas nos EPCs. Os EPCs foram identificados como retículos vermelho-amarelado fluorescentes no citoplasma e micronúcleos nas cores verde-amarelado fluorescentes. Os ENCs foram identificados pelo seu tom verde fluorescente pálido. A relação EPC/ENC, obtida nos grupos de tratamento, foi comparada com a do grupo controle na avaliação de citotoxicidade.

Da mesma forma, a análise estatística dos dados foi procedida com a aplicação do teste de U de Mann Whitney, considerando  $\alpha=5\%$ , utilizando-se o programa STATISTICA<sup>®</sup>, para avaliação da significância dos valores registrados para a proporção de MN em EPCs nos grupos de tratamento quando comparados ao controle.

## RESULTADOS

### 1. BANCO DE DADOS

De acordo com os dados obtidos, foi possível constatar que 27% dos postos revendedores do DF visitados localizam-se em Brasília (14% na Asa Norte e 13% na Asa Sul), seguida das cidades satélites de Taguatinga com 12%, Ceilândia com 7%, Samambaia e Lago sul, ambas com 6%, e Gama com 5%. As demais cidades têm concentrações de postos menores que 4% (Figura 12).

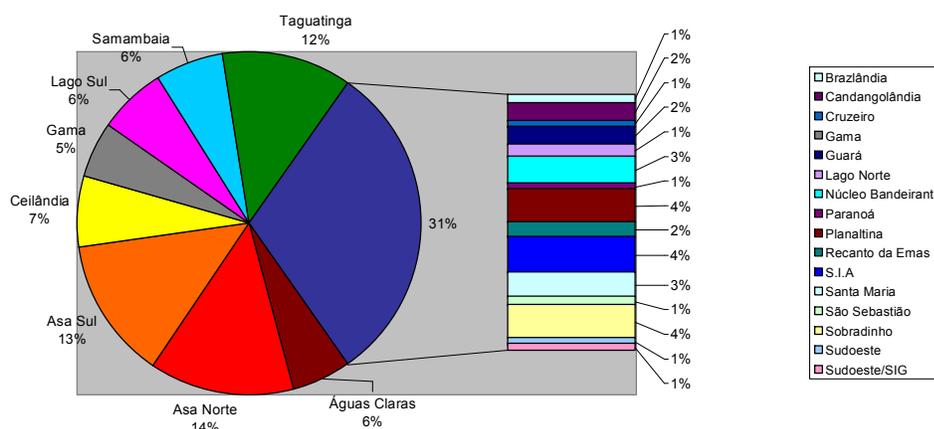


Figura 12 – Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis por cidade do Distrito Federal.

Para melhor caracterização dos problemas identificados nos postos revendedores relacionados ao gerenciamento dos resíduos gerados, os mesmos foram classificados de acordo com a medida necessária para sua correção em estruturais e operacionais. Os primeiros se referem àqueles problemas que podem ser corrigidos apenas com alterações físicas dos sistemas e geralmente envolvem obras de engenharia civil. Os segundos, por sua vez, estão relacionados aos procedimentos de manutenção e conservação, como a limpeza do sistema.

A fim de auxiliar esta avaliação, também se recorreu aos registros fotográficos efetuados dos sistemas e suas caixas componentes durante as visitas. Alguns dos problemas identificados estão exemplificados nas fotos constituintes das Figuras 13-16.

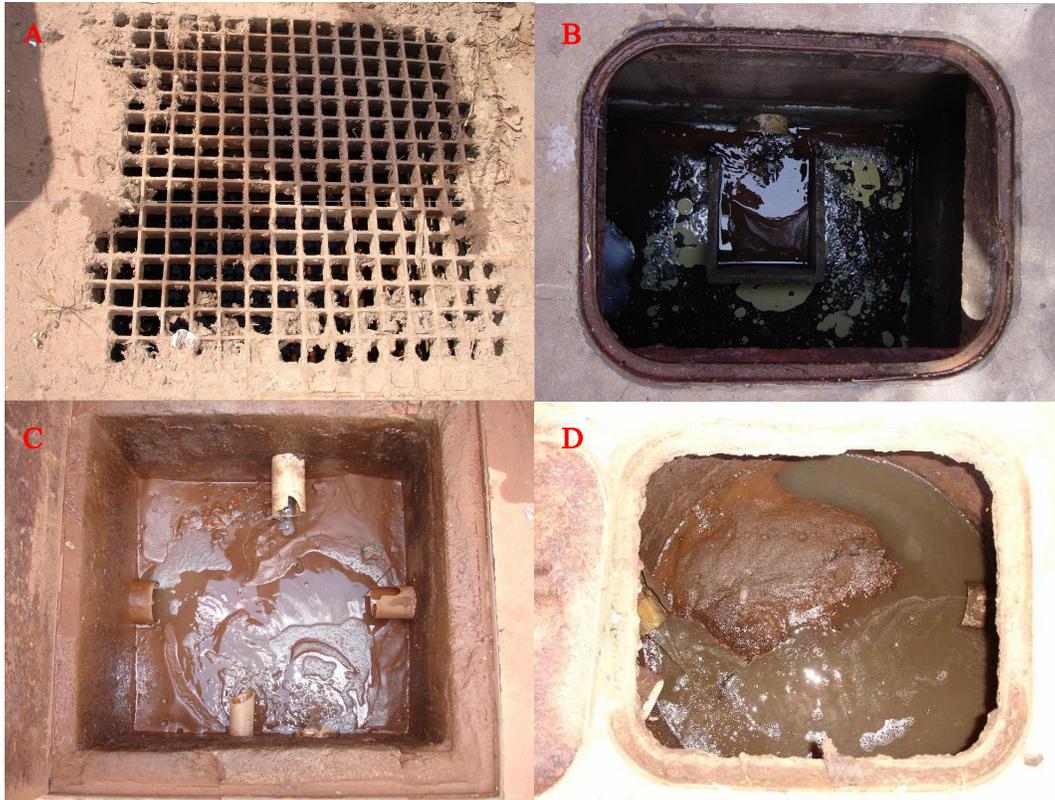


Figura 13 – Fotos de caixas de areia exemplificando problemas referentes à cobertura inadequada (A), arquitetura e dimensão inadequadas (B) e ao acúmulo de resíduo sólido (C-D).



Figura 14 – Fotos de caixas de inspeção exemplificando problemas referentes ao de excesso de resíduos sólidos (A) e óleo (B).



Figura 15 – Fotos de caixas separadoras exemplificando problemas referentes ao posicionamento inadequado da saída do óleo (A), arquitetura inadequada do tubo condutor para caixa de inspeção/esgoto (B), saída do óleo encoberta por efluente (C) e acúmulo de resíduo sólido (D-G) e efluente (H).



Figura 16 – Fotos de caixas coletoras de óleo exemplificando problemas referentes à falta de registro (A-B) e ao acúmulo de efluente (C-F).

Utilizando estas ferramentas, foi possível verificar que em 86% dos postos revendedores visitados foi identificado, pelo menos, um dos tipos de problemas, estrutural ou operacional, além dos 10% referentes aos postos sem SAO instalado (Figura 17).

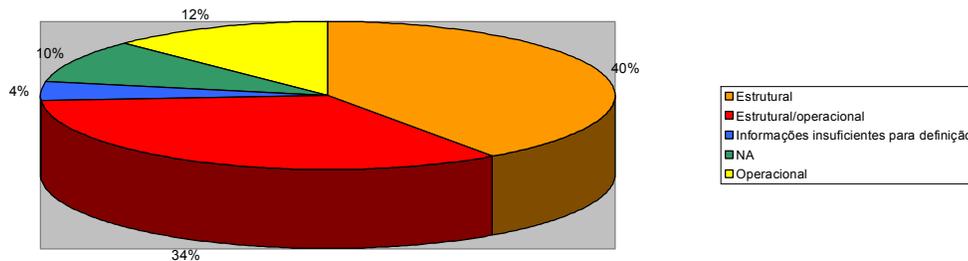


Figura 17 – Distribuição percentual dos tipos de problemas identificados nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A legenda NA (não aplicável) se refere aos postos sem sistema SAO instalado.

Os problemas estruturais mais frequentes registrados (com incidência maior que 5%) foram a falta de registro na coletora de óleo (27%), falta de cobertura ou cobertura parcial das canaletas de drenagem para o SAO (23%), SAO incompleto pela ausência de uma ou mais caixas obrigatórias (15%), inexistência de SAO (9%) e arquitetura do SAO não correspondente ao estabelecido nas normas aplicáveis (7%) (Figura 18).

Quanto aos problemas operacionais, verificou-se que são duas as grandes deficiências apresentadas pelos postos revendedores entrevistados, a saber, a limpeza insuficiente do sistema SAO, verificada em 56% dos estabelecimentos, e o acúmulo de resíduo na caixa coletora de óleo, constatada em 40% dos postos, e decorrente, basicamente, da operação inadequada do registro (Figura 19). A limpeza deficiente pode prejudicar a separação do efluente, pois o acúmulo de resíduo pode alterar as dimensões adequadas das caixas além de promover o entupimento dos dutos de comunicação entre as mesmas.

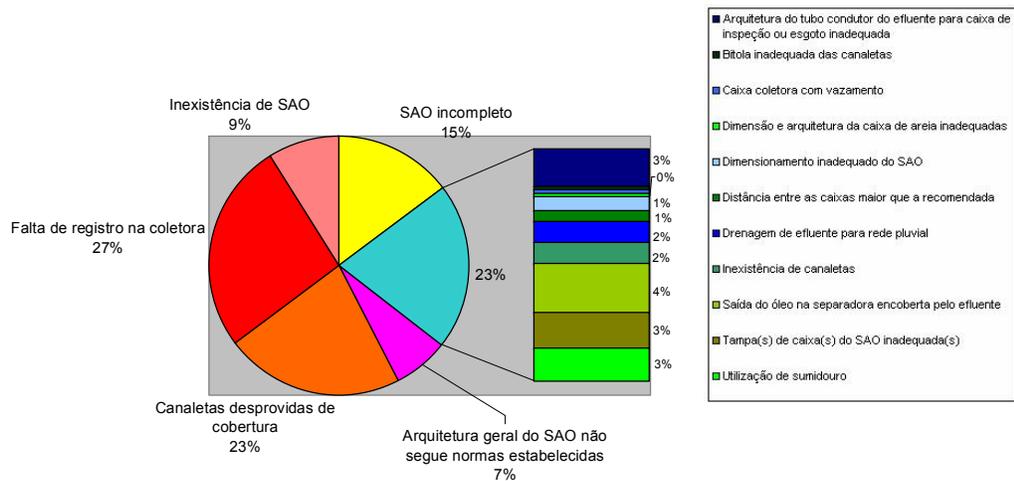


Figura 18 – Tipos e percentual de problemas estruturais identificados nos sistemas SAO instalados nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados.

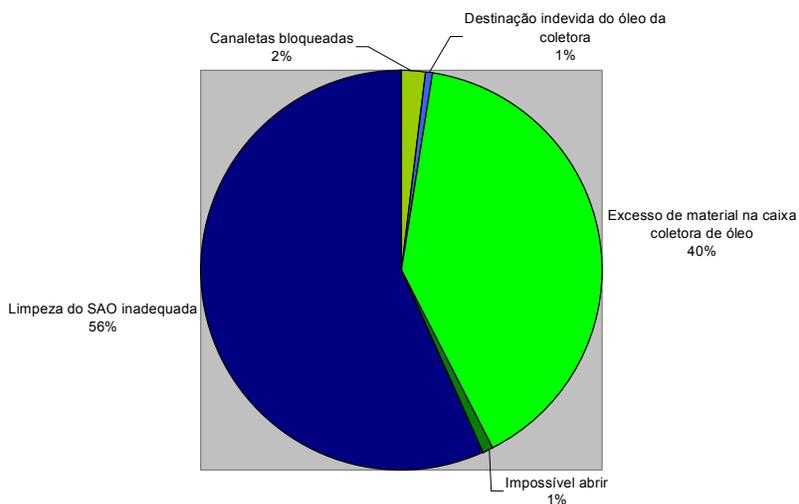


Figura 19 – Tipos e percentual de problemas operacionais identificados nos sistemas SAO instalados nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados.

Sobre as configurações observadas para os sistemas SAO (Figura 20), foi constatado que, apesar da maioria dos postos entrevistados (68%) terem o sistema instalado, em 31% ou as caixas não apresentaram diferenciação funcional suficiente para distingui-las (5%), ou não tinham sistema instalado (10%), ou ainda o sistema se mostrava incompleto (16%). Estes dois últimos aspectos, inclusive, estão relacionados entre os problemas estruturais de maior frequência, como já visto.

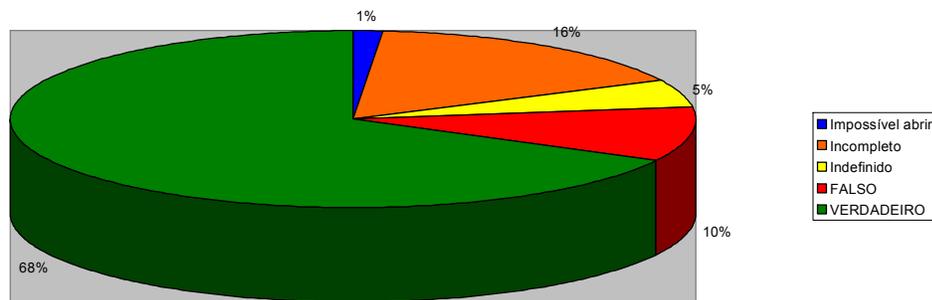


Figura 20 – Distribuição percentual das configurações de SAOs observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem sistema SAO instalado, respectivamente, enquanto que por INDEFINIDO entende-se aquele sistema em que não se distingue a funcionalidade das caixas integrantes.

Com relação ao SAO incompleto, especificamente, foi observado que a caixa que apresenta maior proporção de ausência é a de areia (26%) (Figura 21). Isso se deve ao fato de que em muitos postos utiliza-se substituir a caixa de areia do sistema por outras de pequeno porte instaladas na pista de abastecimento. Estas caixas, realmente, fazem conexão com as demais caixas integrantes do SAO, mas devido às suas dimensões reduzidas não se mostram eficientes na separação de sólidos. Desta forma, e em acordo com a recomendação do fiscal da Caesb, as caixas instaladas na pista não se prestam para substituição das caixas de areia do SAO e têm função mais relacionada à drenagem do que à separação.

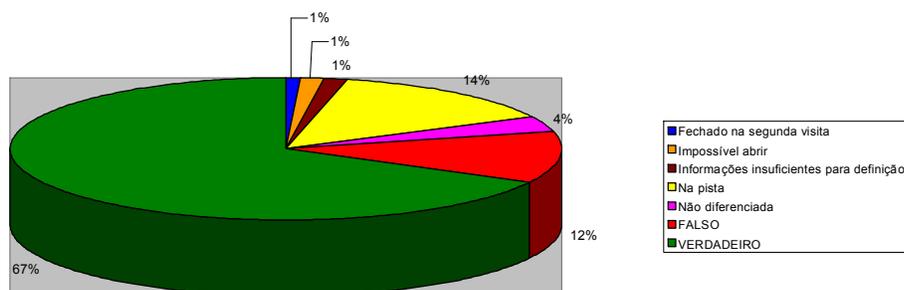


Figura 21 – Distribuição percentual das configurações da caixa de areia observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem caixa de areia instalada, respectivamente, enquanto que por NÃO DIFERENCIADA entende-se a caixa cuja funcionalidade não é distinguível das demais caixas integrantes do sistema.

Por sua vez, as caixas separadora e coletora apresentaram proporções de ausência nos sistemas SAO similares (11 e 12%, respectivamente) (Figuras 22 e 23), sendo que a retirada do óleo do SAO, nestes casos, se faz manualmente o que aumenta o risco de drenagem do óleo para a rede de esgoto.

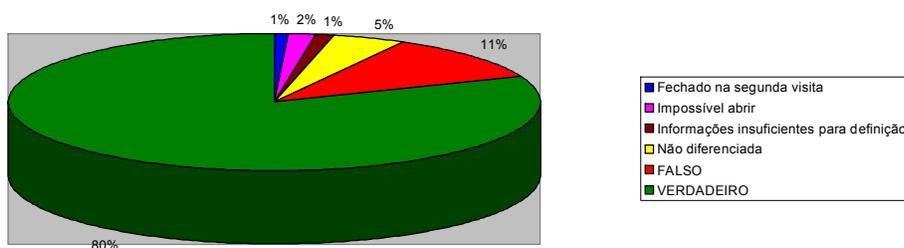


Figura 22 – Distribuição percentual das configurações de caixa separadora observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a

postos com e sem caixa de areia instalada, respectivamente, enquanto que por NÃO DIFERENCIADA entende-se a caixa cuja funcionalidade não é distinguível das demais caixas integrantes do sistema.

Quanto às caixas coletoras de óleo, ainda foi possível constatar que 28% dos postos entrevistados não dispunham de registro instalado (Figura 23). O registro tem a função de controlar o fluxo de óleo para a caixa coletora, de forma que, se operado corretamente e aberto apenas quando necessário, se evita a ida de água para a coletora e sua mistura com o óleo lá acumulado. Em alguns casos, quando a manutenção se mostra deficiente, o volume de material acumulado pode ser tal que alcança a saída do óleo e prejudica a drenagem do mesmo. De fato, em 6% dos postos visitados não foi possível sequer verificar a existência do registro dada a quantidade de efluente na caixa coletora. A consequência da drenagem prejudicada é o acúmulo de óleo na separadora que pode ser conduzido, indevidamente, para a caixa de inspeção ou diretamente para a rede de esgoto. Segundo o fiscal da Caesb, o registro é um mecanismo de segurança e se o SAO estiver corretamente instalado e operado, não influenciará a separação. No entanto, dada a sua importância, sua ausência caracteriza um problema de ordem estrutural.

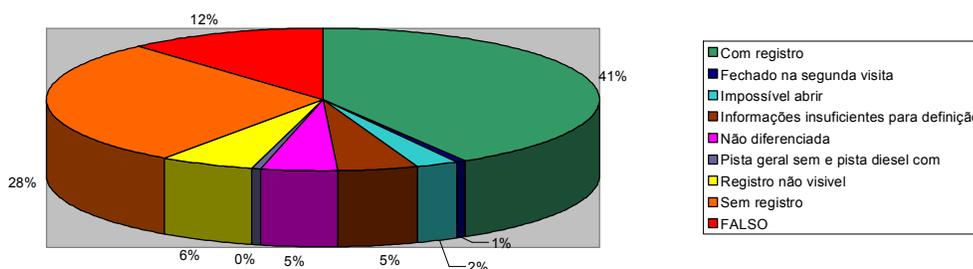


Figura 23 – Distribuição percentual das configurações da caixa coletora de óleo observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem caixa coletora de óleo instalada, respectivamente, enquanto que por NÃO DIFERENCIADA entende-se a caixa cuja funcionalidade não é distinguível das demais caixas integrantes do sistema.

Ainda com base nos dados obtidos com o questionário aplicado nos postos visitados, foi possível verificar que, apesar de 59% dos estabelecimentos apresentaram suas canaletas completamente protegidas pela cobertura da pista de abastecimento, em 25% esta proteção é apenas parcial e em 9% as canaletas estão totalmente descobertas ou mesmo não existem (Figura 24).

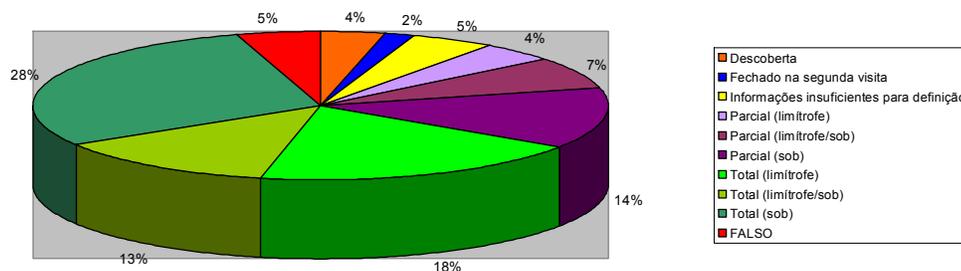


Figura 24– Distribuição percentual das configurações da cobertura das canaletas observadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A legenda FALSO refere-se a postos sem canaletas instaladas.

Para melhor compreensão, o Anexo 2 apresenta, esquematicamente, a classificação adotada para relação canaletas x cobertura da pista de abastecimento.

A importância da cobertura das canaletas reside no fato de que a dimensão do sistema SAO é apropriada para o fluxo habitual de efluentes daquele posto e pode não se mostrar eficiente para um volume maior, comprometendo a separação. Assim, quando não está protegida pela cobertura, a canaleta de drenagem está propensa a receber um volume extra de efluente derivado da água proveniente das chuvas. Pelo mesmo motivo, recomenda-se o uso de tampas adequadas que vedem a entrada das caixas. Ademais, a destinação adequada da água da chuva é a rede pluvial, uma vez que seu direcionamento para a rede de esgoto pode resultar em sobrecarga de efluentes nas estações de tratamento.

Quanto à destinação do efluente após a separação, foi possível observar que 3 % dos postos entrevistados utilizam meios não aprovados de eliminação dos efluentes, a saber, rede pluvial (1%) e sumidouro (2%) (Figura 25). O despejo de efluente com resíduos de óleo/graxa além de sedimentos nas galerias de águas pluviais corresponde a um grave problema, uma vez que permite que material sem tratamento alcance corpos d'água. Os sumidouros, por sua vez, correspondem a fossas sem impermeabilização que permitem a absorção pelo solo do efluente e o resíduo nele contido, podendo, inclusive, promover a contaminação do lençol freático.

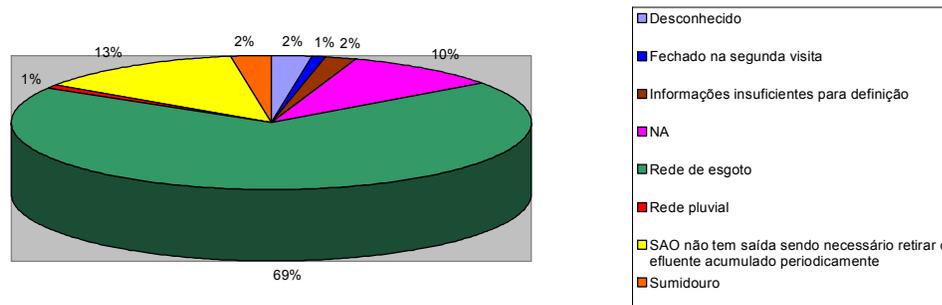


Figura 25 – Distribuição percentual da destinação do efluente após separação observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A legenda NA (não aplicável) refere-se aos postos sem sistema SAO instalado.

Alguns postos não têm comunicação com a rede de esgoto e se utilizam de fossas para acumular o efluente após sua separação. Esta situação foi observada em 13% dos estabelecimentos visitados, sendo que os dois métodos mais empregados para o esgotamento dessas fossas são a utilização do serviço de caminhões limpa-fossa (59%) e reuso para irrigação (20%) (Figura 26). De acordo com o fiscal da Caesb, não há empecilho para reuso do efluente que é empregado, principalmente, na irrigação de gramados.

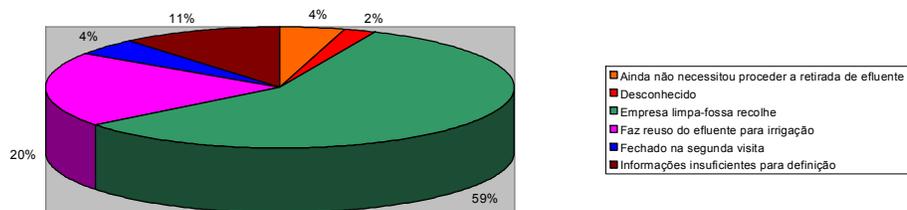


Figura 26 – Distribuição percentual da destinação do efluente acumulado em SAO sem saída observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados.

Quanto ao material sólido retirado da caixa de areia quando de sua limpeza, foi possível verificar que os destinos mais comuns do resíduo sólido (com incidência maior que 5% nos estabelecimentos) são o lixo convencional (24%), seguido pelo recolhimento por supervisor da rede (16%) e contratação de empresa limpa-fossa (14%), sendo que em 8% dos postos o destino do material é desconhecido (Figura 27).

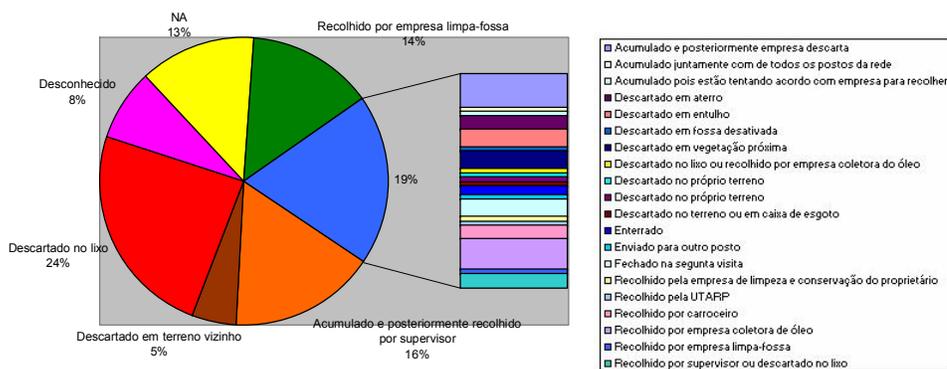


Figura 27 – Distribuição percentual da destinação do material sólido retirado da caixa de areia observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A legenda NA (não aplicável) refere-se aos postos sem caixa de areia instalada.

A periodicidade de limpeza das caixas mais freqüente (com incidência maior que 10% nos postos entrevistados) é a semanal (23%), seguida da quinzenal (12%) e mensal (10%) (Figura 28), sendo que 49% dos postos revendedores visitados procedem a limpeza dentro do prazo quinzenal recomendado pela Caesb, contra 24% que não o fazem e 8% que não adotaram uma rotina de limpeza (Figura 29).

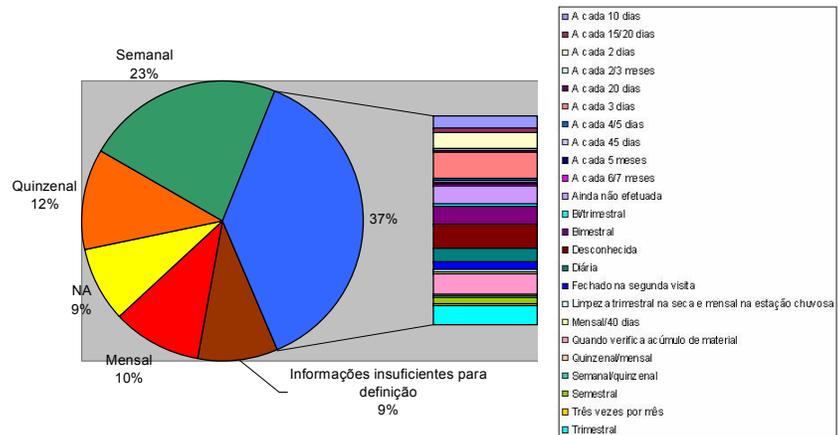


Figura 28 – Distribuição percentual da freqüência de limpeza das caixas observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A legenda NA (não aplicável) refere-se aos postos sem sistema SAO instalado.

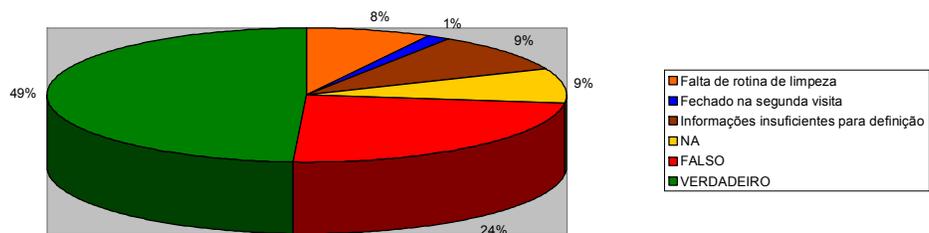


Figura 29 – Percentual da freqüência de limpeza das caixas observada nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados que obedecem à recomendação da Caesb de limpeza a cada 15 dias. A legenda NA (não aplicável) refere-se aos postos sem sistema SAO instalado.

O compartilhamento de SAO entre pista de abastecimento e box de lavagem de automóveis pode resultar em entrada adicional de efluente que pode comprometer a separação, caso o sistema não esteja ajustado para um fluxo maior.

Ademais, a lavagem de veículos, conforme estudo realizado na Suécia (Paxeus, 1996), demonstrou ser uma das atividades que mais intensamente afetam as redes de tratamento de água municipais. Os componentes mais abundantes são hidrocarbonetos alifáticos e alquilbenzenos originados de solventes baseados em petróleo. No entanto, com exceção de diversos poluentes tratáveis a contribuição da lavagem de veículos para a carga total dos servidores por poluentes orgânicos individualmente é reduzida.

Conforme a pesquisa junto aos postos, 44% dos estabelecimentos usam deste mecanismo e, portanto, devem estar atentos à sobrecarga do SAO (Figura 30).

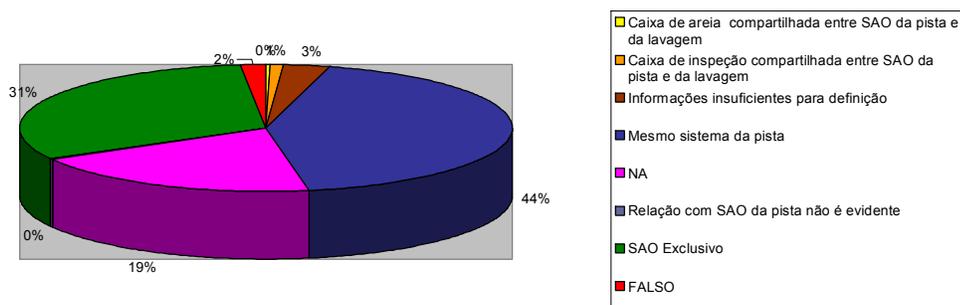


Figura 30 – Distribuição percentual da ocorrência de compartilhamento de SAO entre pista de abastecimento e box de lavagem nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A legenda NA (não aplicável) refere-se aos postos que não oferecem o serviço de lavagem de automóveis, enquanto FALSO refere-se àqueles postos que não possuem sistema SAO instalado para atender a lavagem.

A pesquisa nos postos revelou, também, que 87% dos estabelecimentos, além de comercializar combustíveis, oferecem serviços de troca de óleo o que corresponderia à cerca de 245 postos revendedores.

Apesar da constatação durante as visitas de que existiria uma relação direta entre a antiguidade do posto (desde que não tenha se submetido a reformas) e a identificação

de problemas relativos ao sistema SAO, não foi possível estabelecer o mesmo raciocínio para as cidades do DF. Ou seja, não se pode afirmar que a ocorrência de problemas estruturais e/ou operacionais é mais freqüente em regiões de povoamento mais antigas, como corrobora a análise dos mapas (Anexo 3).

Para melhor caracterizar os efluentes avaliados nos ensaios físico-químicos e biológicos, foi procedido um detalhamento do perfil dos oito postos selecionados de cujas caixas foi procedida a coleta de efluente, inclusos os tipos de problemas estruturais e operacionais (Tabela 8).

Tabela 8 – Perfil estendido dos postos selecionados para coleta de efluentes.

<b>Posto</b>	<b>Tipo de problema estrutural detectado</b>	<b>Tipo de problema operacional detectado</b>
1S	<ul style="list-style-type: none"> <li>• canaletas desprovidas de cobertura</li> <li>• dimensionamento inadequado da caixa de areia.</li> </ul>	-
2S	<ul style="list-style-type: none"> <li>• inexistência de SÃO</li> </ul>	NA
3S	-	-
4S	<ul style="list-style-type: none"> <li>• arquitetura geral do SAO não segue normas estabelecidas</li> <li>• dimensão e arquitetura da caixa de areia inadequadas</li> <li>• SAO incompleto (inexistência de caixa coletora de óleo)</li> </ul>	-
1N	<ul style="list-style-type: none"> <li>• canaletas desprovidas de cobertura</li> <li>• dimensionamento inadequado da caixa de areia</li> <li>• falta de registro na caixa coletora de óleo</li> </ul>	-
2N	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dimensionamento inadequado do SAO (quantidade de caixas de areia não condizentes com a quantidade de box de lavagem)</li> <li>• falta de registro na coletora</li> </ul>	-
3N	<ul style="list-style-type: none"> <li>• falta de registro na coletora</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• limpeza inadequada do SÃO</li> <li>• excesso de material na caixa coletora de óleo</li> </ul>
4N	<ul style="list-style-type: none"> <li>• canaletas desprovidas de cobertura</li> <li>• SAO incompleto (inexistência de caixas de areia e coletora de óleo)</li> <li>• dimensionamento inadequado da caixa separadora</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• limpeza inadequada do SÃO</li> </ul>

NA – não aplicável.

Finalmente, para melhor compreensão dos resultados apresentados são necessários esclarecimentos sobre alguns critérios utilizados:

- a verificação de registro não visível foi considerado como um problema operacional apesar de poder configurar um problema estrutural (caso o mesmo realmente não existisse), sendo seu tipo enquadrado como "excesso de material na coletora";
- o enquadramento de alguns postos para algumas características no rótulo "informações insuficientes para definição" correspondeu a estabelecimentos que não foram contemplados por uma segunda visita não sendo possível complementar a pesquisa com informações mais aprofundadas, ou havia contradição entre as informações obtidas em diferentes visitas ou, ainda, não foram registradas em decorrência da dúvida dos atendentes ou lapso do entrevistador;
- a fim de tornar a avaliação da limpeza do SAO menos subjetiva, adotou-se como pré-requisito para enquadrá-la como "inadequada" a existência de material sólido suficiente para promover o entupimento da saída do óleo para a coletora;
- sistemas indefinidos foram rotulados como detentores de problema estrutural sendo a descrição de seu tipo a de que a "arquitetura geral do SAO não segue normas estabelecidas";
- a tomada das medidas das caixas e o cálculo do volume das mesmas foi procedido apenas nos oito postos onde foi coletado efluente por razões práticas;
- o erro estimado para coleta de dados foi de 2,5% baseado na quantidade de casos em que ocorriam discrepância entre os dados coletados nos postos - fornecidos pelos representantes do estabelecimento - e os registros fotográficos do respectivo sistema, quando comparados. Observar que os dados que constaram no banco correspondem aos corrigidos e não ao reportado com erro pelo atendente.

## 2. ANÁLISES APLICÁVEIS AOS EFLUENTES ELIMINADOS PELOS POSTOS

A análise dos resultados obtidos com os ensaios físico-químicos e biológicos dos efluentes recolhidos do sistema SAO permitiu constatar que o mesmo é capaz de reduzir a proporção dos elementos considerados tóxicos ou poluentes, mas que sua eficiência é limitada, não sendo capaz de eliminá-los por completo (Tabela 9).

Tabela 9 – Ensaio físico-químicos para os efluentes das caixas que antecedem o descarte nos oito postos objetos de coleta.

	1S	2S	3S	4S	1N	2N	3N	4N	Regulação
pH	5,7	6,13	6,54	6,55	5,46	6,21	6,42	5,15	6-10*
Sólidos suspensos totais (mg/L) (max)	176	23	15	599	51	34	88	138	540*
Sólidos suspensos totais voláteis (mg/L) (max)	97	10	8	177	31	17	39	122	450*
Sólidos totais fixos (mg/L) (max)	79	13	7	422	20	17	49	16	810*
DQO (mg/L) (max)	1.041	3.701	90	760	456	22	525	700	810*
DBO (mg/L) (max)	940	2.400	50	500	140	22	230	700	540*
Óleos e graxas (mg/L) (max)	60	104	100	54	64	60	21	200	150*
Benzeno (µg/L) (max)	ND	381,10	22,08	9,15	ND	ND	<1,0	36.823,79	5,0**
Tolueno (µg/L) (max)	ND	1.314,36	24,08	45,02	40,98	ND	27,21	14.765,25	700**
Etil-benzeno (µg/L) (max)	ND	359,20	ND	NV	20,52	ND	20,04	77.139,25	300**
Xilenos (µg/L) (max)	ND	2.220,96	ND	45,89	52,93	ND	202,25	45.449,00	500**
Fenóis (mg/L) (max)	0,573	10,236	0,417	0,126	1,402	<0,0001	0,165	8,876	5,0*
Cobre (mg/L) (max)	0,000	0,008	0,011	0,004	0,018	0,036	0,152	0,046	1,5*
Ferro (mg/L) (max)	ND	ND	0,359	0,470	ND	ND	ND	ND	0,3**
Níquel (mg/L) (max)	0,118	0,079	ND	ND	ND	0,058	0,012	ND	2,0*
Zinco (mg/L) (max)	0,050	0,040	0,014	0,022	0,006	0,005	0,123	0,172	5,0*

ND – não detectado      NV – não verificado

\* Decreto nº 18.328, de 18 de junho de 1997 (DF)

\*\* Decisão de Diretoria da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb) nº 195/2005-E, de 23 de novembro de 2005 – valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo

Exemplificando, o posto 2S, que não possuía instalado qualquer tipo de SAO, (Tabela 8) apresentou valores não conformes às normas vigentes para os ensaios de DQO, DBO, fenóis além de BTEX (Tabela 9). Na análise biológica para avaliação da

citotoxicidade e genotoxicidade, o efluente deste posto foi capaz de promover a inibição completa do desenvolvimento das raízes de todas as cebolas utilizadas nas diluições de 10 e 50%. Já no ensaio com peixes, para avaliação da citotoxicidade e mutagenicidade, o efluente foi tóxico o suficiente para causar a morte de todos os animais submetidos ao tratamento nas diluições de 5, 10 e 50%. A propósito, o efluente do posto 2S demonstrou ser o de maior toxicidade, sendo necessária uma diluição de 100 vezes do material bruto para que se desse prosseguimento aos ensaios biológicos.

Por sua vez, o posto 4N, cujo sistema incluía tanto problemas operacionais, relativos à limpeza inadequada do SAO, quanto estruturais, referentes à falta de caixa de areia e coletora além do dimensionamento inadequado das caixas existentes (Tabela 8), os valores constatados como fora do especificado se referem às análises de pH, DBO, óleos e graxas, BTEX e fenóis (Tabela 9). Como para o posto 2S, o efluente do posto 4N foi capaz de inibir o crescimento de raízes, mas para apenas três cebolas na diluição de 50%, e ocasionar a morte de todos os animais submetidos ao tratamento nas diluições 10 e 50%, registradas nas primeiras 24 horas.

Os resultados para o posto 4S, cujo modelo de SAO não era indicado pelo fiscal da CAESB, possuindo dimensão e arquitetura da caixa de areia inadequadas, além de falta de caixa coletora de óleo (Tabela 8), revelaram valores de sólidos suspensos totais e benzeno fora da especificação (Tabela 9). Com relação aos ensaios biológicos, o efluente deste posto promoveu a inibição de sete cebolas utilizadas no teste, mas não ocasionou morte dos peixes.

Para o posto 1N, que apresentou problemas estruturais relativos a canaletas desprovidas de cobertura, dimensionamento inadequado da caixa de areia e falta de registro na caixa coletora de óleo (Tabela 8), os valores dos ensaios físico-químicos tidos como não conformes dizem respeito apenas ao pH (Tabela 9). Como para o posto 4S, o efluente do posto 1N promoveu inibição do crescimento radicular (uma e três cebolas para as diluições de 10% e 50%, respectivamente), mas sem proporcionar mortes em peixes.

O posto 1S, cuja dimensão da caixa de areia se mostrou menor que a recomendada (Tabela 8), apresentou valores de pH, DQO e DBO fora da especificação (Tabela 9), mas não ocasionou inibição do crescimento de raízes em cebolas ou mortalidade de peixes nos ensaios biológicos.

Considerado como padrão, o posto 3S apresentou quantidade de benzeno acima do especificado, apesar dos valores para as demais características estarem bem abaixo

dos níveis limites, sendo que outros dois componentes do BTEX, a saber, etil-benzeno e xileno, nem mesmo foram detectados (Tabela 9). Quanto aos resultados dos ensaios biológicos, o efluente do posto apresentou efeitos inibitórios sobre o crescimento de raízes em seis cebolas na diluição de 50% além de promover a mortalidade de 25% dos animais.

Ainda mais intrigantes foram os resultados obtidos para o posto 3N. Apesar dos problemas estruturais e operacionais detectados (Tabela 8), os ensaios físico-químicos não revelaram nenhum aspecto não conforme (Tabela 9). Entretanto, nos ensaios biológicos o efluente foi capaz de promover a inibição do crescimento radicular em sete cebolas (na diluição de 50%) além de ocasionar a morte de todos os peixes tratados em apenas três horas. Diante disto, foi procedida nova coleta de material e os ensaios foram repetidos, contudo os resultados foram similares.

Os resultados para o posto 2N, por sua vez, se mostraram compatíveis já que todos os valores medidos nos testes físico-químicos se revelaram conformes (Tabela 9) e não foram registradas mortes de peixes ou inibição em cebolas. Apesar de terem sido observados neste posto problemas operacionais referentes ao dimensionamento inadequado do SAO e falta de registro na coletora de óleo (Tabela 8), é possível que a grande quantidade de efluente oriundo da lavagem de automóveis tenha sido capaz de diluir o efluente da pista de abastecimento, já que o sistema era compartilhado.

Com relação ao ensaio biológico com peixes, observar que o período de exposição correspondeu a 72 horas mas as mortes para os tratamentos de 4N, 3S e 2S na diluição de 5% foram contabilizados nas primeiras 24 horas. No caso dos tratamentos de 2S na diluição de 50% e 3N, a morte dos animais se deu nas primeiras três horas. Finalmente, as mortes registradas para o tratamento 2S na diluição de 10% ocorreram nas seis horas iniciais de exposição.

Em uma avaliação geral, foi possível observar uma correlação proporcional entre a quantidade e gravidade dos problemas detectados em campo e o perfil físico-químico e biológico dos efluentes avaliados. Também pôde-se estabelecer uma conexão, apesar de não absolutamente verdadeira para todos os efluentes, entre a presença de pelo menos um dos compostos aromáticos da classe de BTEX e a ocorrência de inibição de crescimento radicular em cebolas e morte em peixes. Se considerado que dentre os seis postos que apresentaram esses efeitos biológicos, em quatro foram detectados compostos aromáticos, a correlação seria correta para 66,67% dos efluentes.

Dando continuidade à avaliação destes resultados, observa-se que as frequências de aberrações estruturais não foram estatisticamente significativas em relação ao controle para o sistema *A. cepa* (Tabela 10). Por outro lado, quando comparados aos controles, é possível verificar que os efluentes dos postos 2S (1%), 3S (50%), 1N (10 e 50%), 2N (50%), 3N (10 e 50%) e 4N (50%), foram capazes de reduzir o IM de forma estatisticamente significativa. No entanto, a avaliação do posto 2S (1%) deve ser cautelosa, em razão do elevado desvio padrão calculado, reflexo da variabilidade na resposta à exposição aos efluentes.

Desta forma, para o sistema *A. cepa*, os efluentes podem ser considerados preponderantemente citotóxicos, mas não genotóxicos.

Se considerados os valores absolutos dos IM para cebolas (Tabela 10), é possível, ainda, estabelecer uma relação de dose-efeito entre as concentrações de 10 e 50% para os postos 3S, 1N, 2N e 4N. Novamente, essa assertiva deve ser aplicada com cuidado no caso do posto 1N em consequência do desvio padrão elevado.

Tabela 10 – Ensaio de aberrações em cromossomos em anáfase-telófase de células de *Allium cepa* realizado em oito amostras de efluentes de postos revendedores de combustíveis em diferentes concentrações.

Origem do efluente	Amostra	Total de células aberrantes (%)	P (células aberrantes)	Tipo de aberração (%)			Índice mitótico (%)	P (IM)
				Ponte	Fragmento	Disperso		
1S	Controle	0,60±0,70	0,0000	0,10±0,32	0,10±0,32	0,40±0,52	8,83±1,16	0,0000
	10%	0,10±0,32	0,0532	0,00	0,10±0,32	0,00	8,89±1,94	0,8203
	50%	0,40±0,70	0,4345	0,00	0,30±0,67	0,10±0,32	7,56±1,70	0,1038
2S	Controle	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	10,75±2,47	0,0000
	1%	0,70±1,06	0,0303	0,30±0,67	0,30±0,48	0,10±0,32	6,12±1,51	0,0004
3S	Controle	0,10±0,32	0,0000	0,00	0,00	0,10±0,32	9,47±2,89	0,0000
	10%	0,10±0,32	0,5032	0,00	0,00	0,10±0,32	7,80±1,77	0,1734
	50%	0,00	0,5270	0,00	0,00	0,00	2,58±0,79	0,0046
4S	Controle	0,30±0,67	0,0000	0,10±0,32	0,20±0,42	0,00	9,80±2,96	0,0000
	10%	0,30±0,67	1,0000	0,10±0,32	0,10±0,32	0,10±0,32	11,27±2,14	0,0014
	50%	0,50±0,71	0,3986	0,20±0,42	0,20±0,42	0,10±0,32	11,07±1,52	0,0006
1N	Controle	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	10,43±3,92	0,0000
	10%	0,56±1,33	0,1256	0,00	0,56±1,33	0,00	4,23±2,80	0,0048
	50%	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	1,04±0,49	0,0006
2N	Controle	0,30±0,48	0,0000	0,00	0,10±0,32	0,20±0,42	10,43±3,32	0,0000
	10%	0,10±0,32	0,2758	0,00	0,00	0,10±0,32	10,57±3,69	0,7623
	50%	0,50±1,08	0,8420	0,20±0,63	0,20±0,63	0,10±0,32	4,01±1,60	0,0001
3N	Controle	0,00	0,0000	0,00	0,00	0,00	14,08±1,40	0,0000
	10%	0,22±0,67	0,0820	0,11±0,33	0,11±0,33	0,00	4,31±2,12	0,0001
	50%	1,33±1,97	0,0538	0,83±1,60	0,33±0,52	0,17±0,41	5,12±1,84	0,0019
4N	Controle	0,70±1,25	0,0000	0,20±0,42	0,20±0,63	0,30±0,95	12,32±3,44	0,0000
	10%	0,20±0,42	0,4853	0,00	0,10±0,32	0,10±0,32	9,65±3,74	0,0696
	50%	0,14±0,38	0,3930	0,00	0,00	0,14±0,38	2,57±0,66	0,0006

\* Nível estatístico de significância,  $p < 0,05$ .

\* Total de células examinadas para cada tratamento foi sempre de mil com pesquisa em cem células por bulbo para aberrações.

Do mesmo modo, com relação ao sistema-teste animal, na avaliação da genotoxicidade não foram observados valores estatisticamente diferentes do controle (Tabela 13). Como ocorreu com cebolas, foi observada a ocorrência de desvios-padrões elevados e, assim, mesmo com uma média de  $6,82 \pm 4,69$ , bem acima do controle, a análise estatística demonstrou ser não significativo o índice de MN para o efluente do posto 1S (10%).

Com relação aos índices de anormalidade, que refletem a citotoxicidade/genotoxicidade, os postos 3S (10%) e 3N (10%) apresentaram valores de deformidades nucleares muito acima daquele obtido para o controle, com  $P=0,008337$  e  $P=0,000131$ , respectivamente (Tabela 11). Isso demonstra que, como para *A. cepa*, os efluentes são citotóxicos, mas não genotóxicos.

Tabela 11 – Ensaio de micronúcleos em eritrócitos de peixes para efluentes de oito postos revendedores combustíveis em diferentes diluições.

Origem do efluente	Diluição (%)	MN/3000	P (MN)	Deformações/1000	P (deformações)
Controle negativo	----	$1,10 \pm 1,37$	0,0000	$69,20 \pm 32,67$	0,0000
1S	10	$6,82 \pm 4,69$	0,0030	$68,55 \pm 31,80$	0,8879
	50	$2,00 \pm 1,90$	0,1903	$88,55 \pm 45,43$	0,2311
2S	1	$0,45 \pm 0,82$	0,0001	$18,64 \pm 13,76$	0,0021
3S	10	$0,58 \pm 0,67$	0,5653	$115,33 \pm 41,10$	0,0083
	50	$0,20 \pm 0,42$	0,0001	$74,90 \pm 23,04$	0,0963
4S	10	$3,70 \pm 2,63$	0,0145	$89,60 \pm 42,71$	0,2566
	50	$3,40 \pm 1,90$	0,0509	$60,10 \pm 19,74$	0,4725
1N	10	$3,90 \pm 1,73$	0,0024	$30,80 \pm 17,07$	0,0031
	50	$2,20 \pm 1,55$	0,0048	$31,90 \pm 15,70$	0,0231
2N	10	$1,45 \pm 1,21$	0,3588	$63,82 \pm 27,93$	0,6219
	50	$1,78 \pm 1,72$	0,0039	$86,89 \pm 40,83$	0,0549
3N	10	$2,67 \pm 1,50$	0,0215	$227,67 \pm 53,58$	0,0001
4N	5	$3,70 \pm 2,58$	0,0154	$70,90 \pm 30,68$	0,8796

Cabe esclarecer que a aplicação de um único controle no ensaio com peixes se deu em razão de seu valor médio de MN estar de acordo com o controle histórico do Laboratório de Genética para *O. niloticus*.

### 3. COMPARAÇÃO ENTRE CAIXAS INTEGRANTES DO SAO

A análise dos valores encontrados nos ensaios físicos-químicos para os efluentes das caixas de areia, separadora e de inspeção coletadas para fins de comparação e acompanhamento do processo de separação, permitiu constatar que, desde que sua instalação e manutenção sejam adequadas, o sistema separador é eficiente na redução de sólidos e compostos químicos dos efluentes originais possibilitando a descarga de um fluido mais limpo na rede de esgoto (Tabela 12).

Tabela 12 – Análise físico-química dos efluentes das caixas de areia, separadora e inspeção do posto 3S.

	Caixa de areia	Caixa separadora	Caixa de inspeção
pH	5,99	6,03	6,05
DQO (mg/L)	404	13855	299
DBO (mg/L)	180	50	190
Óleos e graxas (mg/L)	30	1529	28
Sólidos suspensos (mg/L)	34	879	17
Sólidos suspensos totais voláteis (mg/L)	17	829	10
Sólidos suspensos totais fixos (mg/L)	17	50	7
Benzeno (µg/L)	41,78	55,19	23,68
Tolueno (µg/L)	291,47	906,58	152,44
Etilbenzeno (µg/L)	90,29	1023,55	33,96
Xileno (µg/L)	671,36	4909,87	277,12
Fenóis (mg/L)	0,679	0,584	0,217
Ferro (mg/L)	ND	ND	ND
Cobre (mg/L)	0,027	0,016	0,007
Níquel (mg/L)	0,105	ND	ND
Zinco (mg/L)	0,005	0,115	0,041

ND – não detectado

Independente da constatação de que os valores determinados para o efluente coletado a partir da caixa de areia já se enquadravam na norma especificada (com exceção da análise de DBO e benzeno), é possível verificar reduções dos mesmos em 91, 7% das características avaliadas. Especificando: redução de 26,0% para DQO; 6,7% para óleos e graxas; 50,0% para sólidos suspensos totais; 41,0% para sólidos suspensos voláteis; 59,0% para sólidos suspensos fixos; 43,0% para benzeno; 47,7% para tolueno; 62,4% para etil-benzeno; 58,7% para xileno; e 68,0% para fenóis.

#### 4. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO MATERIAL SÓLIDO RECOLHIDO A PARTIR DA CAIXA DE AREIA

O valor médio de conteúdo de óleos e graxas para quilo de material recolhido foi de 0,15% (Tabela 13), estando, assim, abaixo do limite de 5% previsto pela NBR 10004, reforçando o caráter não perigoso do resíduo da caixa de areia.

Tabela 13 – Avaliação da presença de óleos e graxas no resíduo de caixas de areia de seis postos revendedores de combustíveis.

Posto	Óleos e graxas (mg/L)	Óleos e graxas (mg/Kg)	% correspondente (Kg)
1S	32	35	0,0035
2S	902	951	0,0951
3S	518	533	0,0533
4S	578	656	0,0656
1N	6.507	5.235	0,5235
3N	1.306	1.322	0,1322
Média	1.640	1.455	0,15

Quanto à análise de metais, observou-se que a quantidade detectada se mostrou bastante reduzida estando abaixo do limite determinado pela norma referente para aqueles metais para os quais este limite foi estabelecido (Tabela 14).

Cabe esclarecer que a avaliação de metais se fez a partir do extrato obtido com a solubilização do material sólido com hexano, sendo que, talvez, esta não seja a técnica mais apropriada.

Esclarecendo, a NBR 10004 estabelece, em seus Anexos F e G, os limites máximos para algumas substâncias contidas no extrato obtido a partir de resíduos sólidos a partir de dois ensaios: lixiviação e solubilização. Ambas as técnicas diferem da empregada no presente trabalho e, desta forma, os resultados obtidos não podem ser comparados com os parâmetros contidos na NBR 10004.

Tabela 14 – Análise de metais no resíduo de caixas de areia de seis postos de combustíveis.

<b>Metais (ppm)</b>	<b>1S</b>	<b>2S</b>	<b>3S</b>	<b>4S</b>	<b>1N</b>	<b>3N</b>	<b>Regulamentação (max)*</b>
<b>Al</b>	0,010	0,02	0,18	0,11	3,1	3,6	----
<b>Ba</b>	ND	ND	0,02	0,02	0,16	0,05	70,0
<b>Ca</b>	0,05	2,1	0,81	0,36	2,1	2,6	----
<b>Cd</b>	ND	ND	0,01	ND	ND	ND	0,5
<b>Cr</b>	0,010	0,020	0,030	0,020	0,050	0	----
<b>Cu</b>	ND	ND	0,010	0,010	0,16	0,060	5,0
<b>Fe</b>	0,01	0,030	0,14	0,42	6,6	11	----
<b>K</b>	0,097	0,091	0,57	0,15	0,44	0,43	----
<b>Mg</b>	0,020	0,020	0,050	0,030	0,23	0,36	0,1
<b>Mn</b>	ND	ND	ND	ND	0,030	0,060	----
<b>Mo</b>	ND	0,060	0,010	0,010	0,070	0,010	----
<b>Na</b>	ND	0,01	0,75	0,30	0,92	1,8	----
<b>Ni</b>	0,050	0,030	0,030	0,030	0,060	0,040	----
<b>P</b>	0,040	0,42	0,12	0,11	0,37	0,63	----
<b>Pb</b>	ND	ND	ND	ND	ND	0,29	1,0
<b>Si</b>	ND	ND	0,73	0,020	3,5	2,4	----
<b>Sn</b>	0,020	0,080	0,060	0,010	0,070	0,080	----
<b>Ti</b>	ND	ND	ND	ND	0,18	0,22	----
<b>V</b>	ND	ND	ND	ND	0,010	0,010	----
<b>Zn</b>	0,020	0,58	0,020	0,040	0,11	0,49	----

ND – não detectado

\* Limites máximos normativos para alguns metais no extrato obtido no ensaio de lixiviação constantes na NBR 10004.

## 5. ANÁLISES APLICÁVEIS A LUBRIFICANTES

As análises físico-químicas (Tabela 15) revelaram que o óleo usado é mais viscoso que os demais tipos de lubrificantes, indicando a presença de compostos insolúveis, oxidados e água. Ambos os métodos ASTM e a técnica de infravermelho (banda de  $3400\text{cm}^{-1}$ ) também revelaram presença de água no óleo usado, sendo que a análise de infravermelho forneceu evidências de presença de hidrocarbonetos aromáticos nas bandas de  $1631$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  (Figura 31), em consequência da deformação da ligação dupla de carbono no anel aromático (Skoog *et al.*, 1992). Óleo usado também se diferenciou dos demais óleos lubrificantes no conteúdo de metais, sugerindo o desgaste de peças do veículo e contaminação por poeira, no caso de sílica. O decréscimo do TBN no óleo usado significa que a reserva alcalina do óleo, necessária para redução do conteúdo ácido, foi consumida indicando contaminação ácida derivada da oxidação. O óleo rerrefinado, por sua vez, demonstrou um valor neutro típico de óleo mineral puro.

Tabela 15 – Análise físico-química de óleos lubrificantes acabado, usado e rerrefinado.

Ensaio	Método	Unidade	Óleo Lubrificante acabado	Óleo Lubrificante Usado	Óleo Lubrificante Rerrefinado
Viscosidade Cinética a 40°C	ASTM D445	cSt	143,2	100,6	54,53
Viscosidade Cinética a 100°C	ASTM D445	cSt	16,93	14,07	7,66
Índice de Viscosidade	ASTM D2270	-----	128	142	104
Ponto de fulgor	ASTM D92	°C	222	ND	238
Água	ASTM D95	% (v/m)	ND	4,60	ND
Ca	ASTM D5185	Ppm	ND	1005	9,8
Mg	ASTM D5185	Ppm	824	342	7,6
Zn	ASTM D5185	Ppm	1502	1026	18
P	ASTM D5185	Ppm	1234	831	18
Sn	ASTM D5185	Ppm	ND	3,2	ND
Cr	ASTM D5185	Ppm	ND	2,6	ND
Pb	ASTM D5185	Ppm	ND	9,1	ND
Fe	ASTM D5185	Ppm	ND	86	0,2
Si	ASTM D5185	Ppm	ND	24	1,8
Cu	ASTM D5185	Ppm	ND	19	ND
Al	ASTM D5185	Ppm	ND	13	0,1
TBN	ASTM D2896	mgKOH/g	6,84	3,79	ND

ND - não determinado

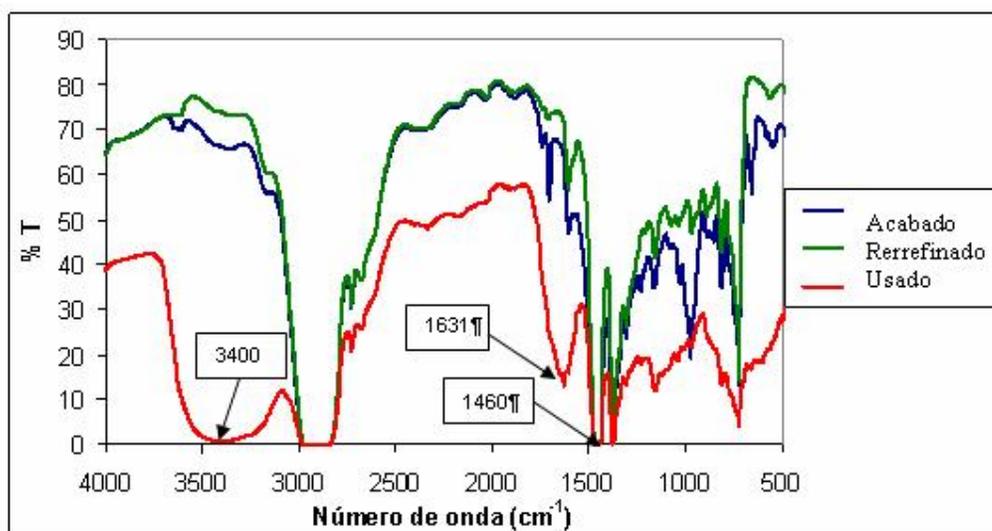


Figura 31 – Espectros superpostos de infravermelho dos óleos lubrificantes acabado, usado e rerrefinado. Bandas em destaque indicam água ( $3.400\text{ cm}^{-1}$ ) e hidrocarbonetos aromáticos ( $1631$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ ).

Quanto aos ensaios biológicos, tanto os óleos rerrefinado e usado provocaram indução de MNEPCs (micronúcleos em eritrócitos policromáticos) quando comparados ao controle ( $P=0,0487$  e  $P=0,0105$ , respectivamente), enquanto o óleo acabado não demonstrou esta propriedade ( $P=0,6645$ ) (Tabela 16). A Figura 32 apresenta registros fotográficos dos eritrócitos evidenciando a proporção de células policromáticas/normocromáticas além da presença de micronúcleo.

Tabela 16 – Ensaio de micronúcleos em eritrócitos de camundongos para os óleos lubrificantes acabado, rerrefinado e usado.

Tratamentos	$\Delta t$ (h)	MNEPC	EPC/ENC (%)	Via de exposição	Significância aberrações cromossômicas(P)
Controle	----	$1,75 \pm 1,83$	12,83	----	0,0000
Óleo acabado	72	$1,37 \pm 1,50$	$6,75^d$	Dérmica	0,6645
Óleo rerrefinado	72	$4,00 \pm 2,93^{a,b}$	$7,75^d$	Dérmica	$0,0487^{a,b}$
Óleo usado	72	$4,62 \pm 1,50^{a,b}$	$6,54^d$	Dérmica	$0,0105^{a,b}$
CP 25 mg/kg	24	$9,62 \pm 5,90^a$	$7,05^d$	Intra-peritoneal	$0,0036^a$
CP 25 mg/kg	48	$14,25 \pm 3,65^a$	10,25	Intra-peritoneal	$0,0007^a$
CP 40 mg/kg	1x72	$8,5 \pm 5,37^a$	$3,30^d$	Dérmica	$0,0036^a$
CP 40 mg/kg	3 X 72 h	$20,00 \pm 6,50^{a,c}$	$2,40^d$	Dérmica	$0,0007^{a,c}$

Teste *U* Mann-Whitney ( $P < 0,05$ ), CP = ciclofosfamida

a = MNEPC significativo comparado ao controle

b = MNEPC significativo comparado ao óleo original ( $P = 0,0323$  e  $P = 0,0029$ , respectivamente)

c = MNEPC significativo comparado a CP 40 mg/kg de aplicação única ( $P = 0,0044$ )

d = EPC/ENC (%)MNEPC significativo comparado ao controle

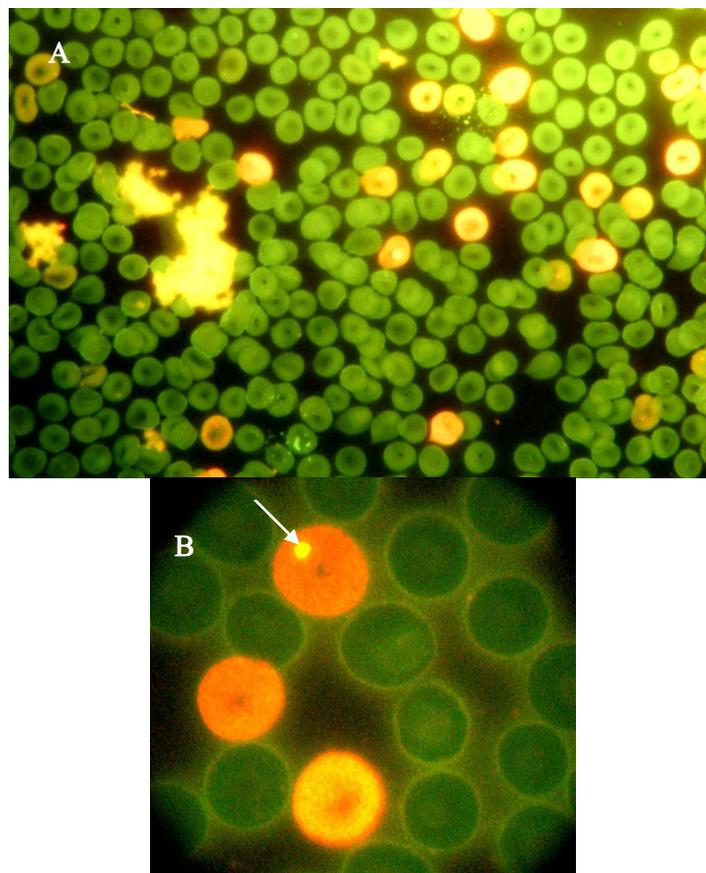


Figura 32 – Fotomicrografia de células sanguíneas de camundongo evidenciando em (A) a proporção de EPC/ENC em esfregaço de sangue periférico, coloração por acridina orange aumento de 400x e (B) a identificação de um EPC micronucleado, aumento de 1000x.

Ciclofosfamida não foi usada apenas como controle positivo, mas também para comparar a sensibilidade entre as vias de administração intraperitoneal e dérmica. A eficácia da injeção intraperitoneal de ciclofosfamida é bem conhecida. Por outro lado, a exposição dérmica não é tão comum e quando a ciclofosfamida foi diluída em glicerina, valores estatisticamente significativos de MNEPCs foram encontrados. Aplicação tópica única de ciclofosfamida por 72 horas aumentou a frequência de MNEPCs assim como ocasionou citotoxicidade, avaliada pelo decréscimo da porcentagem de EPCs quando comparado a ENCs no sangue periférico de camundongos. Aplicação tópica diária de ciclofosfamida por três dias apresentou elevada indução de MNEPCs e citotoxicidade. Também foi constatado que a aplicação tópica de óleos lubrificantes (acabado, refinado e usado) foi capaz de interferir na hematopoiese medular de camundongos, observada pelo decréscimo estatisticamente significativo da proporção de eritrócitos jovens no sangue periférico (Tabela 16).

## DISCUSSÃO

Devido à complexidade do meio ambiente são necessários diversos enfoques a nível químico, físico e biológico para o estudo do comportamento de poluentes no mesmo (Terra *et al.*, 2001). De fato, a complexidade de descartes aquosos industriais ou municipais faz com que seja quase impossível avaliar o risco apenas baseando-se em análises químicas (Nielsen & Rank, 1994). Desta forma, no presente trabalho foi priorizada a análise concomitante das características quali-quantitativas e biológicas das amostras oriundas dos postos revendedores.

Neste sentido, os ensaios biológicos escolhidos foram o de genotoxicidade e de citotoxicidade em raízes de cebola (*Allium cepa*) e peixe (*Oreochromis niloticus*), para efluentes do sistema SAO. Para os óleos lubrificantes automotivos acabados, usados e rerrefinados, foi empregado o ensaio de toxicologia e genotoxicologia em amostras de sangue de camundongos para pesquisa de micronúcleos e aberrações.

A vantagem do ensaio de micronúcleo reside no fato de que este teste tem sido desenvolvido para avaliar a mutagenicidade ambiental em bio-indicadores ambientais, sendo bastante útil para avaliar a qualidade do ambiente aquático. Assim, tem sido aplicado em diversos organismos, tais como, moluscos e, especialmente, peixes. Representa uma importante ferramenta de diagnóstico ambiental para áreas sobre influência humana, através da detecção de agentes mutagênicos responsáveis pelo aumento da instabilidade genética e, até mesmo, por transformações neoplásticas (Souza & Fontanetti, 2006).

Na última década, o uso de peixes como modelos apropriados para a monitoração genética de produtos químicos tóxicos em ambientes aquáticos tornou-se comum e a pesquisa de micronúcleos tem sido procedida tanto em ambientes de laboratório quanto em campo (Çavas e Ergene-Gözükara, 2005).

Ademais, peixes são frequentemente empregados como organismos sentinela porque desempenham um número variado de papéis na cadeia trófica, acumulam substâncias tóxicas, metabolizam xenobióticos e respondem às concentrações baixas de mutágenos. Conseqüentemente, o uso de peixes como bio-indicadores para avaliar os efeitos da poluição tem adquirido importância crescente e pode permitir a detecção precoce de problemas ambientais no meio aquático (Çavas e Ergene-Gozukara, 2005; Grisolia & Cordeiro, 2000).

*Tilapia rendalli* e *Oreochromis niloticus*, particularmente, têm se revelado úteis como bio-indicadores para detecção de compostos mutagênicos em água através do teste de micronúcleos (Grisolia & Cordeiro, 2000). Ademais *O. niloticus* é um peixe comum na fauna aquática dos trópicos, apesar de sua origem africana (Omoregie, 2002).

O teste para determinação de genotoxicidade em *Allium cepa*, por sua vez, tem sido habitualmente usado na avaliação de descartes aquosos de diferentes fontes (Grisolia *et al.*, 2005). Com este sistema biológico avaliam-se os efeitos sobre os cromossomos e sobre o ciclo celular em amostras de efluentes industriais, águas subterrâneas, esgotos domésticos, águas superficiais contaminadas por agrotóxicos, entre outros. O teste pode ser usado tanto para medir a citotoxicidade (efeitos da concentração) quanto a genotoxicidade. Pode ser usado sem qualquer etapa anterior de condensação, purificação ou esterilização do efluente a ser testado (Nielsen & Rank, 1994).

No caso do estudo dos efluentes, ambos os ensaios biológicos empregados evidenciaram ser bastante sensíveis e os resultados demonstraram ser os descartes preponderantemente citotóxicos, mas não genotóxicos. Tal achado estaria em concordância com Vargas e colaboradores (1995), de que a maioria das substâncias mais abundantes em água potável, águas não tratadas e efluentes industriais raramente tem atividade genotóxica.

Especificamente com relação aos PCAs, a presença simultânea de vários destes compostos no ambiente faz com que a avaliação de sua genotoxicidade a partir de amostras ambientais seja muito difícil. Isto também dificulta estudos de correlação, pois a via de introdução de PCAs no organismo influencia seu poder carcinogênico/mutagênico (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Ademais, muitas vezes para aquelas amostras que apresentam atividade genotóxica esta propriedade não pode ser atribuída a compostos específicos em uma mistura, mas a um conjunto de interações químicas e propriedades como um todo (Vargas *et al.*, 1995). Para evitar a perda deste sinergismo, o estudo em tela optou por seguir a recomendação da citada pesquisadora e lançou mão do uso de amostras não concentradas. Apesar deste procedimento evitar a perda ou alteração de substâncias orgânicas, o ensaio pode não detectar baixos níveis de genotóxicos ou pode ser danificado pela toxicidade excessiva (Vargas *et al.*, 1995).

Djomo e colaboradores (1995) também consideram a possibilidade de que efeito tóxico mascare a atividade genotóxica de um composto. De fato, para alguns efluentes,

a saber, 4N, 3S, 2S e 3N, foram registradas mortes dos animais no período de exposição correspondente a 72 horas. No caso do posto 2S a diluição do material bruto testada foi a de 1%, uma vez que nas demais diluições de 5,10 e 50% houve a ocorrência de morte de 100% dos animais.

Os ensaios biológicos empregados para análise de efluentes, juntamente com as análises quali-quantitativas, evidenciaram a importância que desempenha o sistema separador areia e óleo nos postos revendedores de combustíveis, desde que corretamente instalado e operado, para a geração de um efluente menos poluente e tóxico. Não menos importante é a constatação de que sua eficiência é limitada e o sistema não é capaz de eliminar por completo os elementos possivelmente tóxicos. De fato, todas as amostras analisadas, independentemente do estado de manutenção do sistema SAO, apresentaram algum nível de toxicidade às plantas e/ou aos peixes.

Este aspecto fica evidente no caso do posto 3S cujo sistema SAO, apesar de não apresentar problemas de ordem estrutural ou operacional, gerou um efluente tóxico e que não se enquadrava nas especificações físico-químicas. A correlação entre a quantidade e gravidade dos problemas detectados em campo e o perfil físico-químico e biológico dos efluentes avaliados também suporta esta constatação. Da mesma forma, a verificação de que dentre os seis postos que apresentaram efeitos biológicos, em quatro foram detectados compostos aromáticos, é uma evidência dessa correspondência. No entanto, deve-se ter em conta que outros componentes, ou a ação conjunta de vários deles, além dos hidrocarbonetos aromáticos, podem ser responsáveis pela propriedade tóxica do efluente. Talvez isso se aplique ao efluente do posto 3N cujas análises físico-químicas não evidenciaram a presença de compostos BTEX, mas os ensaios biológicos demonstraram citotoxicidade.

Deve-se ter em conta, também, que os limites para enquadramento dos compostos do conjunto BTEX não são propriamente especificados para efluentes em descarte e sua aplicação se deveu à inexistência de um referencial mais adequado. Primeiramente, utilizou-se como referência a Portaria 538 do Ministério da Saúde para água potável, sendo os limites toleráveis de BTEX, logicamente, muito reduzidos. Por indicação de membro do Centro de Pesquisa da Petrobras (Cenpes), passou-se a adotar a decisão de Diretoria da Cetesb nº 195/2005-E, de 23 de novembro de 2005, que estipula valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo. Apesar de também não ideais, os novos limites parecem ser mais adequados ao objeto em estudo.

Entretanto, diante dos resultados obtidos nos ensaios biológicos, este aspecto pode não ser tão relevante.

Ainda se tratando de limites de enquadramento, Çavas and Ergene-Gozukara (2005), em seu estudo para avaliar o dano genotóxico em exemplares de *O. niloticus* expostos a diferentes concentrações de efluentes de plantas de processamento de refinarias de petróleo e cromo, utilizando a identificação de anormalidades nucleares, constataram que, apesar de os valores detectados para os componentes físico-químicos no efluente estarem abaixo do estabelecido nos padrões ambientais da Turquia, ambos os efluentes exibiram propriedades genotóxicas. Diante disso, eles sugerem que os padrões para o descarte deveriam ser revisados para incluir ensaios genotóxicos e reduzir o risco de eliminação de compostos genotóxicos através de descartes industriais, que devem ser prudentemente regulados. Martino-Roth e colaboradores (2002) também defendem que estudos mais extensivos e a padronização de testes para avaliar o dano biológico são recomendáveis para agências públicas envolvidas com a qualidade ambiental e saúde ocupacional.

Reforçando a constatação da importância do papel eco-toxicologicamente benéfico do sistema SAO, ainda que sua eficiência não seja total, o cotejo entre o perfil do material coletado no posto considerado padrão a partir da caixa retentora de areia e da caixa de inspeção permitiu verificar uma redução média de 42,0% nos elementos avaliados na análise físico-química, incluídos entre eles os compostos BTEX. Especificamente com relação ao benzeno a redução correspondeu a 47,7%, não sendo suficiente, entretanto, para enquadrá-lo abaixo do limite especificado de 5µg/L.

Ainda tratando da questão da degradabilidade e retomando os resultados obtidos no trabalho em tela, a razão DBO/DQO é mais uma prova da importância da instalação do sistema SAO. Essa relação indica o potencial de degradabilidade do efluente e o sucesso na aplicação de processos biológicos e de acordo com Harmsen e Voortman (*apud* Yeber *et al.* 1999), os efluentes que possuem valores de DBO5/DQO acima de 0,5 são considerados de boa biodegradabilidade e quanto mais próximo de 1,0, maior a sua biodegradabilidade, enquanto os efluentes com valores abaixo de 0,5 são considerados insatisfatórios. No estudo comparativo de caixas integrantes do sistema SAO (Tabela 7), a razão calculada para a caixa de areia é de 0,45, portanto abaixo da faixa ideal, e de 0,64 para a caixa de inspeção, indicando boa degradabilidade.

Diante disso, é de certa forma preocupante o elevado índice de 86% de identificação de problemas, operacionais e/ou estruturais, relativos aos SAOs instalados

nos postos revendedores de combustíveis, além dos 10% referentes aos postos sem SAO instalado. Felizmente, se este quadro era uma realidade nos anos de 2004/2005, quando se procedeu a maioria das visitas aos postos, atualmente já não é verdadeiro. Mesmo durante a etapa de retorno na visitação aos postos foi possível contabilizar 19 postos recém-reformados, com obras em andamento ou com reformas já agendadas pela companhia. É possível que o presente trabalho tenha contribuído para tanto, ainda que minimamente, dada sua interação junto aos postos e sua veiculação na mídia, mas o maior mérito, sem dúvida, é do trabalho institucional da Semarh/Caesb. Já em 2005, a Semarh realizou uma campanha de fiscalização em 100% dos postos revendedores de combustíveis envolvendo a apenação daqueles que não cumpriam devidamente o estabelecido em norma, exigindo a instalação ou correção do sistema, conforme o caso.

Assim, a importância do sistema SAO não deve ser subestimada. De fato, uma vez que a exposição tenha sido identificada, ações para reduzir a presença de agentes nocivos no meio ambiente ou proteger a população podem minimizar o impacto na saúde das pessoas (Martino-Roth *et al.*, 2002).

No que tange especificamente aos recursos hídricos, o meio ambiente aquático consiste no recipiente último de poluentes de fontes naturais ou antropogênicas e a acumulação e persistência destes compostos neste ambiente são um desafio biológico (Çavas & Ergene-Gözükara, 2005). Deve-se ter em conta que a mistura e a diluição são usualmente pobres em sistemas de água doce, como ocorre no caso do lago Paranoá, e a infiltração em ecossistemas marginais pode ser acelerada. (Bhattacharyya *et al.*, 2003).

Também é preciso pensar nos custos envolvidos em decorrência da contaminação dos corpos d'água. Nem sempre a valoração ambiental é levada em consideração nos cálculos dos gastos com tratamento de efluentes. Quanto maior o nível de poluentes nas águas para o consumo, maior será o custo para o tratamento que, conseqüentemente, será repassado ao consumidor. Exemplificando, o tratamento de 1000m<sup>3</sup> de água em Ribeirão Bonito, pequena cidade do interior de São Paulo, custa US\$2,00, enquanto a mesma quantidade em São Paulo capital custa US\$12,00 (Alberguini *et al.*, 2005).

Finalmente, produtos químicos descartados no ambiente podem gerar vários problemas, desde possíveis intoxicações até situações graves, como toxicidade nos processos de tratamento de esgoto sanitário (Alberguini *et al.*, 2005). De fato, existem estudos que registram que o extrato de lodo de descartes de estações de tratamento de várias cidades americanas demonstrou ser mutagênico no teste de Ames, apesar de em

outros estudos os resultados terem sido negativos. Em Brasília, este aspecto deve ser considerado ainda com maior cautela uma vez que o lodo é recuperado e usado como adubo (Grisolia *et al.*, 2005).

Quanto à contaminação do solo, a prevenção também se revela mais benéfica que a recuperação. Diversos métodos de físicos, químicos e biológicos têm sido desenvolvidos para remover poluentes, como o BTEX. Muitas dessas técnicas, entretanto, são difíceis de implementar, principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil, em razão de suas limitações econômicas e técnicas (Corseuil & Alvarez, 1996). Dependendo da proporção do vazamento, os gastos com a remediação podem chegar a 100 vezes o valor necessário para preveni-lo (Fernandes, 2001).

Outro aspecto relevante se refere à observação em campo da falta de critério no descarte do material sólido residual das caixas de areia retirado quando de sua limpeza. De acordo com o Informe da Caesb, este material deve ser encaminhado para aterros sanitários, o que estaria em consonância com o que estabelece a ABNT/NBR 10004, uma vez que esta indica que os resíduos compreendidos nas Classes II podem ser incinerados ou dispostos em aterros sanitários, desde que preparados para tal fim e que estejam submetidos aos controles e monitoramento ambientais.

Esclarecendo, a NBR 10004 classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados, em dois grupos: Classes I (resíduos perigosos) e II (resíduos não perigosos), sendo que esses últimos estão subdivididos em Classe II A (não inertes) e Classe II B (inertes). Na Classe II estariam aqueles resíduos excluídos da Classe I por não demonstrarem propriedades inflamáveis, corrosivas, reativas, tóxicas e/ou patogênicas.

A mesma classificação foi adotada em um trabalho similar, que avaliou os resíduos gerados em atividades de lavagem em seis postos de serviços na cidade de Vitória – ES (Grobério, 2003). O autor ainda justifica que a escolha da Classe II se deveu aos resultados das análises de metais no lixiviado, de fenóis e metais no solubilizado, das análises de óleos e graxas na amostra bruta e dos testes de corrosividade e de reatividade.

Adicionalmente, o autor classificou o material coletado como areia média e fina siltosa nas caixas de areia e silto-arenoso nos separadores de óleo, tendo massa específica média de 1,70 kg/l e média de 11,7 quilos diários gerados por posto e média de 65% de sólidos totais, com cor variando do marrom claro ao cinza escuro. Também

avaliou o conteúdo de óleos e graxas na massa bruta dos resíduos de caixa de areia obtendo uma média de conteúdo de 1,5 %.

Na pesquisa em tela, o valor médio de conteúdo foi exatamente um décimo do encontrado no trabalho de Grobério, correspondendo a 0,15%, estando, assim, abaixo do limite de 5% previsto pela NBR 10004, reforçando o caráter não perigoso do resíduo da caixa de areia.

Uma possível explicação para este valor reduzido poderia corresponder a diferenças na quantidade e qualidade de automóveis usuários do serviço de lavagem, aspecto não avaliado nesta pesquisa.

Apesar do volume reduzido de conteúdo de óleos e graxas, deve-se levar em consideração o número de postos revendedores e conseqüentemente a quantidade de caixas instaladas, além de sua freqüência de limpeza. Em um levantamento junto ao supervisor de uma rede de postos do DF com 87 estabelecimentos, o volume de resíduo coletado para toda a rede corresponde a cerca de 50L/mês na estação seca, chegando a dobrar na estação chuvosa. Considerando a estação seca, a proporção de material residual para cada posto é de 0,57L/mês, o que corresponderia a uma estimativa de 161,5L/mês para todo o DF, se adotado que os 282 postos locais entrevistados possuam SAO e no mínimo uma caixa de areia instalada. Uma vez que a média de óleos e graxas para os seis postos analisados corresponde a 1,64g/L (Tabela 8), seria possível calcular que 462,48g de óleos e graxas são descartados mensalmente juntamente com o material residual apenas da caixa de areia pelo conjunto de postos locais. Na estação chuvosa este valor poderia alcançar 924,96g/mês.

No entanto, este montante pode ser muito maior. Nas avaliações de Grobério e da Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Vitória (ES) (SEMMAM) os valores diários de resíduos gerados na caixa de areia tem média de 14,5 e 10,0Kg, respectivamente. Se a média da SEMMAM fosse real para o DF, o resíduo sólido gerado mensalmente pelos 282 postos visitados seria de 84.600Kg. Considerando a média de 1,45g/Kg (Tabela 8) levantada nesta pesquisa, a quantidade de óleos e graxas associada poderia ser estimada em 122,67Kg.

Diante da divergência de avaliações, seria necessário um levantamento mais detalhado da quantidade de resíduos verdadeiramente produzida nos postos revendedores de combustíveis do Distrito Federal, o que não foi o escopo desta pesquisa.

Contudo, independente da quantidade estimada o Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) recomenda que resíduos de óleo não deveriam ser descartados no lixo nem misturado a outros tipos de resíduos (Pollution Prevention Fact Sheet nº 11, 1996).

Quanto à avaliação do conteúdo de metais no material sólido retirado da caixa de areia, teme-se que os resultados obtidos não possam ter validade para efeitos comparativos, uma vez que esta análise se procedeu a partir do extrato obtido com a solubilização do material sólido com hexano. O mais adequado seria, provavelmente, ter se procedido a obtenção do extrato pela lixiviação e/ou solubilização do resíduo sólido conforme metodologias propostas pelas NBRs 10005 e 10006, respectivamente.

No tocante à frequência de limpeza dos sistemas, a Caesb recomenda em sua cartilha que, apesar de dependente do volume de serviços do posto, deve ser semanal ou quinzenal. A consequência de uma manutenção precária na caixa de areia, por exemplo, poderá ocasionar a ressuspensão dos sólidos, com consequente carreamento para o sistema coletor (Groberio, 2003). Adicionalmente, segundo o EPA (1999, apud Groberio), a presença de altas cargas de sólidos pode afetar a função da caixa separadora, podendo, inclusive, levar à sua saturação.

Vê-se, assim, que não apenas o aspecto estrutural do sistema SAO é importante, mas, como bem observa Groberio (2003), a manutenção periódica é de fundamental importância para o funcionamento adequado do sistema. O levantamento junto aos postos revelou uma deficiência no nível de consciência desta necessidade, uma vez que apenas 49% dos estabelecimentos realizariam a limpeza dentro do período quinzenal máximo recomendado. Para melhor conscientização dos postos revendedores, sugere-se a realização de campanhas de esclarecimento sobre a importância da manutenção adequada.

Quanto aos ensaios biológicos com camundongos, cabe, em primeiro lugar, considerar a eficácia da aplicação tópica dos óleos como via de teste. A aplicabilidade da metodologia já se mostrou evidente no pincelamento da solução de glicerina e ciclofosfamida a 40mg/kg quando os resultados demonstraram ser os índices de MNEPC significativos comparados ao controle tanto para a aplicação única ( $P = 0,0036$ ) quanto para a seriada ( $P = 0,0007$ ). Ademais, o índice de MNEPC da aplicação seriada também foi significativo quando comparado à aplicação única ( $P = 0.0044$ ).

Estes resultados são condizentes com os achados do estudo conduzido por Zúñiga-González e colaboradores (2003) para avaliar os efeitos da absorção pela pele

do creme de 5-fluorouracil (5-FU). De acordo com a citada pesquisa, ficou demonstrado que aplicações tópicas por cinco dias consecutivos poderiam produzir efeitos genotóxicos ou citotóxicos na medula óssea como constatado através da análise de indução de micronúcleos em eritrócitos periféricos de camundongos. De fato, verificou-se que o dano ocasionado é proporcional à dose usada, ou seja, diferentes doses de creme de 5-FU demonstraram efeitos genotóxicos ou citotóxicos.

Como no trabalho em tela, no estudo supracitado a droga foi aplicada em uma superfície de 2cm<sup>2</sup> o que corresponderia a um percentual aproximado de 12,5% da superfície corporal total do camundongo. Zúñiga-González e colaboradores (2003) destacam, ainda, que é importante considerar que em estudos de toxicidade que empregam animais como ratos e camundongos, as doses usadas são aproximadamente 10 vezes maiores do que aquelas usadas em humanos.

Cabe colocar que a via de exposição dérmica tem sido, muitas vezes, desconsiderada em relação às outras vias de exposição nos ensaios de genotoxicidade. No entanto, os seres humanos se mostram cada vez mais susceptíveis à contaminação por esta via uma vez que estão em contato com diferentes classes de substâncias químicas em sua rotina.

De fato, Pereira Netto e colaboradores (2000) consideram que, apesar de a via respiratória ser considerada a mais importante, particularmente para indivíduos ocupacionalmente expostos, em muitos casos a via dérmica pode ser tão ou mais importante. Ahaghtou e colaboradores (2005), por sua vez, têm a pele como a rota de maior potencial de absorção de materiais nocivos em locais de trabalho e consideram que os hidrocarbonetos aromáticos têm potencial toxicológico dérmico mais elevado do que os hidrocarbonetos alifáticos. Estes compostos químicos penetram a pele em quantidade significativa, em razão de seu caráter lipofílico, e exposições repetidas podem danificar o tecido dérmico ocasionando alterações moleculares e dermatite de contato (Ahaghtou *et al.*, 2005).

No ambiente ocupacional das refinarias de petróleo, bem como nos postos de revendas de combustíveis em que há troca de óleo do motor dos carros, sempre há o risco de exposição dérmica. Nesse estudo, utilizando como modelo camundongos depilados, foi possível demonstrar que a exposição dérmica ao óleo usado apresenta maior risco tóxico que os óleos acabados e rerrefinados. Com esses resultados, evidencia-se a importância de incentivar os programas de recolhimento e reciclagem de óleos usados.

No tocante à verificação de citotoxicidade e mutagenicidade relacionados aos óleos lubrificantes, foi possível constatar que, quando comparados ao controle, os três tratamentos, a saber, óleos acabado, rerrefinado e usado, inibiram a produção de eritrócitos na medula óssea dos animais, refletida nos índices de eritrócitos policromáticos encontrados no sangue periférico colhido. Desta forma, o resultado obtido demonstra que os óleos lubrificantes ora analisados, independente de sua categoria, são citotóxicos.

Entretanto, ao se comparar as proporções de EPCs e ENCs entre os tratamentos, não foi possível identificar diferença estatisticamente significativa entre a exposição aos óleos acabado, rerrefinado ou usado.

Com relação a genotoxicidade, ficou constatado que o óleo acabado não apresentou diferença significativa em relação ao controle, sendo  $P = 0,6645$ . Os óleos rerrefinado e usado, por sua vez, tiveram, em termos absolutos, valores de MN estatisticamente maiores que o do controle. Entretanto, houve grande variabilidade de desvios padrão das medidas entre os animais de cada grupo de tratamento. Desta forma, a avaliação destes resultados deve ser conduzida com cautela e o potencial genotóxico para estes lubrificantes deve ser considerado baixo, apesar de, por muito tempo, os óleos usados terem sido conhecidos por conter altos níveis de mutágenos, tanto de ação direta como indireta, prevalecendo o último (Clonfero *et al.*, 1996).

A elevada atividade mutagênica encontrada em óleos usados é atribuída a compostos que não são encontrados nos derivados de petróleo, principalmente PCAs, como benzo[a]pireno. O conteúdo total de PCAs é considerado alto em todos os óleos usados, particularmente em óleos de motor, havendo diferenciação quanto à origem do óleo usado (Clonfero *et al.*, 1996). Exemplificando, no estudo de Clonfero e colaboradores (1996), o conteúdo de benzo[a]pireno no óleo de motor à gasolina testado foi elevado (26-41ppm), enquanto no óleo usado de motores a diesel se confirmou haver níveis mais baixos desta substância.

Retornando à questão da ampla variação nos resultados do teste de micronúcleos, no estudo de Zúñiga-González e colaboradores (2003) com o creme 5-FU também foram encontrados desvios-padrões elevados que foram considerados como, provavelmente, resultado da administração da droga ter sido efetuada com base na área de superfície corporal, igual para todos os indivíduos testados, e não com base na razão peso por quilograma.

Em um outro estudo, conduzido com trabalhadores de oficinas de troca de óleo e reparo de automóveis, também foi registrada diferença significativa na identificação de micronúcleos em linfócitos de sangue periférico, caracterizada pelos altos valores de desvio padrão (Karahalil *et al.*, 1998; *apud* Martino-Roth *et al.*, 2002). Estes resultados foram condizentes com aqueles obtidos no estudo de Martino-Roth e colaboradores (2002) com mecânicos de automóveis de oficinas do sul do Brasil que atribuem a variação ao fato de que a resposta a um dado agente genotóxico é diferente entre os indivíduos. Segundo eles, esta resposta diferenciada pode ser resultado de diferentes fatores tais como constituição genética e hábitos de vida, bem como adoção de medidas de proteção à exposição. Corroborando esta observação, Dittberner e colaboradores (1997; *apud* Martino-Roth *et al.*, 2002) sugerem que amplas variações são freqüentes em estudos *in vivo* que envolvem indução de micronúcleos.

Tomando-se como referência os índices de significância para MN (Tabela 11), é possível, ainda, constatar que o valor menor deste índice para o óleo usado poderia ser indicativo de um grau de genotoxicidade, mesmo que baixo, mais elevado em relação ao óleo rerrefinado. Tal proposição seria condizente com a análise de infravermelho e explicaria a identificação de compostos aromáticos sugerida no espectro obtido (Figura 18).

Ademais, a Concawe alerta que a recuperação não reduz marcadamente os perigos dos óleos residuais, e os produtos tratados por este processo devem continuar a ser considerados agressivos, particularmente em contato com a pele. Entretanto, o processo de rerrefino produzirá óleos menos nocivos, dependendo da extensão do grau de refinamento (Eyres *et al.*, 1983).

De fato, no estudo conduzido por Conflero e colaboradores (1996) com óleos usados e reciclados constatou-se que os produtos reciclados estudados tiveram baixa mutagenicidade direta se comparado ao óleo usado e que a redestilação suave ou tratamento térmico somente com argila foram suficientes para inativar os compostos responsáveis pela mutagenicidade direta. Por sua vez, atividade indireta foi detectada em produtos reciclados, principalmente nas frações da primeira destilação (330-420°C), onde está concentrada a maioria dos PCAs de três e quatros anéis. O grau de mutagenicidade dos produtos reciclados a partir dos óleos de motores de gasolina se mostrou similar ou maior do que os óleos minerais tidos como carcinogênicos ao homem, sendo seu índice de mutagenicidade maior que 6rev/ $\mu$ l. Inversamente, os

índices para os produtos reciclados a partir de óleos usados de motores a diesel foram, em sua maioria, mais baixos (13 de 18 amostras).

O conteúdo de frações de PCAs foi tido como alto em todos os óleos usados de motores à gasolina e a reciclagem foi capaz de reduzir pela metade o conteúdo de PCAs nos óleos. No entanto, 7 das 15 dos produtos testados originados de motores a gasolina e 3 de 18 daqueles originados de motores a diesel terem conteúdos que excedem 3%, um valor que tem sido sugerido como um parâmetro de risco de carcinogenicidade para óleos minerais. A redução envolve principalmente produtos alquilados ou derivados de PCAs que foram estimados pelo método IP346/80. Conteúdos mais altos de PCAs e benzo[a]pireno foram encontrados nas frações da primeira destilação, nas quais os compostos genotóxicos se concentram justificando porque produtos reciclados são freqüentemente mais genotóxicos que os óleos usados originais (Clonfero *et al.*, 1996).

Quanto à avaliação da mutagênese, o estudo registra leve atividade mutagênica pois após a reciclagem, estes óleos apresentaram baixo conteúdo de substâncias mutagênicas e carcinogênicas. O uso prolongado do óleo no motor de veículos e a ampliação do hábito de coleta para reciclagem pode significar que o conteúdo de mutágenos em produtos reciclados a partir de produtos utilizados em motores à gasolina tem a tendência de aumentar. Para evitar a introdução no mercado de substâncias indesejáveis, técnicas de reciclagem devem ser substancialmente implementadas através do emprego de métodos de refino semelhantes àqueles já usados para purificação de destilados de petróleo (tratamentos de óleo ou solventes) (Clonfero *et al.*, 1996).

Com relação à classificação quanto a carcinogenicidade, óleos recuperados devem ser considerados como carcinogênicos ao menos que haja clara evidência que indique o contrário, enquanto os óleos rerrefinados devem ser avaliados de acordo com a severidade do tratamento em comparação com os óleos novos. Desta forma, usuários devem obter dos fornecedores conselhos de manuseio sobre óleos recuperados e rerrefinados. Alternativamente, tais óleos devem ser tratados como nocivos (Smith *et al.*, 1983).

No Brasil, a empresa Lwart é a líder de mercado na coleta (46,4% da coleta total realizada no país) e reciclagem de óleo lubrificante usado (Petricorena, 2005). A metodologia empregada na reciclagem é o rerrefino e inclui seis etapas: desidratação, destilação (do tipo “flash”), desasfaltamento, tratamento químico, clarificação e neutralização, e filtração ([www.lwart.com.br](http://www.lwart.com.br)).

Na etapa de desidratação, o óleo é aquecido a 180°C e a água e os compostos orgânicos leves evaporados são condensados e separados. Na fase de destilação, são separadas as frações leves do óleo usado, obtendo os óleos neutros médios e leves e óleos de fusos (“spindles”). Estes tipos de óleos são elementos constituintes para a formulação de óleos lubrificantes acabados, entre outros. O óleo neutro médio é aquecido a uma temperatura de 380°C e, após o aquecimento e em condições de autovácuo, separa-se a fração asfáltica do óleo. É a etapa de desasfaltamento. O óleo proveniente da destilação e do desasfaltamento possui ainda uma fração de componentes degradados. Para extraí-los, efetua-se um tratamento químico com a aplicação de uma quantidade de ácido sulfúrico seguido do processo de aglomeração e decantação dos componentes. O óleo ácido obtido é direcionado para a etapa de neutralização e clarificação. Na fase de filtração, primeiramente, são removidos os particulados de maior dimensão e, em um segundo momento, são eliminados os particulados remanescentes. No final do processo é obtido o óleo básico mineral rerrefinado que, de acordo com a empresa, apresenta as mesmas características do óleo mineral básico refinado ([www.lwart.com.br](http://www.lwart.com.br)).

Quanto aos riscos que a manipulação de óleos lubrificantes pode representar aos seres humanos, principalmente aos indivíduos cuja ocupação profissional os expõe a tanto, é de consenso que são essencialmente negligíveis, enquanto forem tomadas as precauções básicas. O risco real depende tanto da toxicidade quanto da exposição. Mesmo materiais extremamente tóxicos não vão representar risco se não houver exposição. Inversamente, materiais com toxicidade reduzida podem abrigar risco se houver exposição suficiente (Eyres *et al.*, 1983).

As principais áreas de contato a exposições a óleos e graxas são pele e olhos e, sendo assim, demandam maior ênfase de aplicação de sistemas de prevenção. Também se deve ter em mente que a natureza química dos óleos minerais ou sintéticos implica certo caráter de solvente nas gorduras naturais da pele e, desta forma, é improvável, se não impossível, que sejam desenvolvidos lubrificantes totalmente livres de qualquer potencial para causar dermatite. O maior fator de controle da dermatite continuará sendo a adoção de boas práticas para minimizar a exposição e hábitos de higiene adequados. Se as práticas apropriadas para minimizar o desenvolvimento de dermatite forem adotadas então nenhum risco de câncer se tornaria significativo. Estas medidas são válidas não somente para lubrificantes, devendo ser ampliadas à manipulação de combustíveis em geral (Eyres *et al.*, 1983).

Os fornecedores, por sua vez, devem avaliar o perigo potencial de seus produtos, minimizando-os tanto quanto possível, provendo informações de manuseio seguro e alertando quanto à toxicidade, exposição e perigo (Eyres *et al.*, 1983).

Outra implicação do manuseio do óleo usado é o descarte inapropriado. Em diferentes países, há uma crescente preocupação a cerca do meio-ambiente fazendo do reuso/reciclagem uma necessidade.

Considerando que o produto da troca, o óleo usado, é um contaminante em potencial, existem diversos instrumentos de controle que devem ser aplicados. Além da instalação do sistema SAO, estes postos são obrigados a repassar o óleo usado apenas para empresas coletoras autorizadas pela ANP, devendo manter as notas fiscais da venda deste produto à disposição da fiscalização sob pena de multa.

Como consequência a coleta de óleo usado tornou-se mais expressiva nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, apesar de apresentar ainda crescimento lento, pois por vezes se revela economicamente inviável, uma vez que grandes distâncias e locais de difícil acesso potencializam os riscos ambientais envolvidos no transporte do produto. Com relação especificamente aos postos revendedores, que constituem uma vasta rede geradora de óleo usado, a coleta torna-se onerosa em função do pequeno volume gerado em cada unidade e da localização dispersa dos mesmos (Petricorena, 2005).

No Centro-Oeste, quando se comparam os volumes referentes ao período de 1995 e 2003, verifica-se um aumento de 15,38% na coleta, enquanto nas regiões Nordeste e Norte esse aumento correspondeu a 536,19 e 530,76%, respectivamente. Em termos nacionais, a coleta de óleo usado no Centro-Oeste, que correspondia a 3% do total coletado em 1995, passou a 6% em 2004 (Petricorena, 2005). Especificamente com relação ao Distrito Federal, a Lwart informou que no ano de 2005 a coleta de óleo usado correspondeu à 972.180 litros.

Adicionalmente, a elevação do preço do óleo combustível aumentou a procura pelo óleo lubrificante usado para ser utilizado como seu substituto direto apesar da queima só ser permitida mediante autorização do órgão ambiental (Petricorena, 2005).

Além de ser substituto do óleo combustível o óleo usado é utilizado na proteção de madeira de cercas, tratamento de feridas de animais, entre outros e esse problema se agrava em regiões onde as fontes geradoras estão afastadas da indústria de refinamento e em estradas de difícil acesso (Petricorena, 2005).

Diante destes fatos, representantes da indústria do rerrefino denunciaram uma série de casos de desvio de óleo usado praticado por empresas, sem autorização ou conhecimento dos órgãos ambientais. Na tentativa de solucionar os problemas de desvio de óleo para outros fins não autorizados, o Ministério do Meio Ambiente revisou a CONAMA no. 9, que, no entanto, ainda não foi publicada devido a divergências de cunho político e técnico (Petricorena, 2005).

Entretanto, Tatiana (2005) ressalta, baseada em informações da agência reguladora, que caso seja implementada a nova resolução, como está sendo proposta, além de não solucionar os problemas identificados implicará na revisão de todo o arcabouço legal que regula o setor de lubrificantes e corresponderá a um retrocesso em termos de crescimento do setor.

Um aspecto adicional referente à troca de óleo lubrificante corresponde à geração de recipientes. Os postos de gasolina descartam no meio ambiente frascos plásticos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) contaminados com óleo lubrificante e aditivos, utilizados na manutenção dos veículos automotores. Além de o tempo de biodegradação do PEAD ser muito longo (acima de 100 anos), o óleo residual contidos nestes frascos provoca poluição do solo, dificultando também o processo de reciclagem, pois exigem uma etapa de descontaminação. Como não existe um processo de descontaminação disponível, os recicladores são desencorajados a reciclarem os citados frascos (Galbiatti, 2003).

Ainda se tratando da nocividade de derivados de petróleo, um outro ponto a ser enfocado se refere à exposição a metais. A avaliação de metais em óleos lubrificantes permitiu constatar elevação nos níveis todos os metais analisados, com exceção de Mg, P e Zn, no óleo usado em relação aos óleos acabado e rerrefinado. De fato, alguns pesquisadores consideram que os veículos são a maior fonte de poluição por metais, sendo originada principalmente do desgaste de seus componentes, incluindo os elementos Fe, Cu, e Ni, que são fundamentais na composição das peças de veículos (Ho e Tai, 1988).

A exposição a metais pesados está associada a uma grande variedade de efeitos tóxicos. Esses efeitos incluem reações de sensibilidade ao contato com metais como Cr, Ni, As, Cd, Pb e Hg que são conhecidos agentes tóxicos associados com malformação no desenvolvimento de embriões de mamíferos e fetos (Ferm, 1972). Outros metais tais como o Co, Mn, Se, e Zn são considerados essenciais para mamíferos, mas usado em excesso pode afetar diferentes estágios da reprodução masculina e feminina (Nriagu,

1988). Relatos indicam que altas doses de chumbo podem provocar aborto entre os humanos (Rom, 1976). O Mg é considerado muito importante para todos os mamíferos. Porém, uma absorção tóxica de manganês (através de alimento ou do ar) pode resultar em graves alterações patológicas, particularmente no sistema nervoso central (Keen e Zidenberg-Cherr, 1990 *apud* Homady *et al.*, 2002). Zn é um metal comum no meio humano e constitui um micro nutriente importante que interfere em diversos processos biológicos, mas pouco se sabe sobre o desenvolvimento de sua toxicidade em seres humanos. Já Ni é um potente carcinogênico para humanos e mamíferos (Leonard *et al.*, 1981) e sua acumulação no corpo pode induzir efeitos deformadores no desenvolvimento embrionário. Quanto ao Cr, Hussein e colaboradores. (2000, *apud* Homady *et al.*, 2002) demonstraram que a exposição de camundongos machos ao cloreto de cromo com concentração de 1000 ou 5000 ppm aumentou significativamente o comportamento agressivo. Niagru (1979) pesquisou os efeitos do Cu, mas não houve evidência que confirmasse a teoria de que o cobre causa câncer ou deformação em seres humanos.

Homady e colaboradores (2002), em seu estudo sobre metais pesados detectáveis em sedimentos oficinas mecânicas constataram que estes estabelecimentos estão entre os pontos de origem de metais pesados em decorrência dos serviços que são oferecidos, entre eles a troca de óleo e serviços de borracharia.

O Fe demonstrou ser o elemento com mais alta concentração em todos os serviços provavelmente por constituir um elemento fundamental dos veículos independentemente do seu tipo de veículo. O Zn não mostra uma variação significativa entre os tipos de serviço ou entre os tipos de veículo o que pode ocorrer pelo fato de que esse metal está presente na maioria dos tipos de serviço bem como por ser empregado no ferro galvanizado e no aço com revestimento resistente à corrosão. Esses produtos são utilizados na fabricação dos painéis, carburadores, bombas, trancas de portas e peças de chassis. Ademais, a presença do Zn nas oficinas mecânicas tem origem nas descargas dos veículos e no amontoado de material refugado (Akhter e Madany, 1993). O Cr geralmente aparece com as mais baixas concentrações entre os metais pesados muito embora seu uso seja freqüente na fabricação de veículos. O uso do Cu também é freqüente em peças de veículos e este metal demonstrou valores relativamente altos pelo de se misturar mais rapidamente nos sedimentos que outros metais (Rippey, 1982 *apud* Homady *et al.*, 2002).

Ademais, diversos estudos têm demonstrado os efeitos agudos dos metais pesados na comunidade microbiana do solo. Resultados destes estudos indicam que metais exercem um impacto negativo na microbiota, ocasionando redução severa da atividade metabólica, biomassa microbiana e abundância bacteriana (Becker *et al.*, 2006).

Finalmente, encontrar soluções para os problemas ambientais gerados pelo processo de desenvolvimento da sociedade humana é tarefa diuturna de todos, especialmente administradores, técnicos, pesquisadores e cientistas. Isso poderia ser feito modificando-se os processos de produção ou substituindo-se os produtos usados, a fim de que os poluentes mais agressivos não fossem produzidos; encontrando-se substituintes não-perigosos; e recuperando e reciclando produtos após o uso. Há quatro maneiras básicas de diminuir os problemas com a poluição química: 1) prevenção; 2) reciclagem; 3) tratamento (degradação ou conversão a produtos não-agressivos) e 4) disposição segura (Alberguini *et al.*, 2005).

A importância de um sistema que privilegie estes aspectos é ressaltada quando se analisa a gestão de resíduos, considerando-se os impactos ecológicos, a correlação com a defesa da saúde pública, o modo de geração na sociedade tecnológica e sua grandeza em termos quantitativos. O planejamento de um sistema dessa natureza exige uma atividade multidisciplinar que, além dos preceitos da boa engenharia e dos conhecimentos de química, envolva economia, urbanismo, aspectos sociais e, ainda, a participação efetiva dos diversos setores organizados da sociedade (Alberguini *et al.*, 2005).

## CONCLUSÕES

Os três ensaios biológicos empregados para análise de efluentes originados nos sistemas SAO e óleos lubrificantes demonstraram que os mesmos são citotóxicos, porém não genotóxicos. No caso dos efluentes, a ausência de efeito genotóxico poderia ser derivada do mascaramento pela atividade tóxica do material ou, ainda, estar de acordo com o fato de que muitas das substâncias abundantes em águas não tratadas raramente apresentam tal atividade. Especificamente com relação aos lubrificantes rerrefinado e usado, apesar de os valores absolutos medidos para micronúcleos terem sido estatisticamente maiores que o do controle, o potencial genotóxico para estes lubrificantes deve ser considerado baixo em razão da grande variabilidade de medidas.

Foi possível observar, também, uma correlação entre o perfil biológico e físico-químico dos efluentes avaliados e a quantidade e gravidade das deficiências estruturais e operacionais identificadas nos estabelecimentos visitados.

Em conjunto, os resultados obtidos deixam evidente a importância que desempenha o sistema SAO nos postos revendedores de combustíveis, desde que corretamente instalado e operado, para a geração de um efluente menos poluente e tóxico. Não menos importante é a constatação de que sua eficiência é limitada e o sistema não é capaz de eliminar por completo os elementos possivelmente tóxicos, o que não reduz a necessidade de sua instalação. Mesmo aqueles sistemas que atendem às recomendações da Caesb geram efluentes que ocasionam efeitos biológicos adversos, conforme constatado através dos ensaios de citotoxicidade com células de *A. cepa* e *O. niloticus*.

Não apenas o aspecto estrutural do SAO é importante, mas, a manutenção periódica é essencial para o funcionamento adequado do sistema. Isso porque o acúmulo de resíduos pode comprometer a funcionalidade do mesmo.

Apesar de em 2/3 dos efluentes para os quais foram identificados efeitos biológicos ter se detectado compostos aromáticos, deve-se ter em conta que outros componentes, ou a ação conjunta de vários deles, podem ser responsáveis pela propriedade tóxica do efluente.

Também se deve considerar que os limites para enquadramento dos compostos do conjunto BTEX não são propriamente especificados para efluentes em descarte, o que inviabilizou, por exemplo, a aplicação da Resolução Conama nº 357/2005.

Independente dos limites adotados há sugestões de que os padrões para o descarte deveriam ser revisados para incluir ensaios que avaliassem o dano biológico. No Distrito Federal, por exemplo, as instruções para instalação de sistemas preventivos de contaminação têm por objetivo reduzir a eliminação de compostos oleosos que possam comprometer o tratamento de esgoto. Indiretamente, essas medidas podem reduzir os efeitos biológicos dos efluentes, mas não são o objetivo principal das mesmas. Tal aspecto provavelmente se justifique pelo fato da Caesb ser um órgão de saneamento e não ambiental.

A comparação da composição do material coletado da caixa de areia e da caixa de inspeção, por sua vez, permitiu verificar redução geral dos elementos avaliados na análise quali-quantitativa, o que reforça a importância do papel do sistema SAO.

Para o óleo usado, além da instalação do sistema SAO, os postos são obrigados a repassá-lo para empresas coletoras autorizadas pela ANP. Isso porque o óleo usado é um contaminante em potencial. Ademais, o óleo rerrefinado corresponde a uma fonte de matéria-prima de um recurso não renovável.

Desta forma, deve-se se enfatizar a instalação e manutenção adequada do sistema SAO e a coleta do óleo lubrificante usado e o seu envio para o rerrefino e reaproveitamento. Assim, se faz necessária uma maior conscientização dos responsáveis nos postos revendedores para instalação e manutenção adequada dos mesmos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHAGHOTU, E.; BABU, R.J.; CHATTERJEE, A.; SINGH, M. Effect of methyl substitution of benzene on the percutaneous absorption and skin irritation in hairless rats. **Toxicology Letters**, v.159, pp. 261-271, 2005.
- AKHTER, M.S.; MADANY, I.M. Heavy metals in street and house dust in Bahrain. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 66 (1-2), pp. 111-119, 1993.
- ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C.; REZENDE, M.O.O. **Tratamento de Resíduos Químicos: Guia Prático para a Solução dos Resíduos Químicos**, 1ª edição, São Carlos, SP. Rima Editora, pp. 11, 17-19 e 95, 2005.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2006, [http://www.anp.gov.br/conheca/anuario\\_estat.asp](http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_estat.asp)
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**, 1ª edição, São Carlos, SP. Rima Editora, pp. 294-295, 2004.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª edição, Porto Alegre, RS: Bookman, pp. 274-279, 2002.
- BECKER, J.M.; PARKIN, T.; NAKATSU, C.H., JAYSON, D.W.; KONOPKA, A. Bacterial activity, community structure, and centimeter-scale spatial heterogeneity in contaminated soil. **Microbial Ecology**, v. 51, pp. 220-231, 2006.
- BHATTACHARYYA, S.; KLERKS, P.L.; NYMAN, J.A. Toxicity to freshwater organisms from oils and oil spill chemical treatments in laboratory microcosms. **Environmental Pollution**, v. 122, pp. 205-215, 2003.

- BONO, R.; BUGLIOSI, E.H.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmospheric Environment**, v. 35, suppl 1, pp. S107-S113, 2001.
- BRIGHT, P.E.; BERTHELOT, J.P.; EBBON, G.P.; EYRES, A.R.; FRATI, E.; HEITZMAN, P.F.; HISTON, P.D.; HOEHR, D.; MOORE, A.C.; ROMMEL, H.J.; SIMPSON, B.J.; SUTHERS, J.R.; WILLIAMS, R.M. Health aspects of petroleum fuels – general principles. **Concawe Report**, nº 2/85, 1985.
- BROWN, K.W.; THOMAS, J.C.; DONNELLY, K.C. Bacterial mutagenicity of municipal sewage sludges. **J Environ Sci Health**, v. 26, pp. 359-413, 1991.
- CARERE, A.; ANTOCCIA, A.; CREBELLI, R.; DEGRASSI, F.; FIORE, M.; IAVARONE, I.; ISACCHI, G.; LAGORIO, S.; LEOPARDI, P.; MARCON, F.; PALITTI, F.; TANZARELLA, C.; ZIJNO, A. Genetic effects of petroleum fuels: cytogenetic monitoring of gasoline station attendants. **Mutation Research**, v. 332, pp. 17-26, 1995.
- CARRASCO, K.R.; TILBURY, K.L.; MYERS, M.S. Assessment of the piscine micronucleus test as an *in situ* biological indicator of chemical contaminant effects. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 47, nº 11, pp 2123-2136, 1990.
- CARRETEIRO, R.P. **Curso de Informação sobre Lubrificantes e Lubrificação**. Instituto Brasileiro de Petróleo – IBP, Rio de Janeiro, 1976.
- CARRETEIRO, R.P.; MOURA, C.R.S. **Lubrificantes e Lubrificação**. São Paulo, Makron Books do Brasil Editora, 1998.
- ÇAVAS, T.; ERGENE-GÖZÜKARA, S. Induction of micronuclei and nuclear abnormalities in *Oreochromis niloticus* following exposure to petroleum refinery and chromium processing plant effluents. **Aquatic Toxicology**, v. 74, pp. 264–271, 2005.

- CEBULSKA-WASILEWSKA, A.; WIECHEC, A.; PANEK, A.; BINKOVÁ, B.; SRÁM, R.J.; FARMER, P.B. Influence of environmental exposure to PHAs on the susceptibility of lymphocytes to DNA-damage induction and on their repair capacity. **Mutation Research**, v. 588, pp. 73-81, 2005.
- CLONFERO, E.; NARDINI, B.; MARCHIORO, M.; BORDIN, A.; GABBANI, G. Mutagenicity and contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in used and recycled motor oils. **Mutation Research**, v. 368, pp. 283-291, 1996.
- CONCAWE, Product Dossier n° 95/107, Gas Oils (diesel fuels/heating oils), 1996.
- CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; SANTOS, R.C.F.; ALVAREZ, P.J.J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**, v. 32 (7), pp. 2065-2072, 1998.
- CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science and Technology**, v. 34 (7-8), pp. 311-318, 1996.
- DECISÃO DE DIRETORIA DA CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL) N° 195-2005-E, de 23 de NOVEMBRO de 2005.
- DECRETO N° 5.631, de 27 de NOVEMBRO de 1980.
- DECRETO N° 18.328, de 18 de JUNHO de 1997.
- DJOMO, J.E.; FERRIER, V.; GAUTHIER, L.; ZOLL-MOREUX, C.; MARTY, J. Amphibian micronucleus test *in vivo*: evaluation of the genotoxicity of some major polycyclic aromatic hydrocarbons found in a crude oil. **Mutagenesis**, v. 10 (3), pp. 223-226, 1995.

- DOMINGUEZ-ROSADO, E.; PICHTEL, J.; COUGHLIN, M. Phytoremediation of soil contaminated with used motor oil: I. Enhanced microbial activities from laboratory and growth chamber. **Environmental Engineering Science**, v. 21(2), pp. 157-168, 2004.
- EYRES, A.R.; MOLYNEUX, M.K.B.; PEARSON, J.W.; SANDERSON, J.T.; SIMPSON, B.J.; TORDOIR, W.F. Health aspects of lubricants. **Concawe Report**, nº 5/87, 1987.
- FERM, V.H. The teratogenic effects of metals on mammalian embryos. **Adv.Teratol**, v. 5, pp. 51-75, 1972.
- FERNANDES, T. De olho nos postos de abastecimento. **Ciência Hoje**, v. 29, no. 174, pp. 40-41, 2001.
- FERNANDEZ, M.; I'HARIDON, J. Effects of light on the cytotoxicity and genotoxicity of benzo(a)pyrene and an oil refinery effluent in the newt. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 24, pp.124-136, 1994.
- FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L.V. Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os componentes do meio físico. In: **Geociências**, nº 2, v. 17, pp. 527 – 557, 1998.
- GALBIATTI, J.A. Reciclagem de frascos plásticos de postos de gasolina. Disponível em: [http://www.unesp.br/propp/dir\\_proj/Industria/Industr54a.htm](http://www.unesp.br/propp/dir_proj/Industria/Industr54a.htm). Acesso em 14/06/2007.
- GAZETA MERCANTIL, **Análise setorial: a indústria do petróleo**. v. 3, São Paulo, 1999.

- GERLACH, R.W.; WHITE, R.J.; O'LEARY, N.F.D.; EMON, J.M.V. Field evaluation of na imunoassay for benzene, toulene and xylene (BTX). **Water Research**, v. 31 (4), pp. 941-945, 1998.
- GLASS, D.C.; GRAY, C.N.; JOLLEY, D.J.; GIBBONS, C.; SIM, M.R. Health watch exposure estimates: do they underestimate benzene exposure? **Chemico-Biological Interactions**, v. 153-154, pp. 23-32, 2005.
- GRISOLIA, C.K.; CORDEIRO, C.M.T. Variability in micronucleus induction with different mutagens applied to several of fish. **Genetics and Molecular Biology**, v. 23 (1), pp. 235-239, 2000.
- GRISOLIA, C.K.; OLIVEIRA, A.B.B.; BONFIM, H.; KLAUTAU-GUIMARÃES, M.N. Genotoxicity evaluation of domestic sewage in a municipal wastewater treatment plant. **Genetics and Molecular Biology**, v. 28 (2), pp. 334-338, 2005.
- GRISOLIA, C.K. **Agrotóxicos – mutações, câncer e reprodução**. Editora Universidade de Brasília, Brasília. p.15, 2005
- GROBÉRIO, F. Estudo de resíduos gerados nas atividades de lavagem de carros em postos de serviços automotivos na cidade de Vitória – ES, Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2003.
- HARPER, C.; LICCIONE, J.J. **Toxicological profile for automotive gasoline**. U.S. Deparatament of Hekath and Human Services, 1995.
- HAYASHI, M.; MORITA, T.; KODARA, Y.; SOFUNI, T.; ISHIDATE, J.R. The micronucleous assay with mouse peripheral blood reticulocytes using acridine orange-coated slides. **Mutation Research**, v. 245, pp. 245-249, 1990.
- HOMADY, M.; HUSSEIN, H.; JIRIES, A.; MAHASNEH, A.; AL-NASIR, F.; KHLEIFAT, K. Survey of some heavy metals in sediments from vehicular service stations in Jordan and their effects on social aggression in prepuberbal male mice. **Environmental Research Section**, v. A89, pp. 43-49, 2002.

HO, Y.B.; TAI, K.M. Elevated levels of lead and other metals in roadside soil and grass and their use to monitor aerial metal depositions in Hong Kong. **Environ. Pollut.**, v. 49(1), pp. 37-51, 1988.

INFORMATIVO CAESB – Instruções para instalação do sistema separador de óleo e areia. Companhia de Saneamento do Distrito Federal, Seção de Fiscalização e Orientação ao Usuário/DVOM/SPTE/DRSE- SCS, ed. Caesb, Q. 4, Bl. A, nº 67/97, 4º andar, Brasília-DF. Fones: 3325-7251/7385

JIRASRIPONGPUN, K. The characterization of oil-degrading microorganisms from lubricating oil contaminated (scale) soil. **Letters in Applied Microbiology**, v. 35, pp. 296-300, 2002

KHAN, A.A.; EMBURY, C.; SCHULER, M.M.; HILTZ, M.N.; COPPOCK, R.W.; DZIWENKA, M. Effects of crude oil and diesel exposures on Biochemical Activities of Polymorphonuclear Leukocytes in Cattle. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 49, pp. 410-414, 2005.

KURODA, Y.; ONO, N.; AKAOGI, J.; NACIONALES, D.C.; YAMASAKI, Y.; BARKER, T.T.; REEVES, W.H.; SATOH, M. Induction of lupus-related specific autoantibodies by non-specific inflammation caused by an intraperitoneal injection of *n*-hexadecane in BALB/c mice. **Toxicology**, v. 218, pp. 186-196, 2006.

KRISHNAMURTHI, K.; SARAVANA, D.S.; CHAKRABARTI, T. The Genotoxicity of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Containing Sludge Samples. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v.17 (1), pp. 1-12, 2006.

LEE, R.F. Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8 (2), pp.157-162, 2003.

LEONARD, A.; GERBER, G.B.; JACQUET, P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of nickel. **Mutation Research**, v. 87(1), pp.1-15, 1981.

- MACÊDO, J.A.B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-químicas e Microbiológicas**. 3ª ed., Juiz de Fora-MG, CRQ-MG, 2001.
- MARTÍNEZ-VELÁZQUEZ, M.; MALDONADO, V.; ORTEGA, A.; MELÉNDEZ-ZAJGLA, J.; ALBORES, A. Benzene metabolites induce apoptosis in lymphocytes. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 58, pp. 65-70, 2006.
- MARTINO-ROTH, M.G.; VIÉGAS, J.; AMARAL, M.; OLIVEIRA, L.; FERREIRAL, F.L.S.; ERDTMANN, B. Evaluation of genotoxicity through micronuclei test in workers of car and battery repair garages. **Genetics and Molecular Biology**, v. 25 (4), pp. 495-500, 2002.
- MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, Resolução no. 278, de 13 de novembro de 2006.
- MONTEIRO, C.E. Problemas ambientais causados por óleos lubrificantes usados. Maceió, Alagoas, 18 a 23 de agosto de 1985.
- MORAES, E.C.F.; SZNELWAR, R.B.; FERNÍCOLA, N.A.G.G. **Manual de Toxicologia Analítica**, São Paulo: Roca, pp. 229, 1991.
- NAKHLA, G. Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds – impact of process variables and scale up implications. **Water Research**, v. 37, pp. 1296-1307, 2003.
- NIELSEN, M.H.; RANK, J. Screening of toxicity and genotoxicity in wastewater by the use of the *Allium* test. **Hereditas**, v. 121, pp.249-254, 1994.
- NORMA BRASILEIRA 9800, Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário.
- NORMA BRASILEIRA 10004, Resíduos Sólidos – Classificação.

- NRIAGRU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? **Environ. Pollut.**, v. 50 (1-2), pp. 139-161, 1979.
- OLIVEIRA, E. Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1992.
- OMOREGIE, E. Acute Toxicity of Water Soluble Fractions of Crude Oil to the Nile Tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.). **Bull. Environ. Contam. Toxicol**, v. 68, pp. 623-629, 2002.
- PACHECO, M.; SANTOS, M.A. Biotransformation, endocrine, and genetic responses of *Anguilla anguilla* L. to petroleum distillate products and environmentally contaminated waters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 49, pp. 64-75, 2001.
- PAIXÃO, J.F.; NASCIMENTO, I.A.; PEREIRA, S.A.; LEITE, M.B.L.; CARVALHO, G.C.; SILVEIRA Jr, J.S.C.; REBOUÇAS, M.; MATIAS, G.R.A., RODRIGUES, I.L.P. Estimating the gasoline components and formulations toxicity to microalgae (*Tetraselmis chuii*) and oyster (*Crassostrea rhizophorae*) embryos: an approach to minimize environmental pollution risk. **Environmental Research**, v. 103, pp. 365-374, 2007.
- PAXEUS, N. Vehicle washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater. **Water Science and Technology**, v. 33 (6), pp. 1-8(8), 1996.
- PEDENAUD, M.; BRUCE, A.; CAYLA, M.; DESCOTIS, B.; FISICARO, G.; MANTONS, M.R.S.; PRINCE, R.; SHEPPARD, F.J.; SMITH, J.; MARTINS, D.E.; LYONS, D. Collection and disposal of used lubricating oil. **Concawe Report**, nº 5/96, 1996.

- PENÃ-CASTRO, J.M.; BARRERA-FIGUEROA, B.E.; FERNÁNDEZ, L.F.; RUIZ-MEDRANO, R.; XOCONOSTLE-CÁZARES, B. Isolation and identification of u-regulated genes in bermuadagrass roots (*Cynodon dactylon* L.) grown under petroleum hydrocarbon stress. **Plant Science**, v. 170, pp. 724-731, 2006.
- PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILIA, G; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológicas. **Química Nova**, v. 23 (6), pp. 765-773, 2000.
- PERRONE, R.C. **Introdução à refinação de petróleo**. Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisas de Petróleo (CENAP) – Petrobrás, 1965.
- PETRICORENA, T. Análise técnica, mercadológica e de tendências da indústria brasileira de óleos lubrificantes, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- POLLUTION PREVENTION FACT SHEET n° 11, Pollution Prevention Program – Canada Federal Programs Division, 1996.
- PORTARIA ANP n° 309, de 28 de DEZEMBRO de 2001.
- POTTER, T.L.; SIMMONS, K.E. **Compositions of Petroleum Mixture**. v. 2, Amhersts Scientific Publishers, Massachusetts, pp. 1-8, 1998.
- PROMMER, H.; BARRY, D.A.; DAVIS, G.B. A one-dimensional reactive multi-component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons in groundwater. **Environmental Modeling & Software**, v. 14, pp. 213-223, 1999.
- REYNAUD, S.; DESCHAUX, P. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: a review. **Aquatic Toxicology**, v. 77, pp. 229-238, 2006.

- RANK, J.; NIELSEN, M.H. Gentoxicity testing of wastewater using the *Allium cepa* anaphase/telophase chromosome aberrations assay. **Mutation Res.**, v. 418, pp. 113-119, 1998.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 9, de 31 de AGOSTO de 1993.
- RESOLUÇÃO CONAMA Nº 273, de 29 de NOVEMBRO de 2000.
- RISER-ROBERTS, E. **Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites**. C.K.Smoley, Florida, p. 28, 1992.
- RINSKY, R.A.; YOUNG, R.J.; SMITH, A.B. Leukemia in benzene workers. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 2, pp. 217-245, 1981.
- ROM, W.N. Effects of lead on female reproduction: a review. **Mt. Sinai J. Med.**, v. 43, pp.542-552, 1976.
- RUNGE, P.R.F.; DUARTE, G.N. **Lubrificantes nas indústrias**. Triboconcept Editora Técnica Ltda., São Paulo, pp. 283-290, 1989.
- SANDERS, C.L. **Toxicological aspectos of energy production**. Macmillan Publishing Company, New York, pp. 90-92, 1986.
- SHEMER, H.; LINDEN, K.G. Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.187, pp. 186–195, 2007.
- SHIMIZU, N.; SHIMURA, T.; TANAKA, T. Selective elimination of acentric double minutes from cancer cells through the extrusion of micronuclei. **Mutation Research**, v. 448, pp. 81-90, 2000.

- SILVA, D.A.M.; BUZITIS, J.; KRAHN, M.M; BÍCEGO, M.C.; PIRES-VANIN, A.M.S. Metabolites in bile of fish from São Sebastião channel, São Paulo, Brazil as biomarkers of exposure to petrogenic polycyclic aromatic compounds. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, pp. 175-183, 2006.
- SIMONATO, J.D.; GUEDES, C.L.B.; MARTINEZ, C.B.R. Biochemical, physiological, and histological changes in the neotropical fish *Prochilodus lineatus* exposed to diesel oil. **Ecotoxicology and Environmental Safety** (2007), doi:10.1016/j.ecoenv.2007.01.012.
- SIMONATO, J.D.; ALBINATI, A.C.; MARTINEZ, C.B.R. Effects of the Water Soluble Fraction of Diesel Fuel Oil on Some Functional Parameters of the Neotropical Freshwater Fish *Prochilodus lineatus* Valenciennes. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 76, pp. 505-511, 2006.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishers, 1992.
- SMITH, J.D.; COKER, D.T.; GILKS, J.M.L.; IOBBI, F.; SENGERS, H.P.M.; SHORT, D.W.E.; SIMPSON, B.J.; WÖLKE, W. Health aspects of lubricants. **Concawe Report**, nº 1/83, 1983.
- SOUZA, T.S.; FONTANETTI, C.S. Micronucleus test and observation of nuclear alterations in erythrocytes of Nile tilapia exposed to waters affected by refinery effluent. **Mutation Research**, v. 605, pp. 87-93, 2006.
- TERRA, N. R.; LEMOS, C. T.; FEIDEN, I. R.; CORREA, L. M. . Ensaio Biológicos na avaliação da qualidade ambiental. In: E M TUTTI; DAVID DA MOTTA MARQUES. (Org.). Avaliação e controle da drenagem urbana. 1 ed. Porto Alegre: ABRH, v. 2, p. 87-95, 2001.
- TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27 (3), pp. 441-446, 2004.

VARGAS, M.F.V.; GUIDOBONO, R.R.; JORDÃO, C.; HENRIQUES, J.A.P. Use of two short-term tests to evaluate the genotoxicity of river water treated with different concentration/extraction procedures. **Mutation Research**, v. 343, pp.31-52, 1995.

ZÚÑIGA-GONZÁLEZ, G.M.; TORRES-BUGARÍN, O.; ZAMORA-PEREZ, A.L.; GÓMEZ-MEDA, B.C.; RAMOS-IBARRA, M.L.; GALLEGOS-ARREOLA, P.; FLORES-GARCÍA, A.; LÓPEZ-URIBE, A. Induction of micronucleated erythrocytes in mouse peripheral blood after cutaneous application of 5-Fluorouracil. **Archives of Medical Research**, v. 34, pp. 141-144, 2003.

WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P. e TEEL, A.L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B76, pp. 73-89, 2000.

YAMADA, M.; TAKADA, H.; TOYODA, K.; YOSHIDA, A.; SHIBATA, A.; NOMURA, H.; WADA, M.; NISHIMURA, M.; OKAMOTO, K.; OHWADA, K. Study on the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, pp. 105-113, 2003.

YEBER, M.C.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURAN, N.; MANSILHA, H.D. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. **Chemosphere**, v. 39 (10), pp. 1679-1688, 1999.

<http://www.anp.gov.br>

<http://www.iarc.fr>, acessada em Maio de 2004.

<http://www.lwart.com.br>, acessada em Janeiro 2006.

<http://www.receita.fazenda.gov.br>

# Anexos

## Anexo 1



### Levantamento das Caixas Separadoras de Areia e Óleo

Nome do posto: \_\_\_\_\_

Endereço do Posto: \_\_\_\_\_

Bandeira do Posto: \_\_\_\_\_

Combustíveis comercializados:

Gasolina Comum       Gasolina Aditivada       Gasolina Premium       Álcool  Diesel

O posto realiza serviço de troca de óleo?       Manual       À vácuo

O posto possui serviço de borracharia?  Sim       Não

O posto possui canaletas de escoamento rodeando a ilha de bomba?  Sim       Não

O posto possui caixa separadora de resíduos?       Sim       Não

As canaletas escoam para caixa separadora?       Sim       Não

Qual o revestimento do piso das pistas?  concreto       blocos       Outro \_\_\_\_\_

1) No caso de ausência de canaletas (ou não conexão destas com a caixa de coleta) ou ainda ausência de caixa de coleta qual o destino final da água da chuva e dos resíduos da ilha de bomba?

\_\_\_\_\_

2) Caso o posto possua caixa separadora, a mesma:

Faz conexão direta com o sistema de esgoto

Não tem saída sendo necessária retirar o resíduo periodicamente da caixa de inspeção

Outro: \_\_\_\_\_

3) Em caso de caixa de inspeção sem saída, com que frequência e como se procede a limpeza? Saberá informar qual o destino do material retirado?

\_\_\_\_\_

O posto possui lava-jato?       Sim       Não

4) Caso positivo, qual o destino do resíduo de sabão?

A mesma caixa separadora da pista

Uma caixa separadora diferente

Outro: \_\_\_\_\_

5) Em caso de caixa separadora diferente para o lava-jato, qual o destino dos resíduos de lavagem?

\_\_\_\_\_

6) Qual(is) a(s) marca(s) de sabão utilizada(s) no lava-jato? \_\_\_\_\_

7) Qual a situação geral das canaletas/SAO? \_\_\_\_\_

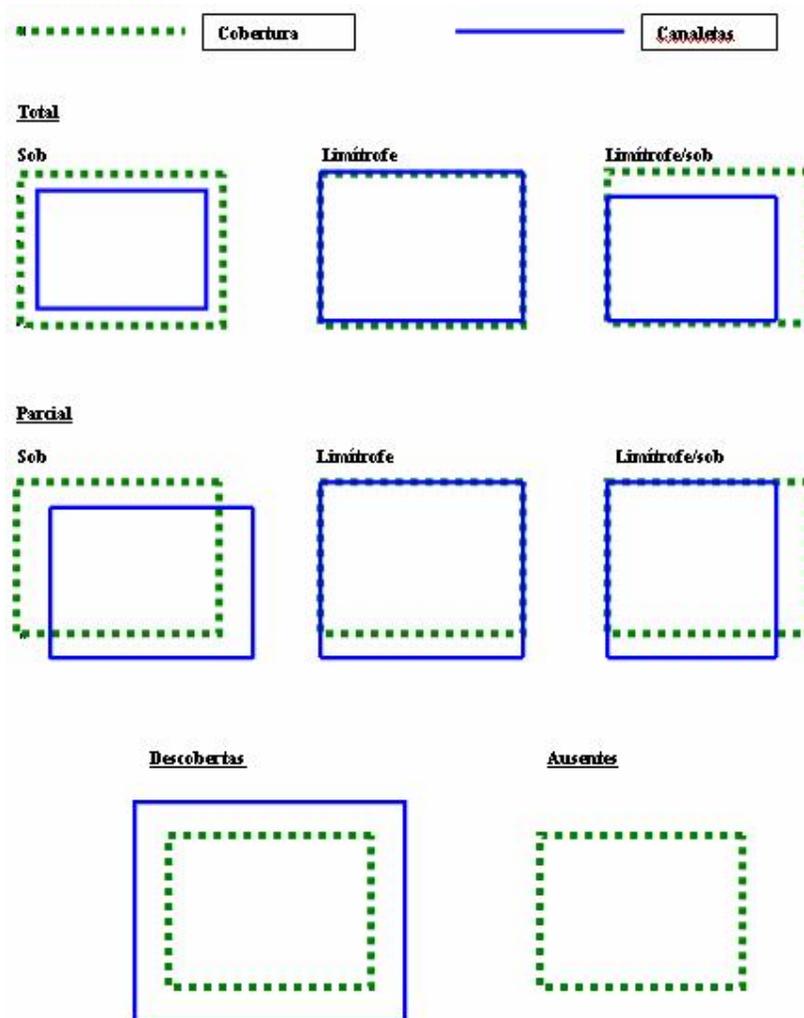
\_\_\_\_\_

8) Qual a periodicidade de limpeza das caixas de areia? \_\_\_\_\_

9) Qual o destino do material retirado na limpeza das caixas de areia? \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Anexo 2



Desenhos esquemáticos das possíveis relações cobertura x canaletas identificadas nos postos revendedores de combustíveis do DF pesquisados. A relação é tida como TOTAL quando as canaletas estão completamente sob a proteção do toldo da pista. Entende-se por PARCIAL quando apenas parte das canaletas estão protegidas pela cobertura. DESCOBERTAS corresponde à situação em que as canaletas se encontram fora da área de proteção da cobertura e AUSENTES quando, apesar de haver o toldo, não existem canaletas de drenagem.

### Anexo 3

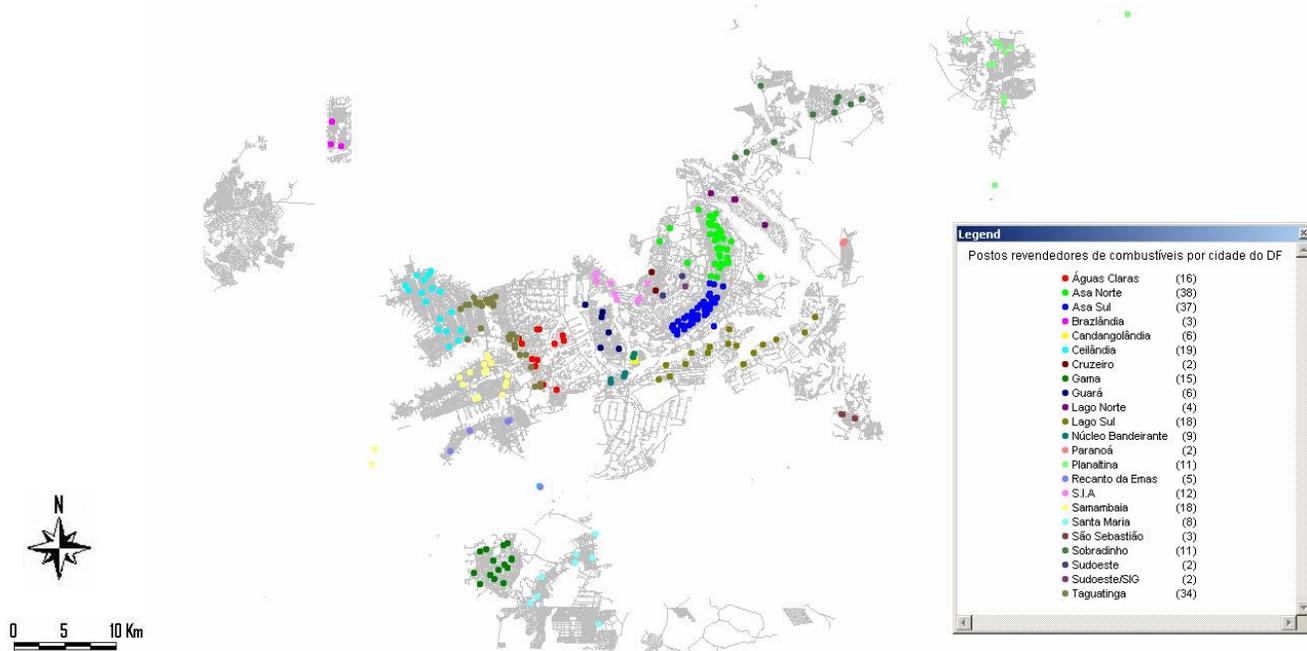


Figura A3.1 – Distribuição espacial dos postos revendedores de combustíveis visitados no mapa do Distrito Federal.

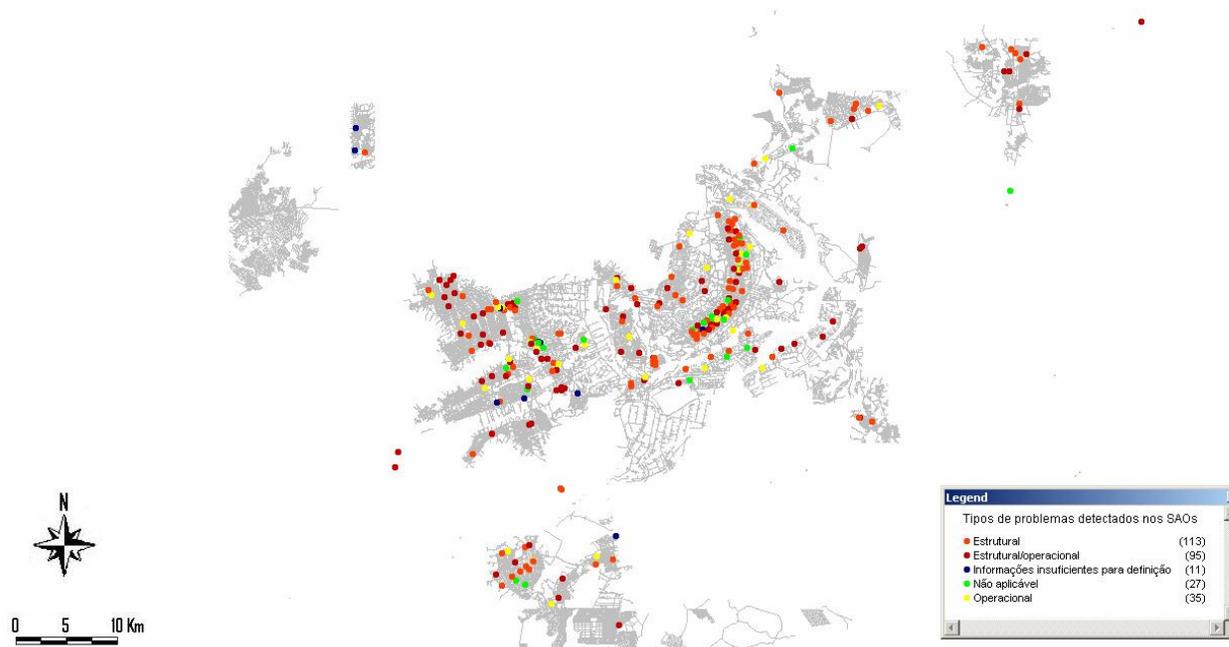


Figura A3.2– Distribuição espacial dos postos revendedores visitados por problemas identificados no mapa do Distrito Federal. A legenda NA (não aplicável) se refere aos postos sem sistema SAO instalado.

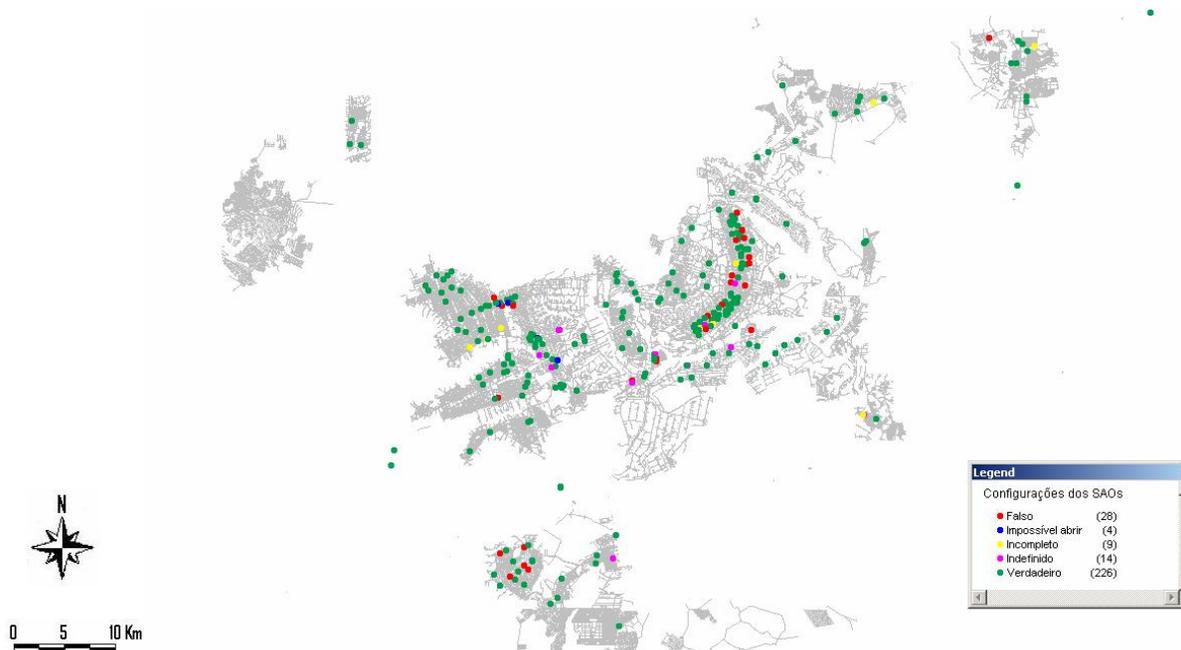


Figura A3.3 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as configurações de SAOs identificadas no mapa do Distrito Federal. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem sistema SAO instalado, respectivamente, enquanto que por INDEFINIDO entende-se aquele sistema em que não se distingue a funcionalidade das caixas integrantes.

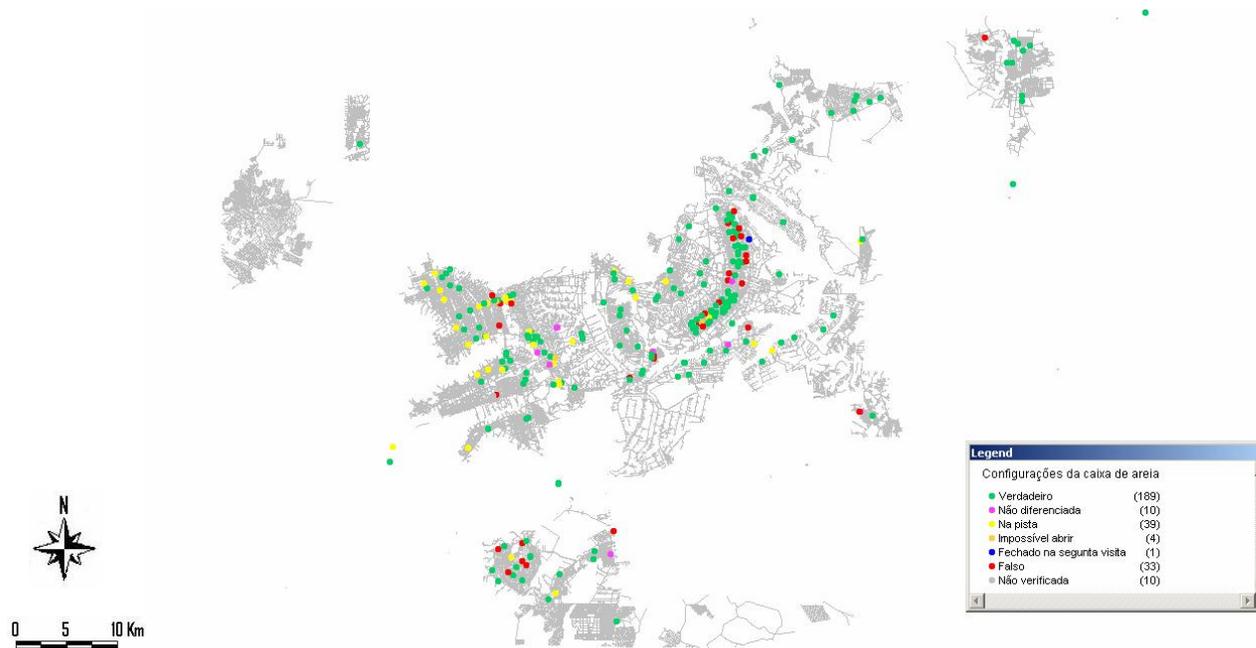


Figura A3.4 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as configurações de caixa de areia identificadas no mapa do Distrito Federal. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem caixa de areia instalada, respectivamente, enquanto que por NÃO DIFERENCIADA entende-se a caixa cuja funcionalidade não é distinguível das demais caixas integrantes do sistema.

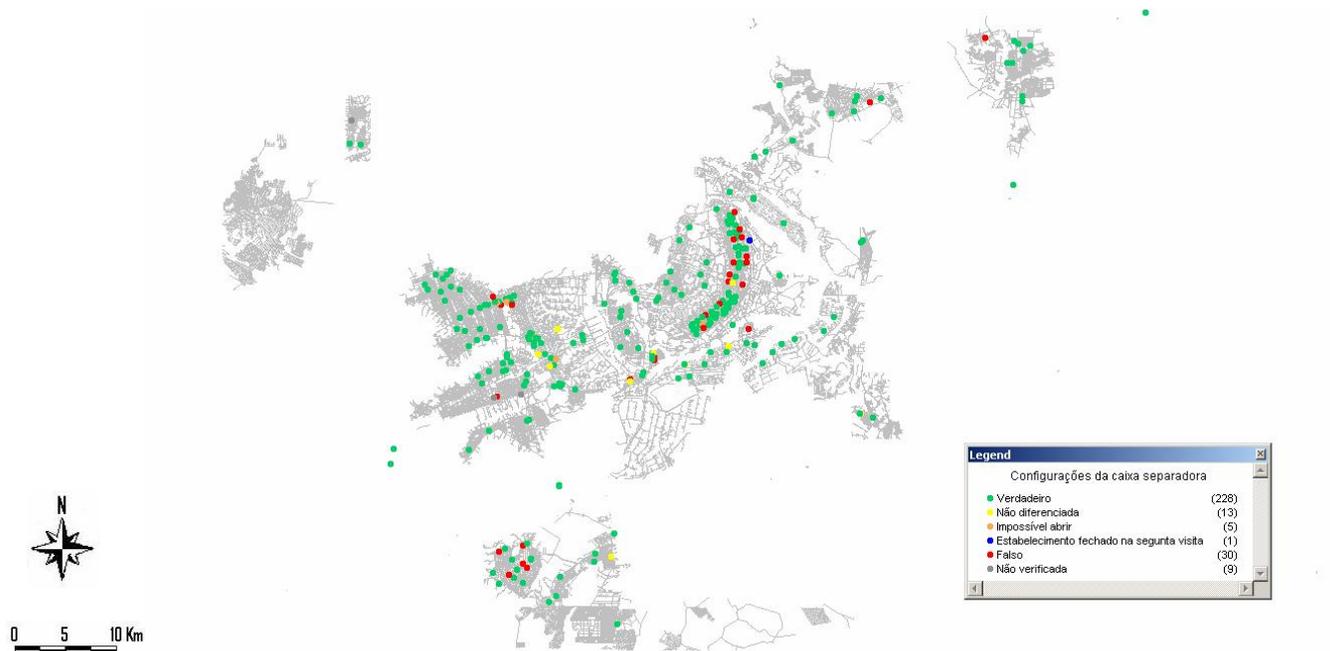


Figura A3.5 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as configurações de caixa separadora identificadas no mapa do Distrito Federal. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem caixa de areia instalada, respectivamente, enquanto que por NÃO DIFERENCIADA entende-se a caixa cuja funcionalidade não é distinguível das demais caixas integrantes do sistema.

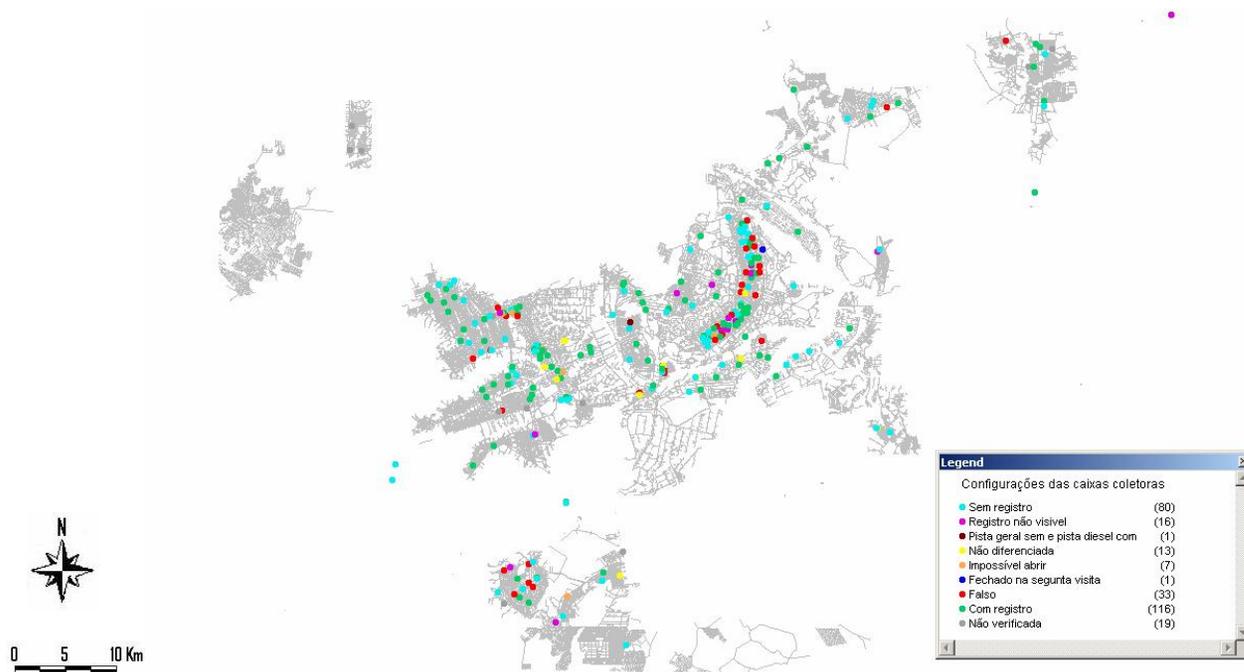


Figura A3.6 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as configurações de caixa coletora de óleo identificadas no mapa do Distrito Federal. As legendas VERDADEIRO e FALSO referem-se a postos com e sem caixa coletora de óleo instalada, respectivamente, enquanto que por NÃO DIFERENCIADA entende-se a caixa cuja funcionalidade não é distinguível das demais caixas integrantes do sistema.

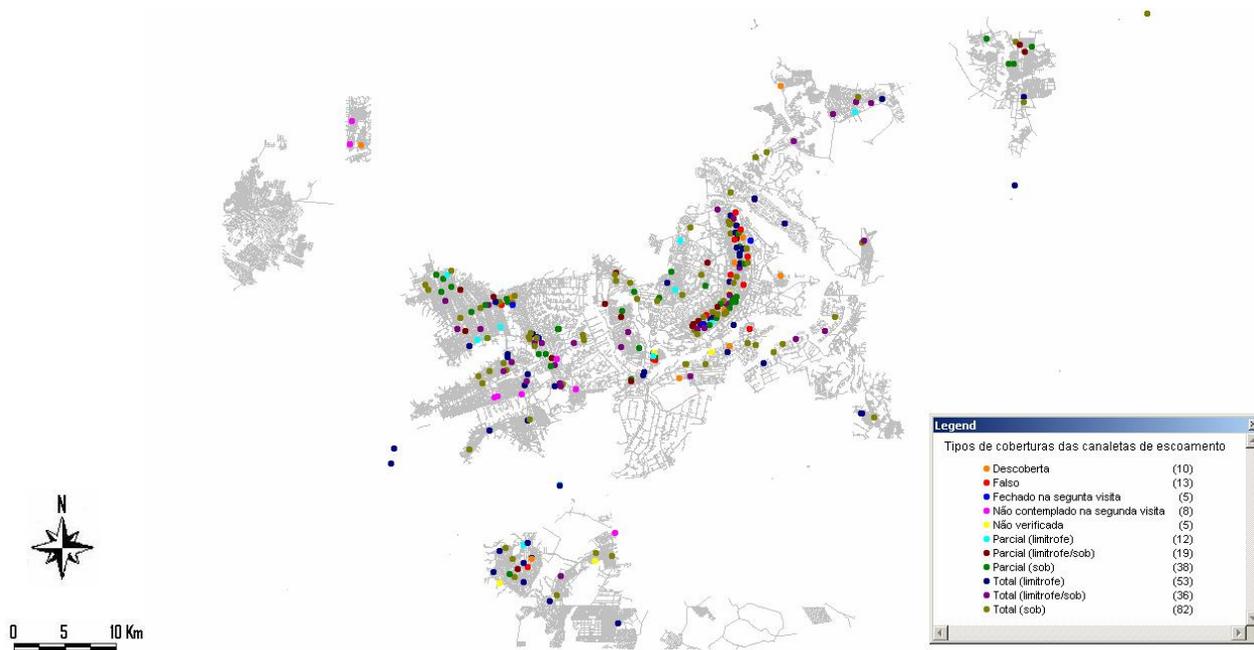


Figura A3.7 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as configurações das coberturas das canaletas identificadas no mapa do Distrito Federal.

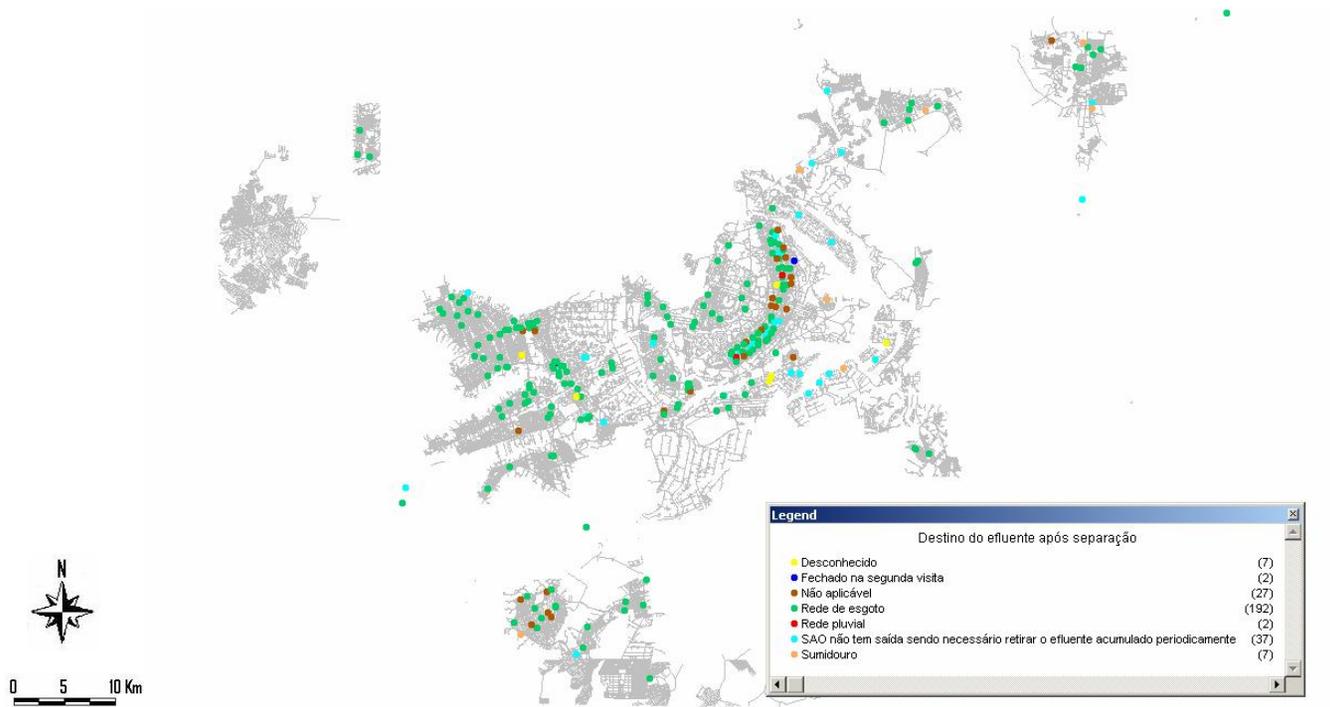


Figura A3.8 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as destinações do efluente após separação identificadas no mapa do Distrito Federal.

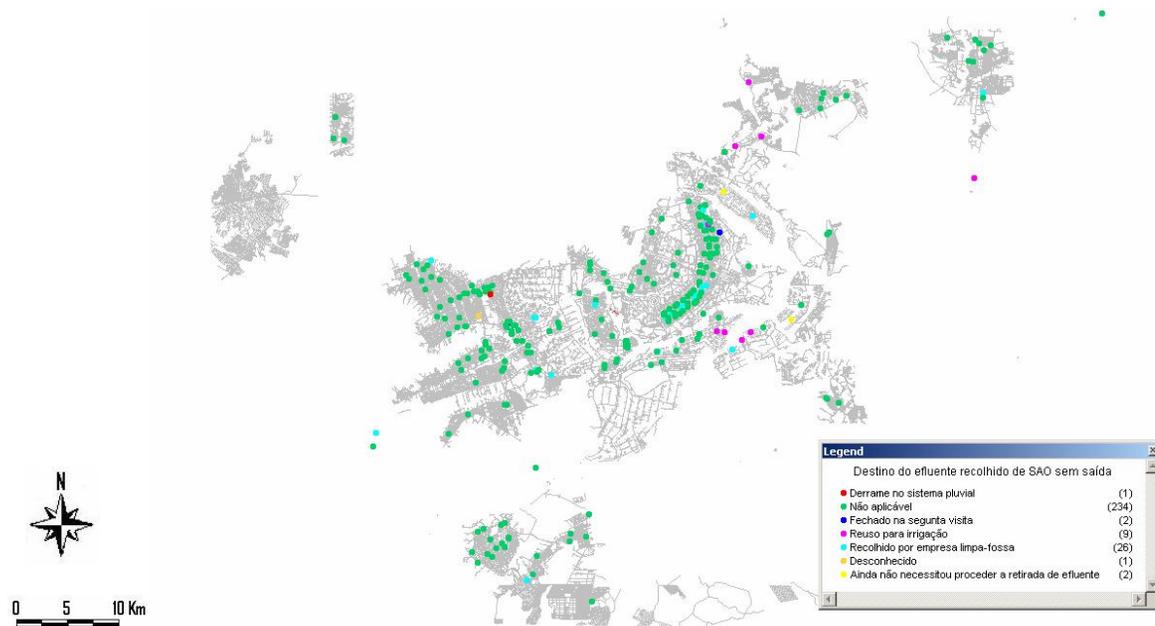


Figura A3.9 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as destinações do efluente acumulado em SAO sem saída após separação identificadas no mapa do Distrito Federal.

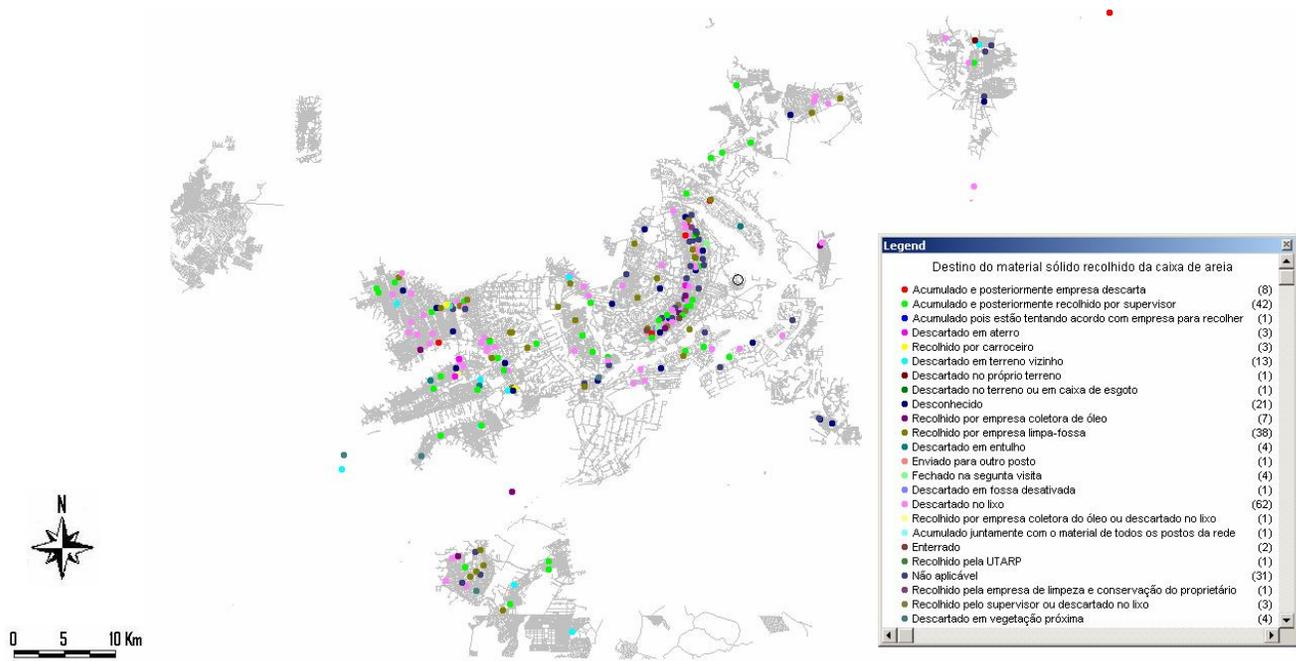


Figura A3.10 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com as destinações do material sólido retirado de caixa de areia identificadas no mapa do Distrito Federal.

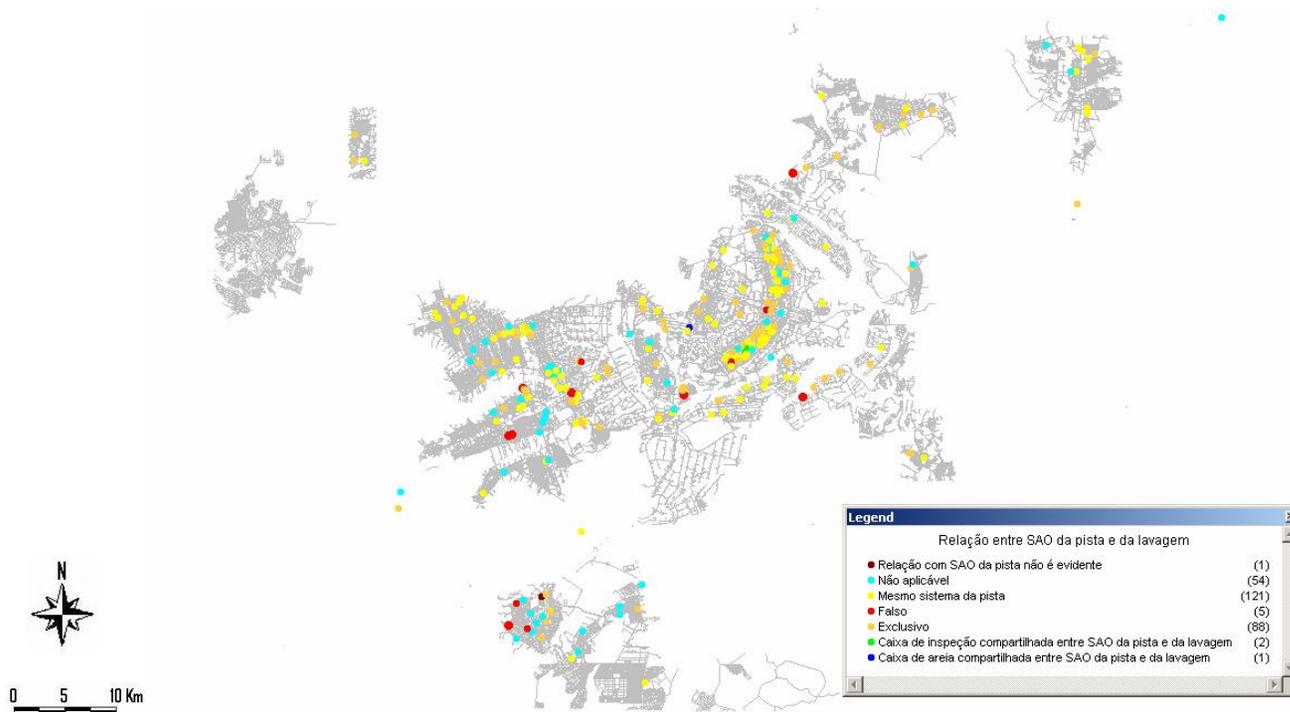


Figura A3.11 – Distribuição espacial dos postos revendedores visitados de acordo com a ocorrência de compartilhamento de SAO entre pista de abastecimento e box de lavagem identificada no mapa do Distrito Federal. A legenda NA (não aplicável) refere-se aos postos que não oferecem o serviço de lavagem de automóveis, enquanto FALSO refere-se aqueles postos que não possuem sistema SAO instalado para atender a lavagem.