

MAPEAMENTO DE CONTAMINANTES NA VEGETAÇÃO DE
ÁREA IMPACTADA POR HIDROCARBONETOS PELO
MÉTODO DE *PHYTOSCREENING*

MARCELA DE BARROS YAMAMOTO LOPEZ

SÃO VICENTE – SP

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS
CÂMPUS DO LITORAL PAULISTAMAPEAMENTO DE CONTAMINANTES NA VEGETAÇÃO DE
ÁREA IMPACTADA POR HIDROCARBONETOS PELO
MÉTODO DE *PHYTOSCREENING***Marcela de Barros Yamamoto Lopez****Profa. Dra. Cristiane Angélica Ottoni****Prof. Dr. Chang Hung Kiang**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências,
Câmpus do Litoral Paulista, UNESP, para obtenção
do título de Mestre no Programa de Pós-graduação
em Biodiversidade de Ambientes Costeiros.

SÃO VICENTE – SP

2022

L864m

Lopez, Marcela de Barros Yamamoto

Mapeamento de contaminantes na vegetação de área impactada por hidrocarbonetos pelo método de phytoscreening / Marcela de Barros Yamamoto Lopez. -- São Vicente, 2022

99 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, São Vicente

Orientadora: Cristiane Angélica Ottoni

Coorientador: Hung Kiang Chang

1. Flora. 2. Áreas Contaminadas. 3. Benzeno. 4. Diagnóstico Geoambiental. 5. Eucalipto. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, São Vicente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

*“Que é necessário sair da ilha para ver a ilha, que
não nos vemos se não saímos de nós”*

(José Saramago)

A minha filha Laís, minha inspiração para os
desafios do dia a dia. Que nunca lhe falte a
curiosidade e a busca pelo conhecimento.

A todas as mulheres, em suas lutas diárias. Mães,
profissionais, estudantes, donas de casa,
pesquisadoras. Vocês estão no caminho certo.

AGRADECIMENTOS

A minha família, principalmente minha filha Laís e esposo Cássio, meus pais Regina e Paulo, minha irmã Paula e meu cunhado Newton, por serem minha força e incentivo diários e pela compreensão nos meus momentos de ausência.

A minha orientadora, Prof. Dra. Cristiane Angélica Ottoni, pelo exemplo de mulher, mãe, professora e pesquisadora. Por ter aceitado o desafio de me orientar nessa jornada e pela oportunidade de me mostrar os caminhos da vida acadêmica. São mulheres como você que me inspiram e me fazem querer buscar o melhor a cada dia.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Chang Hung Kiang, minha referência há muitos anos quando o assunto são as áreas contaminadas, um tema que é minha paixão e que vem me seguindo durante toda a minha vida profissional. Obrigada por ter sido o grande motivador deste estudo, sem esse incentivo é muito provável que eu não estivesse nessa etapa da vida.

À Dra. Luciana Polese, pela imensa contribuição ao trabalho (e me arrisco a dizer, a maior delas). Sua competência e dedicação foram essenciais para os resultados deste estudo.

Ao Dr. Elias Hideo Teramoto, outro grande incentivador deste trabalho, pelas conversas e ideias que me fizeram aprimorar os entendimentos sobre o tema.

Aos colegas Aldo, Gilson e Sérgio, pelo apoio nos trabalhos de campo, conversas e almoços.

Ao Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (RAIH) da Universidade Estadual Paulista (UNESP – IGCE – DGA), em Rio Claro, SP, pelo espaço e equipamentos.

Ao Programa de Pós-graduação em Biodiversidade de Ambientes Costeiros do Instituto de Biociências, UNESP – Câmpus do Litoral Paulista e aos professores que contribuíram para que eu pudesse cumprir com êxito todos os requisitos.

A todos os meus amigos de vida, colegas de trabalho e da Universidade, que foram grandes incentivadores nessa trajetória, em especial à Fabiola Carreira Calefi por ter sido o gatilho que me fez buscar o programa e que sempre acreditou no meu potencial, mesmo quando eu já não acreditava mais.

RESUMO

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) é uma temática bem difundida no estudo do meio físico. Em 1999, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou o primeiro manual de gerenciamento no Estado, promovendo a implementação do GAC. Contudo, até os dias atuais existem estudos esparsos correlacionados ao uso da biodiversidade destas áreas como ferramenta no mapeamento de contaminações. Nesse contexto, a metodologia de “*phytoscreening*” é uma abordagem promissora que poderá fornecer informações relevantes por meio da vegetação que está em contato direto com o meio contaminado. O presente trabalho objetiva avaliar a aplicabilidade da metodologia em uma área contaminada por hidrocarbonetos aromáticos em Cubatão – SP. O estudo consiste na coleta de amostras do xilema de árvores para análise de contaminantes. Foram realizadas 4 campanhas de coleta onde foi identificada a presença de BTEX em diferentes indivíduos. Três eucaliptos apresentaram resposta para benzeno, com concentrações variando de 22,1 µg/kg até 128,9 µg/kg, sendo as maiores em período de menor intensidade pluviométrica (86 µg/kg no T09, 46 µg/kg no T10 e 128,9 µg/kg no T12). Outros três indivíduos apresentaram concentrações de etilbenzeno na primeira campanha, com máximas de 203,3 µg/kg (T15 eucalipto), 294,8 µg/kg (T16 abacateiro) e 52,2 µg/kg (T17 embaúba). Desse modo, os resultados demonstraram que a ferramenta é de grande valia para incorporação em estudos ambientais, quando realizada em locais com condições climáticas/hidrogeológicas aqui ensaiadas. Estudos adicionais, principalmente quanto à biodegradação de contaminantes previamente à entrada na planta, podem ser conduzidos para refinar a compreensão do método e das variáveis associadas.

Palavras-chave: Flora; Áreas Contaminadas; Benzeno; Diagnóstico Geoambiental, *Eucaliptus* sp.

ABSTRACT

The contaminated lands management is a widespread theme in relation to the study of the physical environment. In 1999, the São Paulo state environmental company (CETESB) published the first management manual in the State, promoting its implementation. However, until the present day, there are sparse studies correlated to the use of biodiversity in these areas as a contamination mapping tool. In this context, the phytoscreening methodology is a promising approach that can provide relevant information through the vegetation that is in direct contact with the contaminated environment. Thus, the present study aims to evaluate the applicability of the methodology in an area contaminated by aromatic hydrocarbons in Cubatão - SP. The study consists of collecting samples from the xylem sap of trees for analysis of contaminants. Four campaigns were carried out where the presence of BTEX was identified in different individuals. Three eucalyptus trees showed a response to benzene, with concentrations ranging from 22.1 µg/kg to 128.9 µg/kg, with the highest concentrations in periods of lower rainfall (86 µg/kg in T09, 46 µg/kg in T10 and 128.9 µg/kg in T12). Three other individuals showed concentrations of ethylbenzene in the first campaign, with maximums of 203.3 µg/kg (T15 eucalyptus), 294.8 µg/kg (T16 avocado) and 52.2 µg/kg (T17 *embaúba*). Thus, the results demonstrated that it's an important tool for incorporation in environmental studies, when carried out in places with similar climatic and hydrogeological conditions to the present research. Additional studies, mainly regarding the biodegradation of contaminants prior to the plant uptake, can be conducted to refine the understanding of the method and the associated variables.

Keywords: Flora; Contaminated areas; Benzene; Geoenvironmental Diagnosis; *Eucaliptus* sp.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processos de translocação de contaminantes orgânicos em plantas superiores (adaptado de TANGAHU <i>et al.</i> , 2011).	18
Figura 2. Contaminação na zona não saturada pela presença dos quatro componentes: solo, gás, água e contaminantes (adaptado de MEI <i>et. al.</i> , 2021).....	21
Figura 3. Perfil esquemático da coleta e amostra de tronco de árvore com uso de ferramenta denominada trado de incremento para a metodologia de <i>phytoscreening</i> (adaptado de LUCHETTI & DILIGENTI, 2018)	22
Figura 4. Sistema Estuarino da Baixada Santista. A cor lilás representa a ocupação urbana, e a cor verde clara, a Mata Atlântica. A cor verde escura representa as áreas de manguezais. A área de estudo está inserida na região abrangida pela elipse amarela (adaptado de MOSCHETTO <i>et. al.</i> , 2021).....	26
Figura 5. Vista aérea da área, identificada pelo marcador vermelho, onde pode ser observado em seu entorno, forte influência antrópica, com a presença de residências, comércios e indústria e proximidade com o corpo receptor Rio Cubatão (adaptado de Google Earth, 2022).....	27
Figura 6. Vista geral da área e dos exemplares arbóreos existentes no local durante a primeira campanha de campo, em agosto/2021 (fotos da autora).....	28
Figura 7. Predominância de lianas e epífitas em todos os indivíduos existentes no local de coleta (foto da autora)	28
Figura 8. Mapa potenciométrico da área de estudo e seu entorno, de julho de 2020 (ESSENCIS, 2021), onde as linhas traçadas azuis indicam o sentido preferencial do fluxo de água subterrânea. Destacados na figura estão, ainda, os poços de monitoramento (PM) e piezômetros (PZ) existentes no local representados pelos triângulos azuis (adaptado de Google Earth, 2022)	29
Figura 9. Variação do nível médio de água subterrânea no local de estudo. Fonte: Essencis, 2021	30
Figura 10. Aparelho de GPS utilizado para georreferenciamento dos indivíduos estudados (Foto da autora).	38
Figura 11. Localização dos indivíduos amostrados, identificados de T01 a T19, de acordo com georreferenciamento obtido por GPS (adaptado de Google Earth, 2022).....	38
Figura 12. Frascos de controle de qualidade abertos no local de coleta, sendo denominados “Branco Início”, “Branco Meio” e “Branco Final” (fotos da autora).....	39
Figura 13. Higienização do trado de incremento realizado no início e entre coletas, três vezes com etanol e cinco vezes com água purificada Mill-Q (foto da autora).....	40
Figura 14. Estrutura interna dos troncos das árvores, denotando a heterogeneidade de espessura e distribuição dos seus componentes. Obtido a partir da supressão realizada no local, descrito no item 5.4 (fotos da autora).....	41
Figura 15. Sequência de coleta e preservação das amostras de troncos de árvores realizada na primeira campanha (fotos da autora)	42

Figura 16. Indivíduos identificados como T09, T10, T11, T12 e T13, remanescentes após supressão vegetal na área (foto da autora).....	43
Figura 17. Indicação das coletas nas alturas 0,15 m, 0,80 m e 1,60 m no indivíduo T09 durante a segunda campanha (foto da autora).	44
Figura 18. Vista geral da área durante a terceira coleta em fevereiro/2022, onde se podem observar as interferências na configuração da área pelas obras de duplicação da via férrea existente no local (foto da autora).	45
Figura 19. Esquema de preparação e análise das amostras de tronco por HS-GC-MS.....	48
Figura 20. Distribuição dos indivíduos que apresentaram concentrações de BTEX acima dos limites de detecção do método, sendo destacados em azul os que apresentaram concentrações de benzeno e em amarelo, etilbenzeno (adaptado de Google Earth, 2022).....	51
Figura 21. Distribuição das concentrações de benzeno na 1ª Campanha. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE A)	52
Figura 22. Distribuições de concentração de Benzeno na 2ª Campanha. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE B).....	53
Figura 23. Concentrações de benzeno no T09 na 2ª Campanha, considerando as alturas de coleta. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE B).	53
Figura 24. Distribuições de concentração na 3ª Campanha. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE C).....	54
Figura 25. Vista geral do local de coleta durante a 4ª campanha de monitoramento, em maio/2022, onde podem ser observadas as intervenções/escavações no local (foto da autora)	54
Figura 26. Distribuição das concentrações de etilbenzeno na 1ª campanha nos indivíduos T15, T16 e T17. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE A).....	55
Figura 27. Resumo das concentrações de etilbenzeno identificados na primeira campanha, em relação às direções de coleta (adaptado de Google Earth, 2022)	56
Figura 28. Proximidade dos indivíduos T09, T10 e T12, que apresentaram resposta para o composto benzeno, com as concentrações detectadas em águas subterrâneas obtidas no período da primeira coleta dos troncos em agosto/2021 (APÊNDICE E). Poços de monitoramento (PM) e piezômetros (PZ) indicados pelos triângulos azuis (foto aérea obtida pelo Google Earth, 2022)	58
Figura 29. Distribuição temporal e espacial do composto benzeno nas campanhas de monitoramento, considerando as concentrações identificadas e sentido de coleta	59
Figura 30. Plumas de contaminação inferidas em cada campanha, a partir das concentrações observadas nos troncos das árvores	60
Figura 31. Distribuição do benzeno no T09 relacionados às alturas e direções de coleta, conforme campanha realizada em novembro/2021.	60
Figura 32. Dados meteorológicos obtidos na primeira campanha, de agosto/2021. Fonte: SOMAR, 2022.	61

Figura 33. Dados meteorológicos obtidos na segunda campanha, de novembro/2022. Fonte: SOMAR, 2022.....	62
Figura 34. Dados meteorológicos obtidos na terceira campanha, de fevereiro/2022. Fonte: SOMAR, 2022.....	62
Figura 35. Dados meteorológicos obtidos na quarta campanha, de maio/2022. Fonte: SOMAR, 2022.....	62
Figura 36. Análise das concentrações máximas de cada indivíduo nas quatro campanhas versus a precipitação acumulada no período de 15 dias que antecederam cada coleta.	63
Figura 37. Evolução da paisagem no local estudado devido às ações antrópicas ocorridas durante as 4 campanhas (fotos da autora).....	64
Figura 38. Impermeabilização da área identificada na segunda campanha, destacada pela seta amarela, em novembro/2021 (foto da autora)	65
Figura 39. Perfil conceitual da abrangência do sistema radicular de vegetais superiores (conforme GRANT <i>et. al.</i> , 2012 e demais autores descritos no item 5.3.1), em comparação aos dados de medição de nível de água em junho/2021, obtidos a partir de ESSENCIS, 2021. A cota original do terreno considerada como 0m para efeito de representação gráfica.....	66
Figura 40. Perfil construtivo esquemático de um poço de monitoramento	70
Figura 41. Status da área durante a supressão da vegetação, observada na segunda campanha de coleta em novembro/2021 (fotos da autora)	75
Figura 42. Abrangência do sistema radicular observado <i>in loco</i> após a supressão dos indivíduos, onde pode-se observar a distribuição horizontal das raízes (fotos da autora)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Extrato da Tabela de Valores Orientadores (CETESB, 2021b), com as concentrações de referência para os hidrocarbonetos aromáticos voláteis, onde se observam concentrações mais restritivas para o Benzeno em relação aos demais BTEX da mesma família.....	33
Tabela 2. Características químicas dos compostos de BTEX (ALGREEN, 2015)	34
Tabela 3. Histórico de concentrações de benzeno identificadas nos monitoramentos de águas subterrâneas no local de estudo, durante o período de 2019 a 2021	35
Tabela 4. Histórico de temperaturas anuais na região da Baixada santista	35
Tabela 5. Identificação dos indivíduos selecionados para coleta, considerando o DAP superior a 50 cm	37
Tabela 6. Altura (em m) e direção de coleta na segunda campanha de monitoramento de contaminantes na flora.....	44
Tabela 7. Resultados de concentrações de BTEX nas campanhas de coleta.....	50
Tabela 8. Dados observacionais de umidade relativa do ar nos 15 dias anteriores às coletas (CETESB, 2022b).....	64
Tabela 9. Sumário dos resultados de <i>phytoscreening</i> envolvendo compostos de BTEX (FONKWE&TRAPP, 2016).....	71

ABREVIATURAS

AS/SVE – *Air Sparging/ Soil Vapor Extration*

BCF – Fator de bioconcentração

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

DAP – Diâmetro à altura do peito

GAC – Gerenciamento de áreas contaminadas

LNAPL – *Light Non-Aqueous Phase Liquid*

$\log K_{ow}$ - logaritmo do coeficiente de partição octanol-água

NA – Nível de água

N, S, L, O – Norte, Sul, Leste, Oeste

NE, NO, SE, SO – Nordeste, Noroeste, Sudeste, Sudoeste

PAH – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

PM – Poço de Monitoramento

PZ – Piezômetro

RCF – Fator de concentração na raiz

SQI – Substância Química de Interesse

TPH – Hidrocarbonetos totais de petróleo

TSCF – Fator de concentração no fluxo de transpiração

VI – Valor de Intervenção

VP – Valor de Prevenção

VRQ – Valor de Referência de Qualidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Princípios da fisiologia vegetal, absorção de água e solutos	16
2.2	Interação dos vegetais superiores com compostos xenobióticos	17
2.3	Hidrogeologia e transporte de contaminantes em subsuperfície.....	20
2.4	Princípios da metodologia de <i>phytoscreening</i>	21
3	OBJETIVOS.....	25
3.1	Objetivos específicos	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Caracterização da área de estudo	25
4.1.1	Fitofisionomia	27
4.1.2	Hidrogeologia local	29
4.1.3	Histórico de utilização e contaminação da área	30
4.1.4	Característica do contaminante presente na área.....	32
4.2	Análise dos dados de investigações geoambientais	34
4.2.1	Fatores Climáticos.....	35
4.3	Reconhecimento de campo e seleção dos indivíduos	36
4.4	Coleta de material biológico	39
4.4.1	Primeira coleta – agosto/2021	42
4.4.2	Segunda coleta – novembro/2021	43
4.4.3	Terceira coleta – fevereiro/2022	45
4.4.4	Quarta coleta – maio/2022	46
4.5	Análises laboratoriais.....	46
4.5.1	Equipamento.....	46
4.5.2	Padrões, reagentes e solventes	47
4.5.3	Limpeza da vidraria.....	47
4.5.4	Preparação de soluções de padrão de BTEX e curvas analíticas	47
4.5.5	Preparação das amostras.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Concentração de contaminantes na vegetação.....	49

5.1.1	Concentrações de benzeno	51
5.1.1.1	Primeira campanha	51
5.1.1.2	Segunda campanha	52
5.1.1.3	Terceira campanha	53
5.1.1.4	Quarta campanha	54
5.1.2	Concentrações de etilbenzeno	55
5.2	Análise espacial e temporal	57
5.2.1	Condições meteorológicas e hidrogeológicas	61
5.2.2	Absorção de vapores do solo.....	66
5.3	Características biológicas relacionadas às espécies.....	67
5.3.1	Estrutura e abrangência das raízes	67
5.3.2	Captação e translocação de água e solutos dos indivíduos estudados.....	69
5.3.3	Rizodegradação de compostos xenobióticos.....	72
5.3.4	Considerações sobre Ceiba speciosa	72
5.3.5	Incorporação da ferramenta ao GAC	74
5.4	Interferências durante o processo de coleta	75
6	CONCLUSÃO	76
7	PERSPECTIVAS PARA FUTUROS ESTUDOS	77
8	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	78
	APÊNDICE A: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 1ª Campanha)	87
	APÊNDICE B: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 2ª Campanha).....	92
	APÊNDICE C: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 3ª Campanha).....	94
	APÊNDICE D: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 4ª Campanha)	96
	APÊNDICE E: Resultados de análises (Matriz: água subterrânea – agosto/2021).....	98

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os combustíveis fósseis, incluindo o carvão, óleo e gás natural, tem sido as principais fontes na produção de energia há muitos anos (DEPREN *et. al*, 2022). Estes são reflexo das demandas da sociedade moderna, que se beneficia do uso de fontes de energia para seu desenvolvimento. Como consequência disso, a população também enfrenta os impactos dos usos dos combustíveis fósseis. Estes riscos podem ser tanto ambientais quanto à saúde humana pela exposição aos seus subprodutos. Um dos potenciais impactos causados pelo uso de combustíveis fósseis é a alteração na qualidade dos solos e águas subterrâneas, gerando o que se denominam áreas contaminadas.

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) é um tema amplamente estabelecido mundialmente, sendo que os principais marcos regulatórios sobre GAC foram implementados nos dos Estados Unidos a partir do final da década de 40 (TEIXEIRA *et. al.*, 2016).

As primeiras menções a esse assunto no Brasil, mais precisamente no Estado de São Paulo, foram trazidas à luz pelo Decreto Estadual 8.468, de 1976, instrumento legal vigente até os dias atuais. O mesmo define pela proibição do lançamento de poluentes no solo de maneira a torná-lo impróprio ou prejudicial aos seres humanos, fauna e flora. À época, porém, essa era a única base legal do Estado para tratar dos assuntos de poluição de todos os compartimentos ambientais: ar, solo e água.

Apenas no final da década de 80 e início da década de 90 do século XX, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), identificou diversos casos importantes relacionados à contaminação de solo e águas subterrâneas. Foram exemplos de casos o Aterro Mantovani, localizado em Santo Antônio de Posse e Solvay, em Santo André, além de outros episódios diversos de vazamento de contaminantes a partir de postos de combustíveis. Neste momento, ocorre um importante marco na história do GAC no Brasil, com o início do projeto entre a CETESB e o *Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit* (órgão do governo alemão para obtenção de apoio técnico e financeiro), em 1993. Este projeto, denominado “CETESB/GTZ”, teve como objetivo “Recuperação do Solo e das Águas Subterrâneas em Áreas de Disposição de Resíduos Industriais” (CETESB, 2021a).

Concomitante ao crescimento no número de atendimentos emergenciais com situações de risco iminente, bem como a ampla divulgação pela mídia de casos de *sites* contaminados, foi publicada, no ano de 1999 a primeira edição do Manual de Gerenciamento de Áreas

Contaminadas (CETESB, 2021a). Este manual é até os dias atuais considerado a doutrina conceitual e metodológica para diagnóstico e recuperação de áreas impactadas.

O histórico de ações em áreas contaminadas até então, era focado principalmente no estudo e entendimento do comportamento de contaminantes no solo e água subterrânea, uma vez que, segundo NETO *et. al.* (2017), dentre os compartimentos ecológicos abióticos, o solo é o principal estoque de elementos químicos para o ecossistema. De fato, a legislação atual no que concerne a esse assunto, estabelece e regulamenta critérios e valores máximos permitidos para concentrações de contaminantes em solo e água subterrânea. O instrumento para se estabelecer esses critérios são as “Tabelas de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” (CETESB, 2021b). Cabe ressaltar, também, que a CETESB possui mapeadas e mantém o acompanhamento e relação de áreas contaminadas sob sua gestão (estaduais). Estas são segregadas por estágio de gerenciamento (CETESB, 2021c), atendendo às normas ambientais vigentes sobre o assunto.

Ao contrário da investigação do meio físico, a análise do meio biológico como ferramenta para o mapeamento de plumas de contaminantes em subsuperfície é relativamente nova. Foi inicialmente proposta no final da década de 90 por VROBLESKY *et. al.* (1999) onde matrizes de troncos de árvores foram utilizadas para delinear a contaminação da água subterrânea com etenos clorados (OTOSSEN *et. al.*, 2018). Porém, o conceito da capacidade de captação e absorção de contaminantes pelos vegetais é ainda mais antigo, datando do início da década de 80. Nessa época, os trabalhos pioneiros de Rufus Chaney, no ano de 1983, indicaram que os vegetais podem ser empregados na melhora de solos contaminados com um ou mais elementos-traço (ROBINSON *et. al.*, 2015). Realmente, TRAPP *et. al.* (1990) avaliaram os modelos de cálculo de transferência e distribuição de elementos químicos entre o solo, ar, água e plantas, embasando a hipótese do potencial emprego dos vegetais para diagnóstico e remediação de áreas contaminadas.

Tais pesquisas foram amplamente difundidas na esfera de fitoremediação, cujo princípio é a utilização de plantas para transferir, acomodar ou transformar poluentes do solo e água subterrânea (SHUANG *et. al.*, 2021).

No âmbito da investigação geoambiental, o termo “*phytoforensics*” foi proposto por BURKEN *et. al.* (2011), como o conjunto de ferramentas ecológicas para traçar contaminações na biosfera. Este termo engloba os conceitos de “*dendrochemistry*” e “*phytoscreening*”. *Dendrochemistry* é cunhado para as análises de acumulação de contaminantes em tecidos vegetais relativos a exposições passadas. *Phytoscreening*, consiste no uso de plantas existentes

como pontos de amostragem para delinear e monitorar plumas de contaminantes do presente (MORRISON & SULLIVAN, 2015).

Apesar de convergentes na base teórica de se valerem das propriedades dos vegetais em absorver e transportar contaminantes, as duas propostas envolvendo a interface subsuperfície-vegetação possuem características que as diferenciam. A fitoremediação é um processo controlado e que atende a critérios de implantação como a preparação do solo, a seleção e aprimoramento de espécies, o controle e o seu monitoramento (ZALESNY *et. al.*, 2021). Este método objetiva a recuperação de uma área contaminada. As técnicas de *phytoforesics* se utilizam de árvores estabelecidas nas proximidades de plumas de contaminação (WILSON *et. al.*, 2018). Estas são realizados majoritariamente em indivíduos já existentes e bem estabelecidos na área a que se pretende analisar, em contato de médio a longo prazo com os contaminantes existentes.

No estado de São Paulo, a necessidade do estudo do meio biológico se intensificou a partir de 2017, com a publicação da Decisão de Diretoria da CETESB, DD 38/2017. Nesta, é melhor abordada a exigência da avaliação de risco do ponto de vista ecológico. Tal avaliação deve levar em conta as interações dos contaminantes em subsuperfície com os receptores ecológicos presentes nos locais impactados. Embora o tema já tenha sido citado em outras bases legais (como a anterior Decisão de Diretoria CETESB 103/07/C/E, de 2007, e inciso II do artigo 36º do Decreto Estadual 59.263, de 2013) a referida DD 38/2017 apresentou um maior aprofundamento à disciplina. Entende-se como receptores ecológicos os organismos presentes em ecossistemas naturais, que são os fragmentos florestais de vegetação legalmente protegida, dentre eles, a Mata Atlântica (CETESB, 2021a), objeto do presente estudo.

É conveniente destacar, ainda, que não foram identificadas normas ou leis brasileiras que estabeleçam critérios ou parâmetros para análise de compostos xenobióticos na vegetação a partir do solo e águas subterrâneas contaminados. O próprio Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2021a) estabelece que o nível aceitável de risco para receptores ecológicos deve ser definido caso a caso. Deve-se levar em conta o tipo de organismo identificado e considerar a exposição real ou exposição potencial às substâncias químicas de interesse (SQIs) caracterizadas na área contaminada.

Nesse contexto, o presente estudo utilizou a ferramenta de *phytoscreening* para identificar e mapear a distribuição dos contaminantes existentes em subsuperfície. Foi realizada na vegetação associada aos *spots* de contaminação em uma área impactada com histórico

conhecido. Foram analisadas as respostas das espécies amostradas comparando-as ao tipo de contaminante presente.

Durante o estudo, a ferramenta foi demonstrada como uma metodologia válida quando aplicada nas condições ambientais ensaiadas. É uma abordagem que pode ser integrada às ferramentas tradicionais utilizadas no GAC, em locais com as características climáticas/hidrogeológicas semelhantes ao local da pesquisa. Também poderá auxiliar no refinamento dos modelos de diagnóstico e monitoramento atualmente praticados em áreas contaminadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Princípios da fisiologia vegetal, absorção de água e solutos

Por estarem expostas a mudanças contínuas nas condições ambientais, as plantas desenvolveram mecanismos altamente flexíveis e balanceados de adaptação à múltiplos estresses bióticos e abióticos. Um exemplo dessas condições, são as concentrações variáveis de nutrientes no solo (BUET *et. al.*, 2019).

Os órgãos aéreos são capazes de absorver água de uma atmosfera úmida ou de um filme líquido, mas o sistema radicular é responsável pela maior parcela de água que entra na planta. Uma série de estudos anatômicos e fisiológicos indica que a zona em que a absorção de água é mais ativa, situa-se acima da coifa, onde se formam raízes novas de onde partem pelos absorventes. Isso possibilita ao sistema radicular explorar um maior volume de solo, estabelecendo íntimo contato com suas partículas, de onde retiram água e nutrientes (PEIXOTO, 2020). Os pelos das raízes são projeções filamentosas das células da epiderme que aumentam significativamente a área de superfície das raízes, proporcionando, assim, maior capacidade para a absorção de íons e água do solo (TAIZ *et al.*, 2017).

A absorção de água pelas plantas superiores não é um processo isolado. Ele depende principalmente da transpiração. Os gradientes de potencial de água que se formam durante a transpiração são referidos como a força motora para absorção de água pelo sistema radicular (PEIXOTO, 2020). A forma de condução de água e soluto nas plantas se dá através de um sistema de transporte bidimensional: um sistema de transporte de água e sais minerais no sentido raiz-copa (xilema), e outro no sentido copa-raiz, transportando fotoassimilados (floema) (CID & TEIXEIRA, 2017). Dentre as principais funções fisiológicas da água em plantas

superiores, destaca-se a participação ativa, tanto do xilema quanto do floema, no transporte materiais e nutrientes (PEIXOTO *et al.*, 2020). Além desses, as plantas também acabam por transportar, ativa ou passivamente, elementos químicos que, segundo NETO *et al.* (2017), não possuem funções biológicas bem definidas. Estes também pode ser altamente persistente e não biodegradável com meias-vidas biológicas longas.

Em relação ao sistema radicular das plantas superiores, tradicionalmente admitia-se que sua estrutura nas árvores reflete, de algum modo, a estrutura da copa: as raízes pouco ultrapassam a sua projeção vertical e ocupam homogeneamente o solo em profundidade. Na realidade as raízes das árvores acumulam-se nas camadas superficiais do solo e estendem-se de 4 a 7 vezes a projeção horizontal da copa (AGUIAR, 2014).

A água penetra mais prontamente na raiz próximo ao seu ápice. Regiões maduras são menos permeáveis à água porque elas desenvolvem uma camada epidérmica modificada que contém materiais hidrofóbicos em suas paredes. Inicialmente, pode parecer contraintuitivo que qualquer porção do sistema de raízes seja impermeável à água. As regiões mais velhas das raízes, porém, precisam ser lacradas se houver necessidade de absorção de água e solutos a partir de regiões que estão explorando ativamente novas áreas no solo (TAIZ *et al.*, 2017).

As raízes finas possuem grande importância fisiológica para os vegetais. Além de contribuir com a respiração, elas são os principais órgãos responsáveis pela absorção de água e nutrientes (MENDES, 2018).

2.2 Interação dos vegetais superiores com compostos xenobióticos

Os processos essenciais envolvendo contaminantes orgânicos e plantas superiores podem ser definidos conforme a Figura 1 (CRISAN *et al.*, 2021; TANGAHU *et al.*, 2011). Esses princípios estão bem embasados para o emprego da técnica de fitorremediação de áreas contaminadas. Esta consiste na exploração de plantas para mitigar direta ou indiretamente a contaminação de recursos naturais e melhorar sua qualidade (KHAN & MIR, 2021).

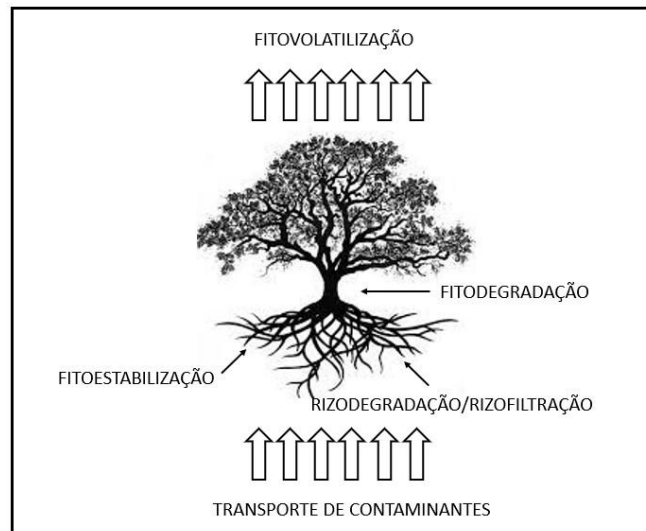


Figura 1. Processos de translocação de contaminantes orgânicos em plantas superiores (adaptado de TANGAHU *et al.*, 2011).

Cada termo representa as formas de interação de contaminantes com as plantas, desde sua captação pelas raízes (fitoestabilização, rizodegradação/rizofiltração), sua transformação dentro do vegetal (fitodegradação), até sua volatilização para a atmosfera pelas folhas (fitovolatilização).

O papel de cada via de transporte está intimamente ligado à matriz da qual é extraída a água (solo ou atmosfera). As duas vias principais de absorção de água e soluto são caracterizadas da seguinte forma (MORENO, 1998):

1. Partição do solo contaminado para as raízes e, a partir daí, serem translocados na planta através do xilema; ou
2. Pela atmosfera por meio da deposição da sua fase particulada ou gasosa sobre a cutícula serosa das folhas, absorção pelos estômatos e posterior translocação pelo floema.

Os poluentes orgânicos podem ser imobilizados e estabilizados através da absorção física aprimorada, filtração ou conjugação enzimática (ZALESNY *et. al.*, 2021). Compostos químicos atmosféricos podem também entrar no xilema, seguindo de acumulação na casca das árvores, apesar de os mecanismos de transferência não serem claros ainda (BINDA, 2021).

É correto afirmar que as porções superiores das plantas (galhos, acúleos e folhas) são bioindicadores, principalmente de interações com poluentes atmosféricos. Isto já foi demonstrado por diversos autores, como sendo matrizes menos representativas para a análise da presença de contaminantes a partir da água subterrânea contaminada.

Com a atividade cambial, novas camadas justapostas de material lenhoso são acrescentadas ao passar do tempo, resultando no crescimento em diâmetro das árvores. Essas camadas são estruturas anatômicas do xilema secundário. Quando observadas em corte transversal, configuram círculos mais ou menos concêntricos e contínuos ao redor da medula. (SCHONS *et. al.*, 2018). São os denominados anéis de crescimento.

Diferentes fatores ambientais, bióticos e abióticos, afetam o crescimento secundário das plantas. São exemplos: competição e facilitação entre organismos; água; luz; temperatura; nutrientes; poluentes; vento; fogo; etc. Desta forma, anéis de crescimento anuais são considerados verdadeiros “arquivos históricos” das condições ambientais, uma vez que suas características (por exemplo, largura, densidade, quantidade de vasos, composição química) também variam em função das condições do ambiente (SCHONS *et. al.*, 2018).

Outro conceito importante para entendimento da captação e translocação de solutos é o fator de concentração do fluxo de transpiração (TSCF, *transpiration stream concentration factor*). O TSCF é definido como a razão entre a concentração de um composto químico no xilema e a concentração da solução no solo. Ele descreve a captação de um composto pelas raízes para as partes superiores da planta. A massa de composto estimada de ser absorvida do solo não depende apenas do TSCF, mas também da concentração do mesmo nas águas subterrâneas, presença das raízes nas camadas do solo e taxa de transpiração (SCHRIEVER & LAMSHOEFT, 2020).

É regida, ainda, pelas propriedades físico-químicas dos contaminante, como o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água do composto ($\log K_{ow}$) (SOREK *et. al.*, 2008). De acordo com CUMMING & RÜCKER (2017), o $\log K_{ow}$ é uma medida da hidrofobicidade/lipofilicidade de um composto. Esta é uma característica importante por determinar os caminhos dos compostos químicos dentro de um organismo vivo e no ambiente. Propriedades biológicas como a bioacumulação e toxicidade são fortemente determinadas pelo K_{ow} .

Estudo realizado por BURKEN & SCHNOOR (1998) apontou que compostos que apresentam uma menor hidrofobicidade ($\log K_{ow} < 1,8$), aparentemente não passam através da membrana lipídica associada com as camadas epidermais das raízes. O mesmo estudo apontou que os compostos mais hidrofóbicos ($\log K_{ow} > 1,8$) poderiam entrar nos tecidos das raízes, porém não no xilema para translocação a partir destas para os brotos e folhas. Resumidamente, o estudo concluiu que a ligação ou exclusão na interface com a raiz diminui a translocação e leva a valores menores de TSCF, em compostos com $\log K_{ow}$ maiores ou menores do que 1,8.

Estudos posteriores, porém, identificaram que compostos moderadamente hidrofóbicos são mais prováveis de serem translocados pelas plantas, principalmente os que exibem a log K_{ow} entre 1 e 4 (LIMMER & BURKEN, 2014). Dessa forma, foi revisado o intervalo apontado inicialmente por BURKEN & SCHNOOR (1998).

2.3 Hidrogeologia e transporte de contaminantes em subsuperfície

A poluição do solo é um tipo de degradação que ocorre quando uma faixa de constituintes naturais ou antropogênicos excedem os níveis máximos permitidos em ambientes de solo natural (PALANSOORIYA *et al.*, 2020). Essa definição é coerente com o publicado no Art. 2º da Lei Estadual nº 997, de 31 de maio de 1976. Nela, é estabelecido como poluição, não apenas o fato destes constituintes excederem os limites permitidos, mas também seu potencial em causar danos à saúde e ao bem estar público, fauna e flora, entre outros.

O transporte de partículas nos sistemas ambientais é conduzido pela combinação de suas propriedades intrínsecas físico-químicas e suas propriedades extrínsecas. Estas resultam a partir da interação das partículas e condições do meio. São exemplos, o pH, concentrações de íons, presença e tipos de matéria orgânica ou coloides naturais maiores (MITRANO *et al.*, 2021).

A água subterrânea representa cerca de 96,3% de toda água doce global em estado líquido, não congelada (CANTONATI, 2020). Ecossistemas alimentados por águas subterrâneas fornecem bens e serviços que possuem enormes valores ecológicos e sócio-econômicos, tais como a purificação da água, degradação de contaminantes, ciclagem de nutrientes, mitigação de alagamentos e secas e refúgio de muitas espécies (CANTONATI, 2020).

Em relação ao comportamento de contaminantes derivados de petróleo em *sites* impactados, o sequestro químico e trapeamento físico desses compostos hidrofóbicos são resultantes do envelhecimento natural dos hidrocarbonetos e as flutuações no nível de água (CIAMPI, 2021). Esse aspecto é particularmente relevante no caso de contaminações por combustíveis. Combustíveis são misturas complexas de hidrocarbonetos composto por substâncias com propriedades químicas, físicas e de biodegradação significativamente distintas (CIAMPI, 2021).

Geralmente, contaminantes orgânicos no solo podem estar particionados em quatro frações distintas. Estas são: a fração dissolvida em solução, a fração de rápida dessorção na superfície das partículas de solo, a fração estável adsorvida nas partículas do solo e fração de

resíduo ligado às matérias orgânicas (MEI *et. al.*, 2021). Estas, quando existentes em uma área, estão distribuídas no solo, água e ar intersticial (Figura 2). A absorção pelas plantas pode ocorrer no contato com as fases de ar e água (HELLSTROM, 2004).

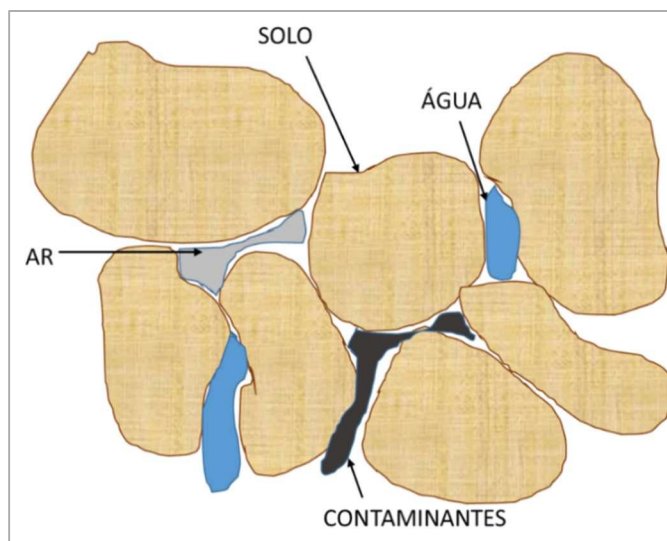


Figura 2. Contaminação na zona não saturada pela presença dos quatro componentes: solo, gás, água e contaminantes (adaptado de MEI *et. al.*, 2021)

Contaminantes leves e não miscíveis com a água são denominados LNAPL (em inglês, *light non-aqueous phase liquid*). A transferência de massa a partir de LNAPL e hidrocarbonetos imobilizados é um processo complexo. Também é controlado por muitos fatores tais como a saturação e distribuição do combustível, propriedades geoquímicas e heterogeneidade dos meios porosos, composição da água subterrânea e escoamento do fluido (ZANELLO *et. al.*, 2021).

Nesse contexto, e devido à composição química das águas subterrâneas em áreas contaminadas, assume-se que os solutos oriundos de hidrocarbonetos presentes nos locais são transportados pelo sistema fisiológico da vegetação existente. Estes podem deixar sua assinatura química nos tecidos vegetais.

2.4 Princípios da metodologia de *phytoscreening*

Phytoscreening é um método onde amostras de árvores são utilizadas como indicadores para caracterizar a contaminação em subsuperfície (OTOSSEN *et. al.*, 2018). É realizado mediante a amostragem da região periférica do anel de crescimento das árvores (Figura 3) e objetiva avaliar a presença dos compostos químicos na planta (FERRAZ, 2017). Esta

metodologia também pode ser aplicada a outras matrizes vegetais, tais como galhos e folhas e utilizada como substituta para outros métodos de amostras de solo, vapores e águas subterrâneas (DUNCAN *et. al.*, 2017).

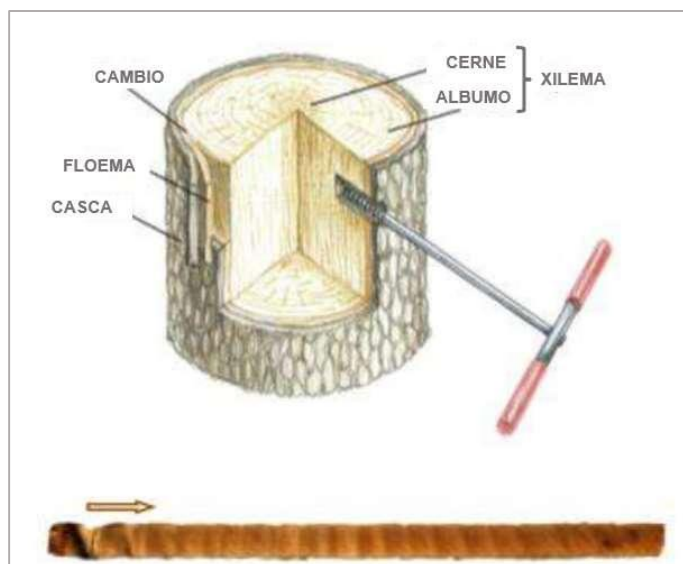


Figura 3. Perfil esquemático da coleta e amostra de tronco de árvore com uso de ferramenta denominada trado de incremento para a metodologia de *phytoscreening* (adaptado de LUCHETTI & DILIGENTI, 2018)

O método de *phytoscreening* permite que se documente a presença de compostos voláteis e não voláteis e, fazendo com que seja possível a identificação de diferentes tipos de contaminantes (BALOUET & CHALOT, 2015). Se vale dos princípios de fisiologia vegetal e das formas de interação de contaminantes em subsuperfície com a vegetação presente em áreas contaminadas.

ALGREEN (2015), descreve o uso da abordagem como uma ferramenta de mapeamento para metais pesados, compostos da família BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH). Para cada família de compostos, são observadas as características que as fazem com que sejam adequadas para o método:

Metais pesados: esperado serem bons candidatos para aplicação da metodologia, devido aos mecanismos de captação de metais essenciais pelas plantas. A interpretação dos resultados para esses elementos pode ser interferida pela presença natural destes no solo, o que pode ser dirimida pela amostragem de locais próximos e não contaminados.

BTEX: possuem características físico-químicas similares aos solventes clorados, os quais o método é aplicado com sucesso. Apesar da aplicação para esses compostos possuir

desafios devido à sua atenuação, as investigações mostram que é possível estabelecer correlação entre as concentrações em troncos e sua presença no solo.

PAH: demonstrado que as concentrações medidas nos tecidos vegetais foram mais afetadas pela deposição aérea desses compostos.

De acordo com CANTONATI (2020), estudos anteriores demonstraram o potencial de aplicabilidade da metodologia com objetivos diversos, tais como:

- a) Detectar contaminantes desconhecidos em água subterrânea (em SOREK *et al.*, 2008);
- b) Integrar as informações das investigações hidrogeológicas tradicionais em locais remotos (como em HOLM & ROTARD, 2011; WILCOX & JOHNSON, 2016);
- c) Datar eventos de contaminação (em YANOSKY *et al.*, 2001);
- d) Executar monitoramentos de longo prazo em águas subterrâneas em *sites* de atenuação natural monitorada ou fitoremediação (em GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2007; LARSEN *et al.*, 2008);
- e) Detectar a degradação de contaminantes baseados na taxa de concentração entre os compostos e seus produtos de degradação (como em LIMMER *et al.*, 2011 e VROBLESKY *et al.*, 2004).

Esta metodologia de amostragem permite análises rápidas, com baixo custo e reduzido impacto ambiental. Também permite que os operadores realizem as atividades com total segurança, uma vez que nunca entram em contato direto com as matrizes do solo e do lençol freático, mesmo quando altamente contaminadas. Isso o torna um método válido para investigar locais contaminados individualmente, mas também grandes áreas afetadas por contaminação difusa (LUCHETTI & DILIGENTI, 2018). Ainda, o *phytoscreening* se mostrou, em literatura, aplicável para a detecção de vários compostos voláteis de hidrocarbonetos de petróleo e compostos alifáticos clorados associados à intrusão de vapores e à contaminação de água subterrânea (VROBLESKY, 2008). Devido à extensão horizontal e vertical do sistema de raízes, a amostragem provê informação de um volume substancialmente maior do que amostras obtidas por poços de monitoramento ou sondagem de solo.

O *phytoscreening* pode ser aplicada de diversas formas: 1º) promover o mapeamento de *sites* recentemente identificados como apoio à avaliação de risco inicial; 2º) promover o mapeamento de *sites* conhecidos e pouco caracterizados para delimitar as zonas de potenciais contaminações não conhecidas; 3º) promover a análise rápida de alterações potenciais nas condições do sistema devido à perturbações locais e apoiar na dinâmica de atualização do

modelo conceitual e; 4º) como um método de mapeamento para avaliar a potencial intrusão de vapores e complementar programas de monitoramento de águas subterrâneas de longos períodos (DUNCAN & BRUSSEAU, 2018).

A técnica, porém, possui algumas limitações (VROBLESKY, 2008) que devem ser consideradas no seu entendimento e interpretação dos resultados, tais como:

- a) A ausência de concentrações de VOC não descarta a presença de contaminantes no meio (devido ao número de influências no núcleo das árvores);
- b) A variedade de influências, torna muito difícil deduzir as concentrações específicas de VOC em subsuperfície;
- c) Água proveniente de precipitações pode diluir as concentrações de VOC na matriz, portanto deve-se priorizar períodos de seca a períodos de maior intensidade pluviométrica para a coleta;
- d) Na cromatografia, compostos voláteis das árvores podem eluir juntamente com VOC, complicando potencialmente a identificação de compostos.

A metodologia explora o fato de que as árvores absorvem as águas contaminadas a partir dos poros do solo pelo movimento conduzido pela sua transpiração e, assim, refletem a composição química da mesma (OTOSSEN *et. al.*, 2018). Assim, atuam como amostradores passivos. Na maioria das plantas, o xilema representa a porção mais longa no caminho de transporte da água (99% da rota de transporte), sendo simples e de baixa resistência. (TAIZ *et.al*, 2017).

Partindo desse princípio, o estudo de *phytoscreening* objetiva a análise, principalmente, dos tecidos do xilema a partir das árvores em ambientes contaminados. Isso se dá devido ao xilema conter a água e os contaminantes que são captados pelas raízes a partir do solo e água subterrânea. Compostos orgânicos voláteis também podem estar presentes no ar em ambientes poluídos, porém os contaminantes a partir do ar deixam sua assinatura química, principalmente nas folhas, acúleos e parte externa do tronco (casca) e não sendo transportadas para o xilema. (BALOUET & CHALOT, 2015).

De acordo com FERRAZ *et. al.* (2017), a presença de árvores de grande porte, com raízes profundas e nível d'água (NA) raso facilitam a aplicação da metodologia e a obtenção de bons resultados. CANTONATI (2020) reforça que a literatura acerca da metodologia de *phytoscreening* em sites contaminados por metais e BTEX é esparsa em comparação aos estudos com etenos clorados. Isto faz com que sejam importantes novos trabalhos com esses contaminantes específicos.

3 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi utilizar a metodologia *phytoscreening* para identificar e determinar a concentração de compostos xenobióticos em plantas superiores a partir de uma área contaminada por hidrocarbonetos localizada no Município de Cubatão/SP.

3.1 Objetivos específicos

- 3.1.1 Mapeamento horizontal da pluma de contaminantes;
- 3.1.2 Comparação dos resultados obtidos nos troncos com os dados de subsuperfície (solo e água subterrânea);
- 3.1.3 Mapeamento da presença de contaminantes na flora local;
- 3.1.4 Análise da resposta biológica das espécies vegetais à exposição de hidrocarbonetos;
- 3.1.5 Análise da dinâmica de comportamento de contaminantes em vegetais superiores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área de estudo

O Município de Cubatão, situado no sopé da Serra do Mar, desde o século XVI é rota dos principais caminhos que ligam a Baixada Santista com a capital São Paulo (QUEIROZ *et. al.*, 2019). O local teve destaque maior com a consolidação do Polo Industrial na década de 1970, promovendo seu crescimento econômico e urbano (QUEIROZ *et. al.*, 2019).

Em relação à divisão geomorfológica do Estado de São Paulo, o município de Cubatão se distribui na subzona da Serra do Mar e na zona das baixadas litorâneas, ambas situadas na Província Costeira (CARNEIRO, 2018).

A opção do município para a implantação industrial foi fortemente influenciada por sua localização geográfica. Levou-se em consideração a proximidade da Grande São Paulo (maior centro consumidor do país), o porto de Santos. A estratégia facilitou o abastecimento de matérias-primas de base e a distribuição dos produtos gerados pelas indústrias. Outros fatores importantes foram a abundância de mão de obra necessária, as malhas ferroviárias e rodoviárias existentes e a elevada disponibilidade de água, entre outros aspectos (CETESB, 2018).

Outro fato histórico e importante para que se entenda a contextualização regional, o município de Cubatão sofreu impactos ambientais que refletiram até a década de 80, oriundos da expansão industrial da região. Isto gerou, entre outros, situação prejudicial à vegetação local. Os impactos foram sendo mitigados nas décadas seguintes através dos processos de controle de poluição estabelecidos pelo órgão ambiental (CETESB, 2018).

A área selecionada para condução do estudo encontra-se situada no Sistema Costeiro-Marinho, e é circundada por importantes sistemas bióticos da baixada santista. Ao Norte situa-se o Parque Estadual da Serra do Mar (PESM). Ao Sul, existe um complexo de rios e manguezais que convergem para o sistema estuarino de Santos e São Vicente – SP (MOSCHETTO *et. al.*, 2021), conforme Figura 4.

Cabe destacar que o PESH foi criado em 1977 pelo Decreto Estadual 10.251. Ele é constituído, aproximadamente, de 315.000 hectares de Mata Atlântica. O parque objetiva assegurar a proteção integral da flora, fauna e recursos naturais para fins educacionais, recreativos e científicos.

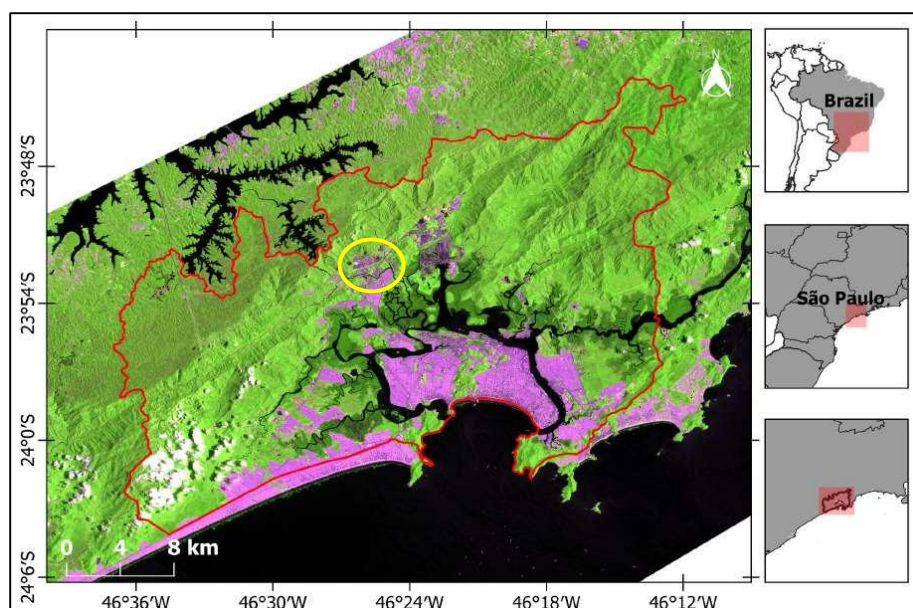


Figura 4. Sistema Estuarino da Baixada Santista. A cor lilás representa a ocupação urbana, e a cor verde clara, a Mata Atlântica. A cor verde escura representa as áreas de manguezais. A área de estudo está inserida na região abrangida pela elipse amarela (adaptado de MOSCHETTO *et. al.*, 2021).

As formações florestais nativas da região estão descritas e protegidas conforme a Lei Federal nº 11.428, de 22 de dezembro de 2006 (Lei da Mata Atlântica). Esta considera como integrante do Bioma Mata Atlântica, entre outros, a floresta ombrófila densa bem como os manguezais e as vegetações de restingas, presentes no entorno do local de estudo.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2019), a Mata Atlântica aparece como terceiro bioma em extensão no País, estando presente em 15 estados da federação. Inclui completa ou parcialmente todos os estados litorâneos do Brasil, desde o Rio Grande do Sul ao Rio Grande do Norte, e mais os Estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Goiás. Ocorre, de fato, na maior parte da Região Sudeste: engloba todos os Estados do Espírito Santo e do Rio de Janeiro, e quase todo o Estado de São Paulo. Na Região Sul, abrange integralmente o Estado do Paraná e, parcialmente, o de Santa Catarina. Compreende, aproximadamente, 13% da área ocupada em relação à área territorial do Brasil.

Devido à proximidade do local de estudo com os ecossistemas descritos, ele é fortemente influenciado pelas condições climatológicas características desses ambientes.

4.1.1 Fitofisionomia

O local de estudo, que possui área de 1.180 m², é caracterizado pela presença de exemplares arbóreos isolados nativos da mata atlântica e exóticos de médio e grande porte. Infere-se que os indivíduos exóticos foram introduzidos no local de maneira paisagística. A área está inserida próxima a instalações antrópicas no município de Cubatão, SP (Figura 5). Seu entorno possui residências, comércio, indústrias, ruas e rodovias.



Figura 5. Vista aérea da área, identificada pelo marcador vermelho, onde pode ser observado em seu entorno, forte influência antrópica, com a presença de residências, comércio e indústria e proximidade com o corpo receptor Rio Cubatão (adaptado de Google Earth, 2022)

Conforme apresentado na Figura 6, foram contabilizados 35 indivíduos de porte arbóreo tendo predominância o Eucalipto (*Eucalyptus* sp), 16 indivíduos, que compõe o cinturão verde da indústria adjacente ao local. Em acréscimo, foi observada a presença de lianas e epífitas em todos os indivíduos (Figura 7).



Figura 6. Vista geral da área e dos exemplares arbóreos existentes no local durante a primeira campanha de campo, em agosto/2021 (fotos da autora).



Figura 7. Predominância de lianas e epífitas em todos os indivíduos existentes no local de coleta (foto da autora)

4.1.2 Hidrogeologia local

O subsolo local na área estudada se apresenta de forma bastante heterogênea, em sua composição, tendo frações de aterro silte arenoso, argilas siltosas, lentes arenosas e argila cinza esverdeada plástica (ESSENCIS, 2019). Esta heterogeneidade é comum em locais que passaram por alterações de uso e ocupação ao longo dos anos, tais como escavações e trocas de solo, alterando sua geomorfologia original.

No que tange à sua hidrologia, o local de estudo encontra-se próximo à um importante corpo receptor da região – O Rio Cubatão. Este desemboca no complexo estuarino de Santos-São Vicente. O sentido do fluxo de água subterrânea na região é preferencialmente de noroeste ao sudeste (ESSENCIS, 2020), convergindo também no sentido do Rio Cubatão, conforme pode ser observado na Figura 8.



Figura 8. Mapa potenciométrico da área de estudo e seu entorno, de julho de 2020 (ESSENCIS, 2021), onde as linhas traçadas azuis indicam o sentido preferencial do fluxo de água subterrânea. Destacados na figura estão, ainda, os poços de monitoramento (PM) e piezômetros (PZ) existentes no local representados pelos triângulos azuis (adaptado de Google Earth, 2022)

Apesar da predominância do fluxo neste sentido durante o ano, em estudo realizado por NEGRÃO *et al* (2016) em área adjacente, foi identificado que o comportamento do aquífero responde diretamente e instantaneamente às flutuações de nível do Rio Cubatão. Cabe destacar

que os corpos hídricos superficiais respondem às variações das marés com flutuações senoidais de suas cargas hidráulicas. Por sua vez, a carga hidráulica de aquíferos conectados hidráulicamente a tais corpos d'água superficiais também são influenciados em função das variações da maré. Essas microalterações no fluxo e influências dos corpos de águas superficiais formam o contexto hidrogeológico do local estudado. Em acréscimo, é importante ressaltar que não foram observadas variações expressivas do nível de água local ao longo dos anos. As médias semestrais variaram de 0,86 m a 1,87 m de profundidade. Isto pode ser observado nos levantamentos de nível a partir de poços de monitoramento do período de 7 anos (Figura 9).

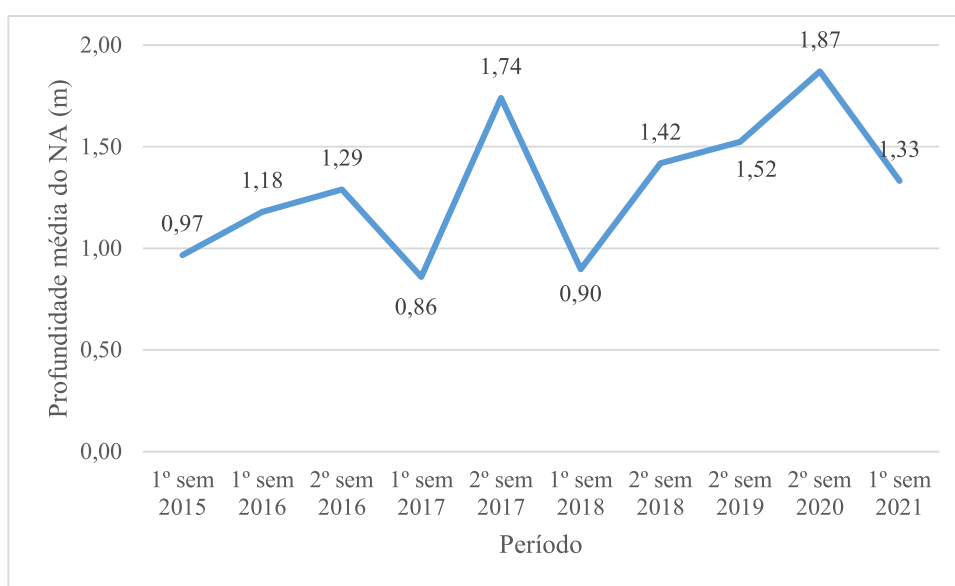


Figura 9. Variação do nível médio de água subterrânea no local de estudo. Fonte: Essencis, 2021

4.1.3 Histórico de utilização e contaminação da área

Trata-se de uma área pública municipal, inserida em Zona Industrial - ZI, conforme definido pela Lei Complementar nº 2513, de 1998. É circundada pelas zonas de comércio, residencial, reserva ecológica e preservação ecológica. Desse modo, o entorno do local é caracterizado por indústrias, residências, linha férrea e vias de acesso (ruas e rodovia), com constante tráfego de pessoas e veículos. É observada forte influência e degradação antrópica no local, uma vez que a área está inserida em espaço público de livre acesso, sendo observado o acúmulo de resíduos em alguns pontos.

Em meados de 2003, a área foi impactada pela perda de contenção de uma linha de transporte de hidrocarbonetos leves (benzeno). O vazamento foi imediatamente sanado e tomadas ações para sua contenção. A partir de 2004, foram iniciados os estudos ambientais na

área (ESSENCIS, 2019), nos termos dos manuais de gerenciamento de áreas contaminadas da época e, desde então, vem sendo gerenciada e monitorada periodicamente.

Ainda, como medida de remediação, entre os anos de 2008 e 2009 foi implantado e operado um sistema de remediação integrado, com as tecnologias de aeração e extração de vapores denominadas AS/SVE (em inglês, *Air Sparging/ Soil Vapor Extration*). Essa ação mostrou significativa redução nas concentrações e extensão da pluma de contaminantes (ESSENCIS, 2019). O conjunto de sistemas de AS/SVE é o principal tratamento para remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) do solo, pela injeção de ar e aplicação de vácuo em poços horizontais ou verticais na zona saturada, também denominada zona vadosa (U.S. EPA, 2018). Atua no particionamento dos contaminantes para a fase volátil, extração e tratamento dos vapores gerados.

Cabe destacar que, conforme TERAMOTO *et. al.* (2020), a distribuição multifásica dos hidrocarbonetos, água e ar nos poros do solo representa uma questão complexa. Sua complexidade afeta a habilidade de remediar os compostos leves não miscíveis com a água. Apenas uma porção limitada dos contaminantes dessa natureza é móvel e pode ser recuperada. Uma grande proporção se mantém imóvel como residual. Isso explica o tempo decorrido de operação do sistema fixo de remediação da área e a presença de residual no solo.

Com a presença de residual no solo, porém, como fonte ativa secundária, se observou ao longo dos anos que a concentração do composto em água subterrânea se mantinha constante. Sendo assim, em 2019, foi realizada uma escavação da área para remoção desse residual (ESSENCIS, 2019). Durante sua execução, foram coletadas amostras de solo de fundo e laterais da cava, demonstrando que toda porção contaminada no solo do local de intervenção havia sido removida.

Apesar dos citados processos de remediação, que retraíram a pluma de contaminantes presentes no local, ainda podem ser observadas concentrações residuais de compostos químicos acima dos valores orientadores legalmente estabelecidos pela CETESB (2021c). Essas concentrações permaneceram sendo identificadas nas campanhas de monitoramento de águas subterrâneas posteriores à ação de remediação *ex situ* (escavação) conduzidas por empresa que detém responsabilidade pela área.

Após as ações de saneamento já descritas, é esperado que não haja fonte ativa primária de contaminação atualmente na área. Estima-se que o residual adsorvido no solo permaneça atuando como fonte secundária, particionando compostos para a água subterrânea. Considera-se como fonte primária toda utilidade (máquinas, equipamentos, tubulações) que esteja

ocorrendo a liberação de quantidade significativa de determinada substância para os compartimentos do meio ambiente, tornando-os contaminados. Ainda, uma fonte secundária é o compartimento do meio ambiente contaminado por substância liberada pela fonte primária, que atua como fonte para outro compartimento do meio ambiente (CETESB, 2021a).

A presença de indústria e posto de combustível adjacentes podem conferir um potencial aporte de contaminação para o local. Esse potencial se dá uma vez que eventuais contaminações advindas destas instalações podem buscar caminhos preferenciais (uma tubulação subterrânea, linhas de drenagem ou frações mais permeáveis do solo) até atingir a área estudada. As hipóteses envolvendo essas instalações não serão abordadas nesse estudo e maiores pesquisas geoambientais posteriores podem ser conduzidas para saneamento dessas incertezas.

4.1.4 Característica do contaminante presente na área

O principal contaminante identificado nas investigações e monitoramento de subsuperfície do local é o benzeno. Trata-se de um líquido incolor, altamente inflamável e que apresenta alta taxa de evaporação (SOARES, 2012). O benzeno é um composto aromático presente na composição dos combustíveis fósseis, juntamente com o tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Dentre estes, destaca-se como o principal composto de relevância toxicológica, devido aos seus efeitos à saúde humana (AMARAL *et. al.*, 2016).

O benzeno é adicionado à gasolina como aditivo para aumentar a octanagem, sendo que, no Brasil, o teor máximo de benzeno permitido em produtos acabados é 0,1%, e a concentração máxima na gasolina automotiva é de até 1% v/v (CETESB, 2017b).

De acordo com BENISRAEL (2020), a solubilidade moderada em água e a volatilidade desses compostos os tornam permissivelmente móveis na subsuperfície. A exposição aguda e prolongada representa riscos consideráveis para a saúde e segurança. Liberações de volume substancial, portanto, podem representar uma ameaça significativa aos recursos de água potável.

Cabe lembrar que os compostos de BTEX são líquidos mais leves e não miscíveis com a água, portanto são categorizados como LNAPLs (ALGREEN, 2015).

Em eventos de vazamento, compostos de BTEX irão migrar pela zona não saturada sob a força da gravidade, enquanto o residual é retido nos poros (ALGREEN, 2015; U.S. EPA 1995). Para grandes vazamentos, a migração continuará até que a pluma encontre uma camada

de baixa permeabilidade ou o lençol freático. No lençol freático, o LNAPL irá se espalhar lateralmente na direção de menor gradiente (ALGREEN, 2015).

Embora não se tenha registro da magnitude do vazamento ocorrido na área, os resultados levantados em água subterrânea indicam que a contaminação atingiu o lençol freático.

O benzeno é o composto que possui maior mobilidade no solo e água subterrânea em relação aos demais da família dos BTEX. Tende, portanto, a gerar plumas dissolvidas mais extensas em relação aos outros hidrocarbonetos (ZANELLO *et. al.*, 2021). Isso se dá pela maior solubilidade efetiva e menor potencial de sorção do mesmo.

Devido às características carcinogênicas do composto, é definida a concentração máxima aceitável em águas subterrâneas de 5 µg/L (CETESB, 2021c). Este é o menor valor em comparação aos demais hidrocarbonetos aromáticos voláteis definidos na Lista de Valores Orientadores (Tabela 1). Nacionalmente, a mesma concentração do benzeno é adotada para os padrões de qualidade de água para consumo humano, definidos na Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004.

Tabela 1. Extrato da Tabela de Valores Orientadores (CETESB, 2021b), com as concentrações de referência para os hidrocarbonetos aromáticos voláteis, onde se observam concentrações mais restritivas para o Benzeno em relação aos demais BTEX da mesma família

VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ESTADO DE SÃO PAULO - 2021							
Substância	CAS Nº	Solo (mg.kg ⁻¹ peso seco)					Água Sub.
		VRQ	VP	VI			(µg.L ⁻¹)
				Agrícola	Residencial	Industrial	VI
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS							
Benzeno	71-43-2	-	0,002	0,02	0,08	0,2	5
Estireno	100-42-5	-	0,5	50	60	480	20
Etilbenzeno	100-41-4	-	0,03	0,2	0,6	1,4	300
Tolueno	108-88-3	-	0,9	5,6	14	80	30
Xilenos	1330-20-7	-	0,03	12	3,2	19	500

Legenda: VRQ – Valor de Referência de Qualidade, VP – Valor de Prevenção, VI – Valor de Intervenção, (-) – Valores não definidos para o parâmetro.

Como pode ser observado na planilha, não há concentração definida como valor de referência de qualidade (VRQ). O VRQ representa a concentração natural do solo (CONAMA, 2009), o que demonstra que estes compostos possuem origem exclusivamente antrópica.

Como já abordado, a característica de hidrofobicidade/lipofilicidade de um composto (log K_{ow}) é de importante consideração para o entendimento dos caminhos deste no meio físico e biológico aos quais possa estar associado. É um dos parâmetros chave para avaliações de risco

ambiental de compostos químicos, por ser usualmente aplicado para estimar os caminhos e bioviabilidade de um composto e, portanto, sua exposição e toxicidade (HODGES *et. al*, 2019).

Além disto, o log K_{ow} também descreve a tendência de adsorção do composto no solo. Baixos valores de log K_{ow} para compostos de BTEX indicam que os mesmos possuem baixa tendência a adsorção na fase sólida (ALGREEN, 2015).

As principais características químicas para entendimento deste estudo dos compostos de BTEX está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Características químicas dos compostos de BTEX (ALGREEN, 2015)

COMPOSTO	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	XILENOS
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS				
Solubilidade em água (mg/l) ¹	1760	550	170	180-200
Log K_{ow} (L _{água} /L _{octanol}) ¹	2,1	2,7	3,2	3,1-3,2

Como já abordado anteriormente, compostos que exibem log K_{ow} entre 1 e 4 são mais passíveis de serem captados pelas árvores. Todos os compostos da família BTEX se apresentam dentro deste intervalo. Assim, possuem características que os tornam passíveis de resposta em vegetais superiores.

Com base nessas informações, é de claro entendimento a importância do estudo e manejo deste contaminante para preservação da saúde e bem estar público, da fauna e da flora.

4.2 Análise dos dados de investigações geoambientais

A Tabela 3 apresenta o histórico dos resultados das campanhas de monitoramento do meio físico de 2019 a 2021. Este período é posterior à remediação *ex situ* (escavação) realizada no local. As análises objetivaram identificar a abrangência da pluma de contaminação, bem como a proximidade ou sobreposição dos exemplares arbóreos a elas.

Tabela 3. Histórico de concentrações de benzeno identificadas nos monitoramentos de águas subterrâneas no local de estudo, durante o período de 2019 a 2021

Poço	Concentração de Benzeno (µg/L)				
	Outubro/2019	Julho/2020	Abril/2021	Junho/2021	Agosto/2021
PM-24	ND	ND	13,66	ND	ND
PM-25	4.781,61	ND	2.435,69	ND	1.150,80
PM-29	-	2.354,43	15.316,06	-	4.809,70
PZ-01A	-	-	ND	-	1,40
PZ-02A	ND	1.257,61	19,19	ND	53,20
PZ-02C	-	-	-	76.084,80	-
PZ-05B	-	-	-	ND	31,1

Legenda: (-) – não amostrado; ND – não detectado.

Nas campanhas de monitoramento são analisados todos os parâmetros presentes nas listas definidas pelo órgão ambiental (TPH, PAH, BTEX e metais). O benzeno foi o único composto da família dos hidrocarbonetos aromáticos voláteis que apresentou concentrações acima dos limites de detecção do método ao longo das campanhas semestrais de monitoramento de águas subterrâneas.

O estudo se valeu, ainda dos dados de potenciometria da área, contemplando os períodos de seca e chuvosos para análise das variações do nível de água subterrânea. Ressalta-se que não houve coletas de águas subterrâneas posteriores a agosto/2021 devido à perda dos poços de monitoramento pelas obras de duplicação da via férrea existente no local.

4.2.1 Fatores Climáticos

Segundo QUEIROZ *et. al.* (2019), a Baixada Santista apresenta clima tropical, com temperatura média do mês mais quente acima de 18 °C. As precipitações anuais na região variam de 1.600 mm a 2.000 mm, o que favorece a formação de extensas áreas de Mata Atlântica (árvores altas e com grande diversidade de espécies). Ainda, desenvolve a formação dos ecossistemas a ela associados, como manguezais e matas de restinga, que comportam grande biodiversidade (QUEIROZ *et. al.*, 2019). A informação é corroborada com os dados meteorológicos extraídos do INPE-CPTEC (2022), que apresenta o histórico das temperaturas registradas na região conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Histórico de temperaturas anuais na região da Baixada santista

Parâmetro	2019	2020	2021
Temperatura média (°C)	24,5	22,4	24,3
Média das temperaturas máximas (°C)	35	24,9	32,8
Média das temperaturas mínimas (°C)	15,9	18,5	18,1

Isso se confirma em relação à posição da Serra do Mar, bem próxima à costa, que é responsável pela já citada acentuada pluviosidade da região mesmo no inverno. Esse é o caso do Litoral Central, que abrange o município de Cubatão e é controlado por massas tropicais e polares de clima úmido na face oriental e subtropical. O aumento da participação das massas polares, onde a Serra se aproxima da costa, aliado à direção oposta às correntes perturbadas do sul, faz com que parte deste trecho tenha a maior pluviosidade do Brasil. Isto faz com que a região seja rica em recursos hídricos, garantindo a atividade de várias indústrias e o abastecimento de água da população (COSTA, 2014).

A proximidade com a Serra do Mar, aliada à umidade do ar característica de regiões costeiras, faz com que os índices pluviométricos da região sejam constantes e elevados ao longo do ano, mesmo em meses em que se espera menor intensidade pluviométrica (maio a outubro).

Todos esses fatores meteorológicos influenciam no volume de absorção de água pelas árvores superiores, devido à elevada evapotranspiração que ocorre em climas tropicais.

4.3 Reconhecimento de campo e seleção dos indivíduos

Entre os meses de julho e agosto de 2021, o local de estudo foi percorrido objetivando o levantamento das espécies existentes. Também foi feita a identificação *in loco* da proximidade com os resultados anômalos em solo e águas subterrâneas. No total, foram contabilizados 35 indivíduos nativos e exóticos. Para espécies com mais de um indivíduo, foram contabilizados 16 Eucaliptos (*Eucaliptus* sp.), representando 46 % do total existente na área, 03 indivíduos de Paineira-rosa (*Ceiba speciosa*, 8,5 %), 02 Embaúbas (*Cecropia glaziovii*, 6 %), 02 Albizias (*Albizia* sp., 6 %). Espécies que possuíam apenas um exemplar, representando 3% cada: Abacateiro (*Persea americana*), Cordia (*Cordia dichocarpa*), Pimenta-de-macaco (*Piper aduncum*), Ingá-cipó (*Inga edulis*), Ficus (*Ficus virens*), Goiabeira (*Psidium guajava*), Bananeira (*Musa* sp.), Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) e Amoreira-negra (*Morus nigra*).

Ainda, 03 indivíduos (denominados no estudo como Sp 01, Sp 02 e Sp 03) não puderam ser identificados na oportunidade do levantamento. O Indivíduo Sp 01 foi suprimido da área após ações a primeira campanha. Isto impossibilitou observar períodos de floração/frutificação do indivíduo para a identificação precisa do mesmo. Com relação aos indivíduos Sp 02 e Sp 03, optou-se pela descontinuidade destes no estudo. Isso se deu, uma vez que se encontram à montante da área e não apresentaram resposta após a primeira campanha. Assim, se entendeu

como obsoleta a necessidade de identificação precisa destas, uma vez que não seriam estudadas suas características biológicas.

Dentre o total de indivíduos contabilizados (Tabela 5), foram selecionados 19 exemplares para a coleta de amostras, conforme parâmetros estabelecidos: (1) Diâmetro à Altura do Peito (DAP) igual ou superior a 50 cm; e (2) Indivíduos visualmente saudáveis. Inicialmente era prevista a coleta apenas nos exemplares mais próximos ao foco de contaminação por benzeno da área. De maneira a se obter maior representatividade das amostragens, foi definida pela coleta de todos os indivíduos que preenchessem os requisitos de coleta acima citados.

O DAP superior a 50 cm foi estabelecido, considerando garantir a integridade dos indivíduos após coleta das matrizes. O parâmetro de identificação visual de saúde dos exemplares foi considerado para que os indivíduos coletados estivessem com íntegra capacidade fisiológica de absorção de água e solutos da área.

Tabela 5. Identificação dos indivíduos selecionados para coleta, considerando o DAP superior a 50 cm

ID indivíduo	Espécie	Nome popular	DAP (cm)	Altura (m)
T01	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	180	20
T02	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	188	20
T03	<i>Ceiba speciosa</i>	Paineira rosa	205	15
T04	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	78	12
T05	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	132	20
T06	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	186	25
T07	Sp 01	-	60	8
T08	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	122	25
T09	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	192	26
T10	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	101	15
T11	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	153	20
T12	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	195	20
T13	<i>Ceiba speciosa</i>	Paineira rosa	254	18
T14	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	216	15
T15	<i>Eucaliptus</i> sp	Eucalipto	196	20
T16	<i>Persea americana</i>	Abacateiro	110	12
T17	<i>Cecropia glaziovii</i>	Embaúba	81	6
T18	Sp 02	-	150	13
T19	Sp 03	-	92	8

Os exemplares selecionados para coleta foram identificados com código individual para cada árvore (T01 a T19) e georreferenciados com uso de equipamento *Global Positioning*

System (GPS), da marca *Trimble*, *Juno Series* (Figura 10). Com isto, pode-se alocar em planta a localização dos indivíduos coletados conforme Figura 11.



Figura 10. Aparelho de GPS utilizado para georreferenciamento dos indivíduos estudados (Foto da autora).

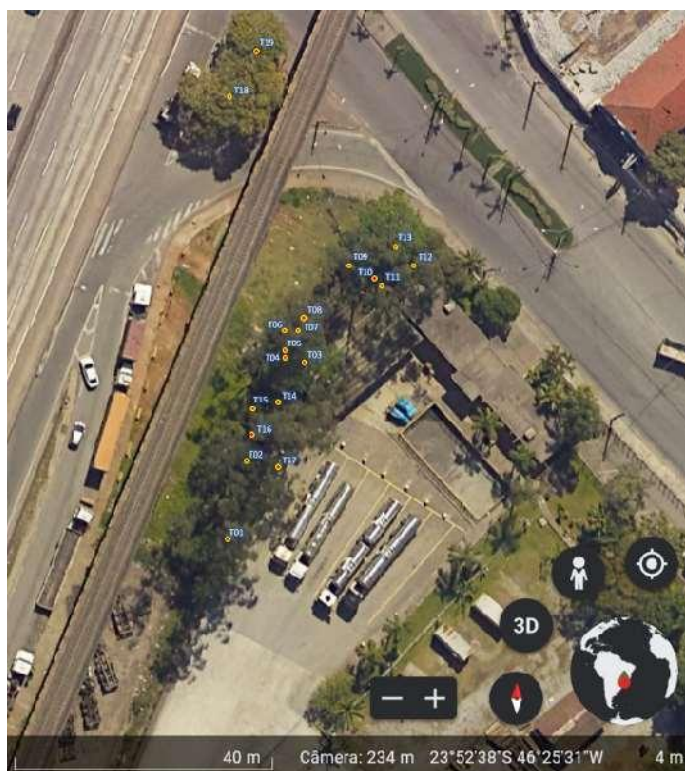


Figura 11. Localização dos indivíduos amostrados, identificados de T01 a T19, de acordo com georreferenciamento obtido por GPS (adaptado de Google Earth, 2022).

4.4 Coleta de material biológico

No estudo, foram analisadas alíquotas coletadas de exemplares arbóreos existentes nas áreas, considerando a sua proximidade com poços de monitoramento que apresentaram anomalias ao longo dos anos de monitoramento.

Ao longo do projeto, foram realizadas 04 campanhas, com intervalos trimestrais entre elas, nos meses de agosto/2021, novembro/2021, fevereiro/2022 e maio/2022. A distribuição se deu de maneira a contemplar diferentes períodos climáticos e hidrogeológicos. Dessa forma, é possível analisar as concentrações comparando-as às variações nos parâmetros físicos do ambiente (temperatura, pluviosidade, variação do aquífero). Foram coletados os materiais biológicos a partir dos levantamentos de campo descritos no item 4.3.

Antes do início de cada coleta foram mantidos 3 frascos vazios (*vials* com capacidade de 20 ml cada) por dia de coleta, abertos próximos aos locais de amostragem. Estes frascos foram definidos como brancos de campo (Figura 12), para controle de qualidade. O primeiro frasco foi fechado no início do período, identificado como “Branco Início”, o segundo na metade do período de campanha (“Branco Meio”) e o terceiro ao final da amostragem, denominado como “Branco Final”.

As amostras de controle de qualidade são realizadas para avaliar a presença de contaminação em partes específicas dos procedimentos de coleta. Para tanto, frascos vazios são utilizados para comprovar a isenção dos compostos que serão avaliados. Nesse tipo de controle, a presença de resultados positivos para um analito específico pode indicar que ocorreu contaminação similar nas demais amostras (CETESB, 2011).



Figura 12. Frascos de controle de qualidade abertos no local de coleta, sendo denominados “Branco Início”, “Branco Meio” e “Branco Final” (fotos da autora)

Para a coleta, foi utilizada ferramenta específica, denominada trado de incremento, da marca *Haglöf-Sweden*. A ferramenta consiste em uma broca vazada de 300 mm de comprimento por 5,15 mm de diâmetro de núcleo, apropriada para perfuração de árvores, e com extrator para retirada da amostra do interior da broca. Antes do início, a ferramenta foi higienizada com escova e papel/pano para remoção de eventuais resíduos sólidos. Os lados interno e externo da haste foram lavados três vezes com etanol, seguindo de água purificada (Mill-Q) cinco vezes (Figura 13).



Figura 13. Higienização do trado de incremento realizado no início e entre coletas, três vezes com etanol e cinco vezes com água purificada Mill-Q (foto da autora)

Cabe ressaltar que a seleção da porção inferior do tronco das árvores como matriz para a amostragem considerou os protocolos técnicos de aplicação do *phytoscreening* definidos por VROBLESKY (2008) e LUCHETTI & DILLIGENTI (2018), e estudos anteriores, como DUNCAN *et. al.* (2017). Este último ensaiou a concentração de contaminantes em exemplares lenhosos a partir desta técnica nas matrizes vegetais de troncos e folhas (amostras de ambas as matrizes coletadas nos mesmos indivíduos para efeitos comparativos). Concluiu-se que as concentrações foliares foram em até 20 vezes inferiores às amostras dos troncos. Isto demonstra que as folhas aparentam menor sensibilidade em relação às amostras padrão de troncos de árvores para respostas à exposição de compostos xenobióticos a partir do solo.

De acordo com VROBLESKY (2008), em geral, as amostras devem ser coletadas a partir do lado da árvore que estiver mais próxima à pluma de contaminação sob estudo. No presente trabalho, porém, foram ampliadas as coletas para os 4 sentidos principais do tronco,

com referência à localização da Serra do Mar: Norte (N), Sul (S), Leste (L) e Oeste (O) na primeira, terceira e quarta campanhas. Complementarmente, foram realizadas coletas nas direções Nordeste (NE), Sudeste (SE), Noroeste (NO) e Sudoeste (SO) na segunda campanha.

Importante destacar que a coleta em mais de uma direção do tronco da árvore, se dá principalmente devido à heterogeneidade da distribuição e espessura dos componentes dos troncos das árvores (Figura 14), tornando a amostragem mais representativa.



Figura 14. Estrutura interna dos troncos das árvores, denotando a heterogeneidade de espessura e distribuição dos seus componentes. Obtido a partir da supressão realizada no local, descrito no item 5.4 (fotos da autora)

Ainda, de acordo com WILSON (2017), estudos anteriores em escala laboratorial indicam que a porção do xilema localizada do lado de uma árvore deriva de tecidos similares das raízes, sendo seu fluxo setorial e axial ao longo do tronco. Assim, as amostras coletadas ao redor do tronco de uma única árvore devem prover informações direcionais da pluma de contaminantes. O mesmo autor indica que outras publicações observaram variações na concentração de contaminantes em amostragens direcionais. Apesar disto, o assunto nunca foi foco destes estudos e nenhum deles foi capaz de concluir de fato sua correlação com as concentrações em solo e água subterrânea.

Ainda, conforme SOREK (2008), as árvores devem ser amostradas durante os períodos de evapotranspiração ativa e nas direções com exposição à luz do sol. Isso também justifica a ampliação da coleta em mais de uma direção, uma vez que no local de coleta há considerável incidência de luz do sol em mais de um sentido.

4.4.1 Primeira coleta – agosto/2021

Na primeira campanha, realizada nos dias 30 e 31 de agosto de 2021, foi definida altura média inicial para coleta, de 1 m em relação ao solo. Inicialmente foi removida a camada superficial do suber (cerca de 1 cm de espessura) para cravação do trado no ponto amostrado. A haste do trado foi inserida no tronco, girando no sentido horário até ser atingida a profundidade de 6 cm. Durante o processo, tomou-se o cuidado de inserir a ferramenta ligeiramente inclinada para cima, para evitar o acúmulo de água no furo, e atentando para evitar quebra ou danos à alíquota.

Como já descrito anteriormente, foram realizadas coletas em 4 direções distintas do tronco, Norte, Sul, Leste e Oeste (N, S, L e O).

Para remoção da haste, o trado foi girado no sentido anti-horário, para desprendimento da amostra, que foi removida com auxílio de um arame inserido no interior do trado. As amostras foram transferidas rapidamente para um *vial headspace* por alíquota, com capacidade de 20 ml e tampa rosqueável de alumínio contendo septo de silicone/PTFE. Os frascos foram fechados de forma imediata para preservação dos compostos voláteis.

As alíquotas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas refrigeradas e protegidas da luz em caixa térmica a temperatura de 4 a 6 °C. Foram enviadas em um período máximo de 3 dias para o Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (RAIH) localizado no Instituto de Geociências da Universidade Estadual Paulista (UNESP – IGCE – DGA), em Rio Claro, SP.

A sequência de coleta e acondicionamento das amostras está apresentada na Figura 15.



Figura 15. Sequência de coleta e preservação das amostras de troncos de árvores realizada na primeira campanha (fotos da autora)

4.4.2 Segunda coleta – novembro/2021

A segunda campanha de amostragem foi realizada em 04 de novembro de 2021 nos indivíduos remanescentes após supressão vegetal ocorrida em outubro/2021 (Figura 16). Nesta, foram coletadas em diferentes alturas e direções para analisar o comportamento das concentrações obtidas na primeira coleta.



Figura 16. Indivíduos identificados como T09, T10, T11, T12 e T13, remanescentes após supressão vegetal na área (foto da autora)

Os procedimentos de cravação do trado, amostras de controle de qualidade e encaminhamento para análise laboratorial seguiram o padrão da campanha anterior.

Para o indivíduo T09 foram coletadas alíquotas nas alturas de 0,15 m e 1,60 m nos sentidos N, S, L e O e à altura de 0,8 m nos sentidos NO, SO, SE e NE.

A seleção de novas alturas para coleta neste indivíduo (Figura 17) considerou que ele apresentou concentração de benzeno em todos os sentidos de coleta na primeira campanha. Também objetivou avaliar o comportamento do contaminante em distribuição vertical no tronco.



Figura 17. Indicação das coletas nas alturas 0,15 m, 0,80 m e 1,60 m no indivíduo T09 durante a segunda campanha (foto da autora).

Para os indivíduos T10, T11 foram coletadas alíquotas nos sentidos NO e SO a 1,0 m de altura e dos indivíduos T12 e T13, nos sentidos NE, SE, NO e SO, também mantendo-se a altura de 1,0 m em relação ao solo. O resumo dos pontos e alturas de coleta na segunda campanha de amostragem encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6. Altura (em m) e direção de coleta na segunda campanha de monitoramento de contaminantes na flora

Indivíduo	Direção / Altura de coleta (m)							
	N	S	L	O	NE	SE	NO	SO
T09	1,60 0,15	1,60 0,15	1,60 0,15	1,60 0,15	0,80	0,80	0,80	0,80
T10	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,00	1,00
T11	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	1,00	1,00
T12	(-)	(-)	(-)	(-)	1,00	1,00	1,00	1,00
T13	(-)	(-)	(-)	(-)	1,00	1,00	1,00	1,00

Legenda: N – Norte, S – Sul, L – Leste, O – Oeste, NE – Nordeste, SE – Sudeste, NO – Noroeste, SO – Sudoeste, (-) – Não amostrado

4.4.3 Terceira coleta – fevereiro/2022

A terceira coleta foi realizada em 22 de fevereiro de 2022, nos indivíduos que apresentaram maiores concentrações nas primeiras duas campanhas (T09 e T12), bem como no indivíduo T13. Todas foram realizadas uma altura de 1,00m em relação ao solo e nas direções N, S, L e O, seguindo o mesmo protocolo das campanhas anteriores.

Optou-se por não repetir a coleta no indivíduo T10 a partir da terceira campanha por ter sido o que resultou em menores concentrações nas duas primeiras. Além disto, a presença de outros dois indivíduos de *Eucaliptus* sp (T09 e T12), que mostraram maiores concentrações nas campanhas anteriores, já fornecem dados suficientes para na estudo a nível de espécie. Também foi considerado que o indivíduo T10 encontra-se muito próximo ao T09 e está sob influência das mesmas condições ambientais deste.

Cabe ressaltar que esta coleta se deu em período no qual a área estava passando por alterações devido às obras de duplicação da via férrea sobre o local (Figura 18). Neste momento, havia movimentações de maquinário e pessoas, bem como escavações e cravações de estacas de sustentação em pontos adjacentes ao local de estudo.



Figura 18. Vista geral da área durante a terceira coleta em fevereiro/2022, onde se podem observar as interferências na configuração da área pelas obras de duplicação da via férrea existente no local (foto da autora).

4.4.4 Quarta coleta – maio/2022

Novamente, a coleta foi realizada nos indivíduos T09, T12 e T13, no dia 05 de maio de 2022. Nesta coleta, a altura do tronco foi ajustada de maneira ligeiramente inferior ao ponto da campanha anterior (cerca de 0,90m de altura em relação ao solo), também nas direções N, S, L e O.

A coleta foi, mais uma vez, realizada nos indivíduos que apresentaram concentrações em mais de uma direção nas campanhas anteriores, bem como a repetição no indivíduo de *Ceiba speciosa* (T13). Embora ele não tenha apresentado concentrações em nenhuma das campanhas, foi considerado nesta coleta para dirimir as dúvidas em relação à ausência de contaminantes em sua matriz.

4.5 Análises laboratoriais

As amostras foram analisadas no Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (RAIH) localizado na Universidade Estadual Paulista (UNESP – IGCE – DGA), em Rio Claro, SP. Foram empregadas as técnicas cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e *headspace* estático (HS). Estas são técnicas analíticas recomendadas em métodos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Os procedimentos experimentais foram realizados conforme descrito nos itens a seguir.

4.5.1 Equipamento

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo a gás equipado com detector de massas (GC-MS) Modelo 5975T - LTM *Agilent Technologies*
- Amostrador *headspace* estático (HS) modelo 7697A *Agilent Technologies*
- Coluna DB-624 (30 m comprimento x 0,25 mm di x 1,40 µm espessura do filme) *Agilent J&W*, modelo LTM *column module*.

Condições analíticas do GC-MS: O gás de arraste empregado foi hélio (pureza 99,9999 %) com vazão de 1,2 ml/min. O modo de injeção foi *split* 1:10 e a temperatura do injetor utilizada foi 210 °C. A temperatura da coluna foi programada mantendo-se durante 1min na temperatura inicial de 50 °C, seguido por aquecimento de 50 °C a 120 °C a 20 °C/min,

aquecimento de 120 °C a 220 °C a 50 °C/min e mantendo-se na temperatura final de 220 °C durante 2,5 min. A detecção por espectrometria de massas foi realizada com fonte de ionização por elétrons (EI 70 eV) e analisador quadrupolo. As temperaturas da linha de transferência, da fonte de íons e do analisador quadrupolo foram mantidas a 220 °C, 230 °C e 150 °C, respectivamente.

A aquisição foi realizada no modo SCAN (varredura) para identificação e no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM) para quantificação dos compostos de interesse. As condições do amostrador HS de temperatura e tempo de equilíbrio foram 70 °C durante 30 min para amostras de tronco de árvore. As temperaturas do *loop* (1ml) de amostra e da linha de transferência do amostrador HS foram mantidas a 95 °C e 120 °C, respectivamente.

4.5.2 *Padrões, reagentes e solventes*

Solução com concentração de 2000 µg/ml de uma mistura de padrões de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno, o-xileno; pureza >99,6 %) em metanol (Sigma-Aldrich); cloreto de sódio (>99 %, grau ACS reagente, *Caledon Laboratory Chemicals*) e Metanol (grau GC, Tedia).

4.5.3 *Limpeza da vidraria*

Os materiais de vidro empregados na coleta e análise das amostras foram imersos por um período de 24 horas em solução 10 % de Extran MA-02 neutro (Merck) preparada em água. Após lavagem com água de torneira, os materiais foram enxaguados duas vezes com água purificada em sistema Milli-Q (Millipore) e secos em estufa a 100 °C.

4.5.4 *Preparação de soluções de padrão de BTEX e curvas analíticas*

Nove soluções de padrão de BTEX com valores de concentração entre 1,0 -1.052 µg/ml foram preparadas mediante diluição em metanol de uma solução com concentração 2.000 µg/ml de BTEX (Sigma-Aldrich). Um volume de 10 µl de cada uma das nove soluções preparadas em metanol foi adicionado em frasco (*vial headspace*, capacidade 20 ml) contendo 10 ml de água purificada em sistema Milli-Q (Millipore). Os frascos contendo as soluções foram fechados com tampas de alumínio contendo septo de silicone/PTFE e analisados por HS-GC-MS.

Curvas analíticas foram obtidas plotando-se no eixo das ordenadas os valores de resposta (área) dos picos cromatográficos obtidos para BTEX e no eixo das abscissas os valores de concentração das soluções de padrão de BTEX (1,0 a 1.052 $\mu\text{g/l}$) diluídas em água. Os isômeros m-xileno e p-xileno não são separados pela coluna cromatográfica e foram quantificados como a soma dos dois compostos. Curvas analíticas com cinco soluções com valores de concentração entre 1,0 e 20 $\mu\text{g/l}$ foram empregadas para a quantificação de amostras contendo valores menores de BTEX. Para amostras com maiores valores de concentração de BTEX foram utilizadas curvas obtidas com cinco soluções com intervalo de concentração entre 20-1.052 $\mu\text{g/l}$.

4.5.5 Preparação das amostras

Os frascos (*vial headspace*, capacidade 20 ml fechado com tampa de alumínio e septo de silicone/PTFE) contendo as amostras coletadas de tronco de árvore foram mantidos em repouso durante 24 horas a 21 °C antes de serem submetidos à análise por HS-GC-MS. Isto foi feito para permitir que os compostos particionassem para o meio de amostragem. O procedimento está esquematizado na Figura 19.

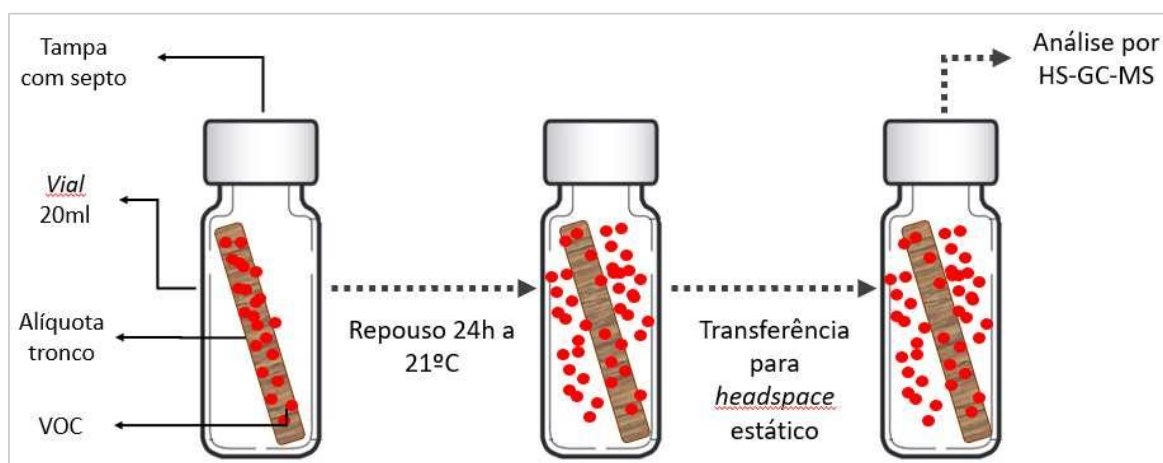


Figura 19. Esquema de preparação e análise das amostras de tronco por HS-GC-MS.

Os frascos fechados com tampas de alumínio e septo de silicone/PTFE contendo as amostras de troncos foram transferidos para amostrador automático de *headspace* estático e analisados por HS-GC-MS sob as mesmas condições empregadas para as respectivas curvas analíticas obtidas com soluções de padrão de BTEX. Os valores de concentração foram obtidos por interpolação nas curvas analíticas dos valores de resposta obtidos para BTEX nas amostras.

Os valores de concentração foram expressos considerando massa seca. O procedimento para análise de tronco de árvore foi baseado no método utilizado por FONKWE & TRAPP (2016).

Análises em branco consistindo em todos os materiais e reagentes foram realizadas. Essas análises tiveram o intuito de verificar a qualidade dos reagentes, a eficiência do procedimento de limpeza da vidraria e a eventual presença de contaminantes que pudessem interferir nos resultados analíticos por HS-GC-MS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Concentração de contaminantes na vegetação

Foram identificadas na primeira campanha, os compostos benzeno em 3 indivíduos de *Eucaliptus* sp (T09, T10 e T12).

Ainda, houve resultados para etilbenzeno em 3 indivíduos de espécies distintas, sendo um exemplar de *Eucaliptus* sp (T15), um indivíduo de *Persea americana* (T16) e um indivíduo de *Cecropia glaziovii* (T17). Isso representa a identificação de concentrações de compostos xenobióticos em 31,6 % do universo amostral (19 árvores coletadas), sendo 15,8 % para benzeno e 15,8 % para a identificação de etilbenzeno. Não houve nenhum indivíduo que tenha apresentado concentrações para mais de um composto analisado.

Na segunda campanha, dos 5 indivíduos amostrados, 3 apresentaram concentrações de benzeno acima do limite de detecção do método. Novamente, os resultados obtidos foram para os exemplares T09, T10 e T12, todos *Eucaliptus* sp e representaram 60 % do universo amostral.

Em relação à terceira campanha, foram identificadas concentrações em 2 dos 3 indivíduos coletados, ou seja, 67 % do universo amostral. Mais uma vez, todos os exemplares que apresentaram concentrações (T09 e T12) foram *Eucaliptus* sp.

Na quarta campanha, apenas o indivíduo T12 apresentou concentrações de benzeno, na direção O. Os resultados podem ter sido prejudicados devido à presença de escavações nas proximidades. Os resultados analíticos foram consolidados conforme Tabela 7:

Tabela 7. Resultados de concentrações de BTEX nas campanhas de coleta

ID		Analito	h (cm)	Concentração (µg/kg)																				
				1ª Campanha				2ª Campanha								3ª Campanha				4ª Campanha				
				N	S	L	O	N	N E	L	S E	S	S O	O	N O	N	S	L	O	N	S	L	O	
T09	B	15	(-)	(-)	(-)	(-)	ND	(-)	ND	(-)	51,3	(-)	ND	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	B	80	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	ND	(-)	34,7	(-)	ND	(-)	(-)	68,2	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	B	100	24,8	45,3	86,0	22,1	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	80,1	27,7	22,4	23,9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	B	160	(-)	(-)	(-)	(-)	56,2	(-)	ND	(-)	ND	(-)	26,4	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
T10	B	100	46,0	26,3	ND	ND	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	ND	(-)	40,5	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
T12	B	100	ND	52,9	47,0	128,9	(-)	71,3	(-)	100,3	(-)	ND	(-)	39,8	25,8	39,4	ND	75,5	ND	ND	ND	ND	88,8	88,8
T15	E	100	(-)	(-)	203,3	(-)	Indivíduos não recoletados devido à supressão da área																	
T16	E	100	294,8	(-)	(-)	20,1																		
T17	E	100	(-)	52,20	(-)	(-)																		

Legenda: ID – Identificação da amostra; h – altura de coleta; B – benzeno; E – etilbenzeno; ND – Não detectado; (-) – Não amostrado.

A distribuição espacial dos indivíduos que apresentaram concentrações acima dos valores de detecção do método encontra-se na Figura 20, sendo os indivíduos T09, T10 e T12 para benzeno e T15, T16 e T17 para etilbenzeno.

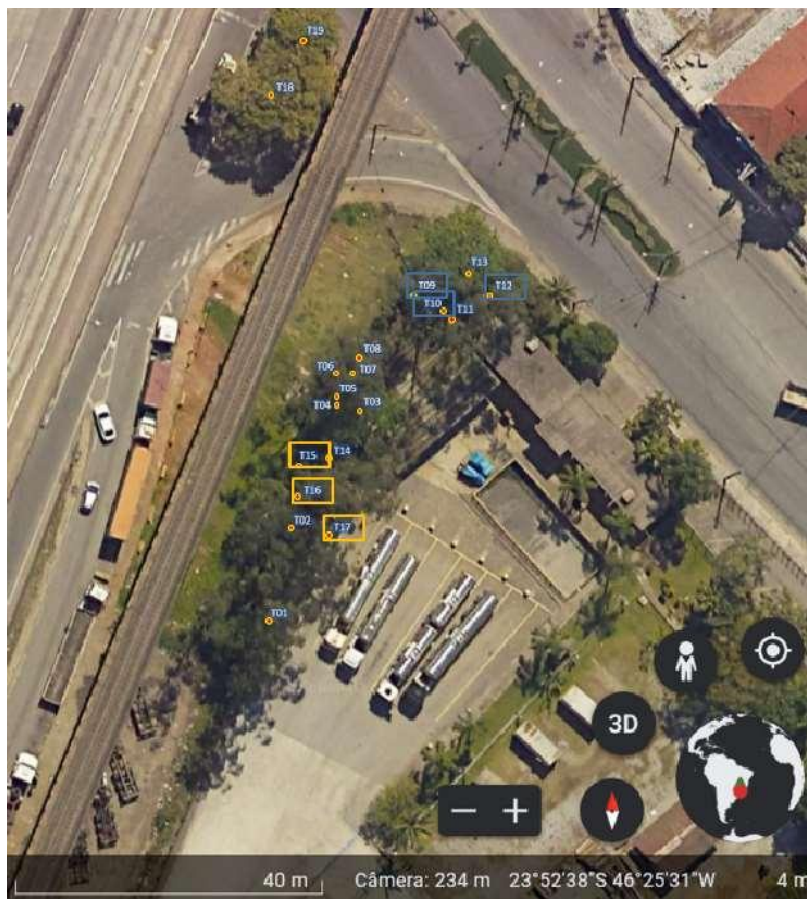


Figura 20. Distribuição dos indivíduos que apresentaram concentrações de BTEX acima dos limites de detecção do método, sendo destacados em azul os que apresentaram concentrações de benzeno e em amarelo, etilbenzeno (adaptado de Google Earth, 2022).

Os indivíduos que apresentaram concentrações para o composto benzeno são os que possuem maior proximidade ao ponto onde ocorreu o vazamento em 2003 e com os poços de monitoramento que apresentam histórico de concentrações anômalas em água subterrânea.

Os que apresentaram concentrações para etilbenzeno, possuem maior proximidade com o pátio de veículos pesados da empresa adjacente.

5.1.1 Concentrações de benzeno

5.1.1.1 Primeira campanha

Para o benzeno, na primeira campanha (Figura 21), observou-se que o indivíduo T09 apresentou concentrações em todos os pontos de coleta (N, S, L e O). É seguido do indivíduo T12, com concentração em 3 pontos (S, L e O). O indivíduo T10 apresentou concentrações em 2 pontos de coleta (N e S).

A maior concentração de benzeno identificada foi do indivíduo T12 na primeira campanha. Este apresentou 128,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na alíquota localizada a O do tronco e a uma altura de 1m em relação ao solo. O T12 se apresenta, dentre os exemplares em que foram identificadas concentrações acima do limite de quantificação do método, o mais distante do centro de massa original de benzeno. Sua localização, porém, é coerente com o fluxo preferencial de água subterrânea e, consequentemente, da pluma de contaminação.

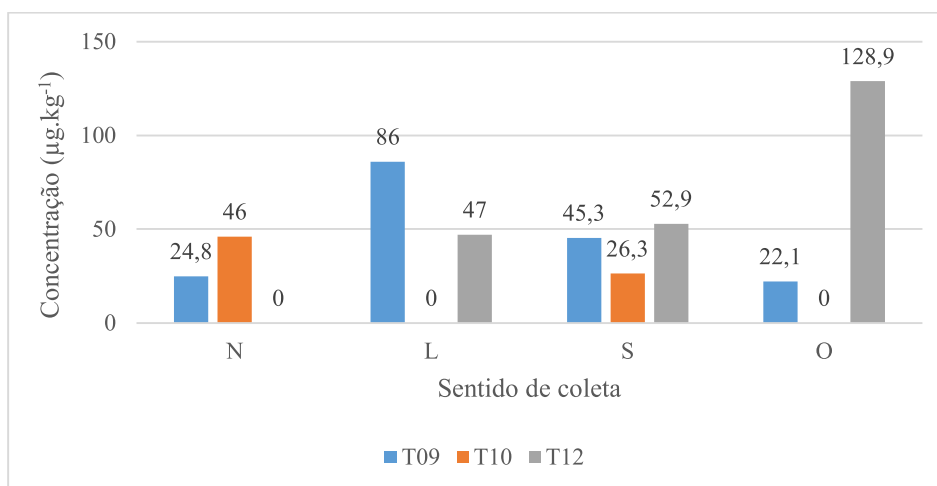


Figura 21. Distribuição das concentrações de benzeno na 1ª Campanha. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE A)

5.1.1.2 Segunda campanha

Os resultados da primeira campanha foram corroborados após a segunda coleta (Figura 22). Nela, a maior concentração de benzeno identificada se manteve no indivíduo T12 (100,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ no ponto sudeste). Para o indivíduo T10, foi apenas detectada concentração de contaminante no sentido noroeste, de 40,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Em nenhum dos exemplares foi detectada concentração acima do limite de quantificação no sentido sudoeste.

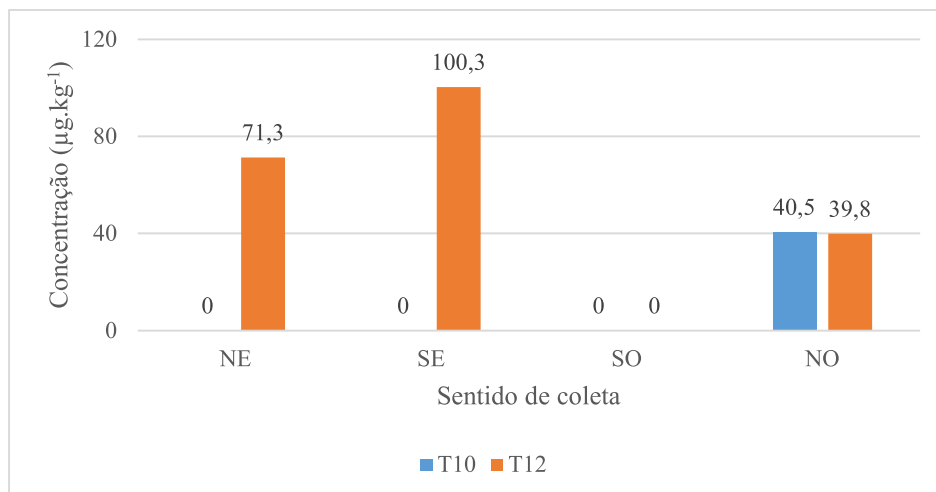


Figura 22. Distribuições de concentração de Benzeno na 2ª Campanha. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE B).

A Figura 23 apresenta a distribuição das concentrações de benzeno determinada a partir da segunda campanha de coleta utilizando o indivíduo T09. Em acréscimo, não foram observadas concentrações do benzeno em mais de uma altura nos sentidos de coleta.

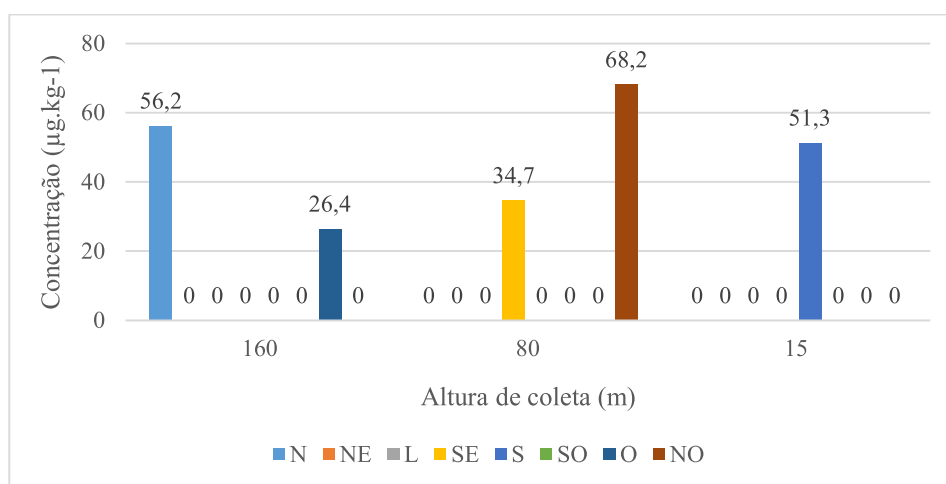


Figura 23. Concentrações de benzeno no T09 na 2ª Campanha, considerando as alturas de coleta. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE B).

5.1.1.3 Terceira campanha

Em relação à terceira campanha (Figura 24), observou-se que o indivíduo T09 permaneceu apresentando concentrações de benzeno em todas as direções amostradas. Foram observados resultados variando de 80,1 µg/kg na direção N e 22,4 µg/kg na direção L. A

amostra N do indivíduo T09 foi a que apresentou a maior concentração entre todas as alíquotas dessa campanha.

Já o indivíduo T12 apresentou concentrações de benzeno de 3 direções do tronco, N, S e O, variando de 75,5 $\mu\text{g/kg}$ a 25,8 $\mu\text{g/kg}$. Cabe ressaltar que esta foi a campanha que apresentou os menores valores médios de concentração em comparação às demais coletas.

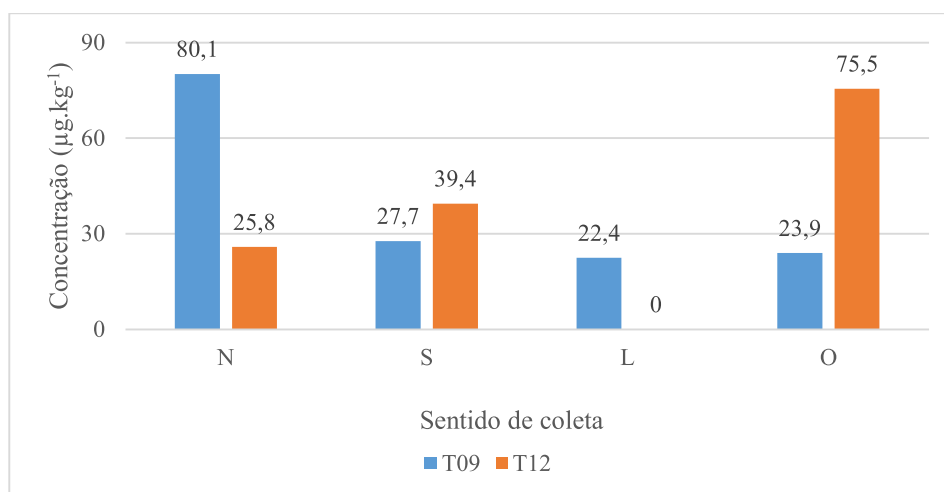


Figura 24. Distribuições de concentração na 3ª Campanha. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE C).

5.1.1.4 Quarta campanha

Na quarta campanha, apenas o indivíduo T12 apresentou concentração de benzeno, na direção O, em 88,8 $\mu\text{g/kg}$. Pode-se considerar que para essa campanha, os resultados foram prejudicados devido à presença de escavações adjacentes, que podem ter alterado localmente o fluxo de água subterrânea (Figura 25).



Figura 25. Vista geral do local de coleta durante a 4ª campanha de monitoramento, em maio/2022, onde podem ser observadas as intervenções/escavações no local (foto da autora)

Cabe destacar que o indivíduo T09 não apresentou concentrações acima do limite de quantificação do método nessa campanha, embora tenha apresentado em todas as demais realizadas neste projeto. Este é o que possui maior proximidade com as escavações existentes no local no período da quarta coleta.

5.1.2 Concentrações de etilbenzeno

Identificadas concentrações de etilbenzeno na primeira campanha realizada em agosto/2021. Conforme Figura 26, foi identificada a maior concentração no ponto norte do indivíduo T16, com 294,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do composto. O segundo maior resultado foi o da face leste do indivíduo T15, com 203,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Os demais foram do T17 com 52,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na amostra da face sul e indivíduo T16 com 20,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ na face oeste. Todos os resultados referem-se à altura de 1 m em relação ao solo.

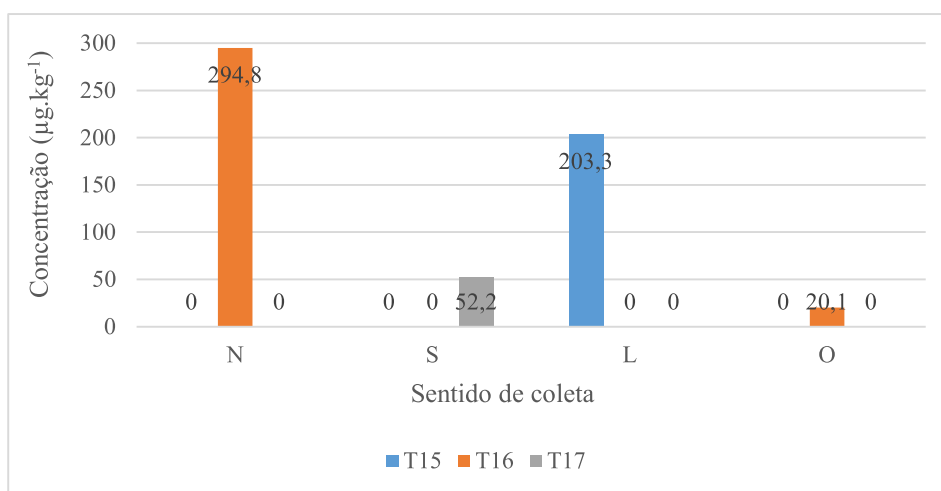


Figura 26. Distribuição das concentrações de etilbenzeno na 1ª campanha nos indivíduos T15, T16 e T17. Os valores abaixo do limite de detecção do método foram considerados como 0 (APÊNDICE A).

O único exemplar que apresentou concentrações em mais de uma direção do tronco foi o T16 (*persea americana*), a norte e oeste. A representação das concentrações de etilbenzeno identificadas em relação às direções de coleta está na Figura 27.

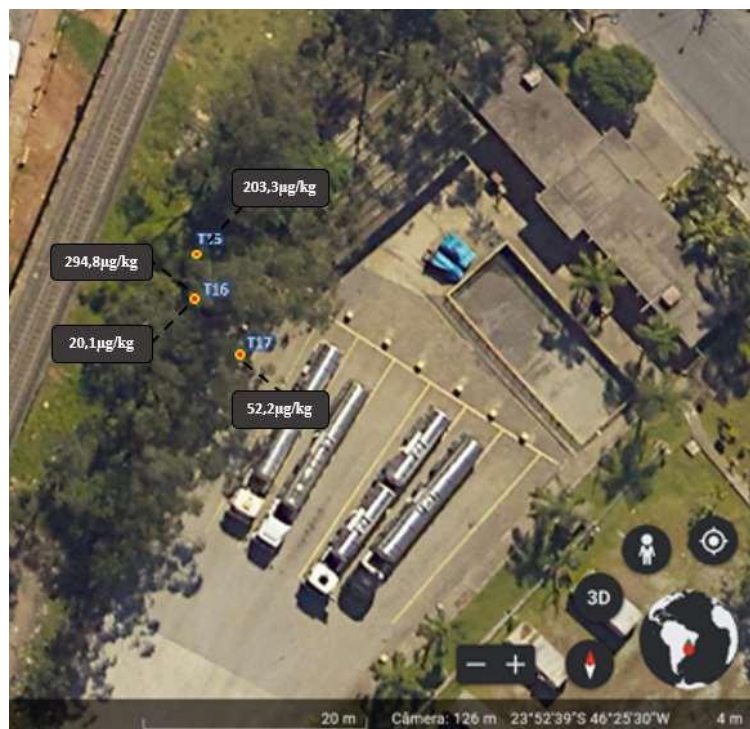


Figura 27. Resumo das concentrações de etilbenzeno identificados na primeira campanha, em relação às direções de coleta (adaptado de Google Earth, 2022)

Os indivíduos não puderam ser recoletados nas campanhas seguintes devido à supressão dos mesmos da área de estudo, descrito no item 5.4 deste trabalho.

Cabe ressaltar que o etilbenzeno não é um contaminante que se encontra mapeado nos monitoramentos de solo e águas subterrâneas realizados no local, embora conste na relação de compostos que são analisados periodicamente.

De acordo com CETESB (2022a), o etilbenzeno é um líquido incolor, inflamável e com odor semelhante ao da gasolina, utilizado principalmente na produção de estireno. O estireno é produzido pela empresa adjacente ao local das coletas, podendo ser a origem do composto identificado nos exemplares T15, T16 e T17.

Ressalta-se que a empresa supracitada é uma área contaminada mapeada pela CETESB (2021c). Seus principais contaminantes são solventes halogenados, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e hidrocarbonetos totais de petróleo (THP) (CETESB, 2021c). Esta pode ser a origem do etilbenzeno identificado nos indivíduos: a potencial contaminação em subsuperfície a partir das instalações adjacentes, tendo em vista a proximidade deles com os processos produtivos a instalação.

Assim, os resultados observados inferem que a resposta dos vegetais a interações com os contaminantes do solo e águas subterrâneas seja mais abrangente do que os meios

tradicionais de investigação. Enquanto os poços de monitoramento mostram uma fotografia pontual da contaminação, os vegetais podem apresentar um mapeamento mais abrangente do local. Esta hipótese é traçada considerando a capacidade captação de suas raízes, ou seja, um volume maior do meio impactado.

Isso confirma o já descrito por FONKWE & TRAPP (2016) como sendo uma das vantagens do *phytoscreening*. Uma única árvore pode absorver compostos de áreas maiores em comparação às metodologias tradicionais de amostragem de solo e águas subterrâneas (DUNN, 2007).

Tais resultados reforçam o potencial emprego da metodologia em sites pouco estudados ou sem o conhecimento do histórico de contaminação. Ainda, pode ser utilizado maneira a se monitorar a potencial entrada de contaminações em locais lindeiros às áreas sob análise. Isto antecipa a presença de contaminações antes da identificação destas em águas subterrâneas mais próximas.

Os resultados demonstram que, para o GAC, esta é uma ferramenta válida para aplicação na pré-varredura inicial de uma área com condições climáticas/hidrogeológicas semelhantes a esta. De acordo com ALGREEN *et al* (2015), o uso de ferramentas de pré-varredura em larga escala pode auxiliar a direcionar métodos subsequentes mais caros de investigação. Ainda, podem prover informações importantes sobre potenciais métodos de remediação.

5.2 Análise espacial e temporal

Os indivíduos que apresentaram concentrações de benzeno no xilema são os que possuem maior proximidade às concentrações anômalas identificadas nos poços de monitoramento ao longo dos anos. Na Figura 28 encontra-se a localização dos poços comparativamente ao posicionamento dos indivíduos de eucalipto que apresentaram resposta para o composto. Os resultados são referentes à coleta de águas subterrâneas realizada em agosto/2021, juntamente com a campanha dos troncos do mesmo mês.

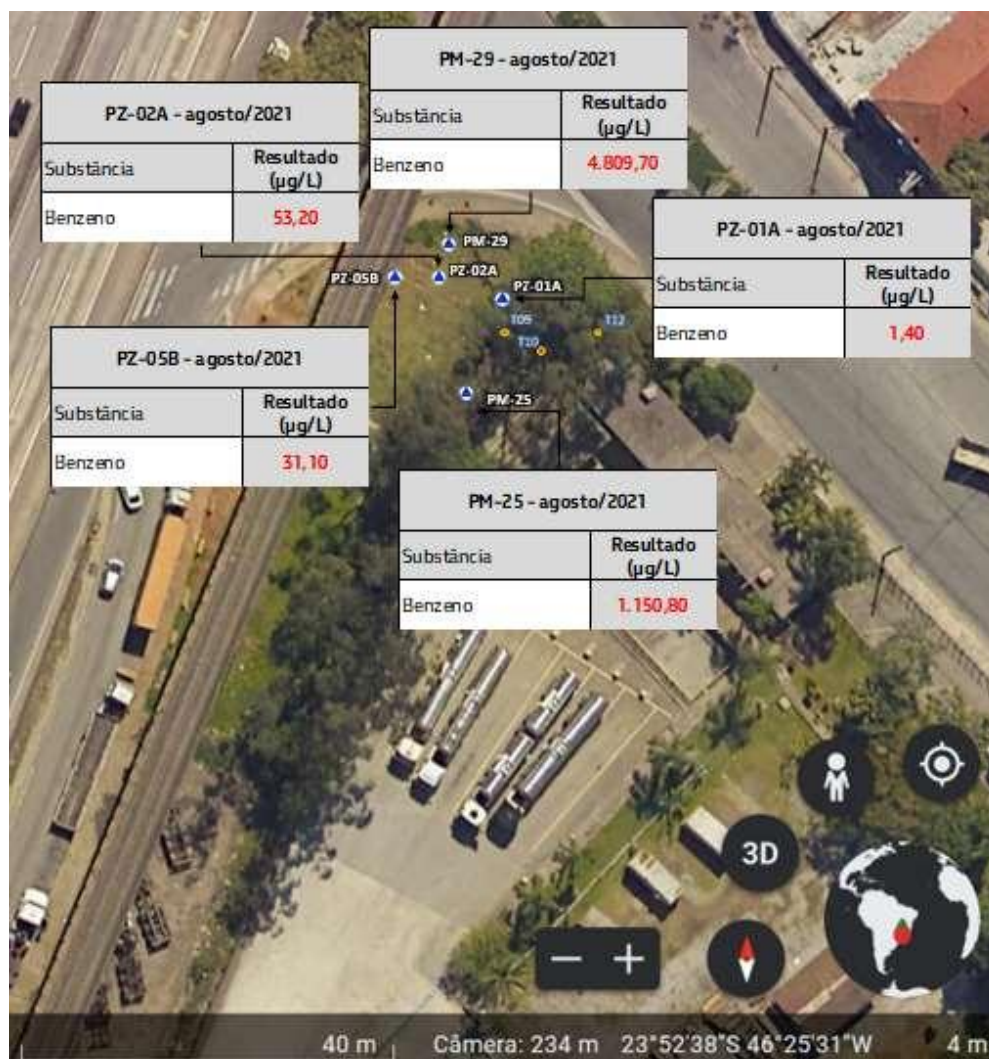


Figura 28. Proximidade dos indivíduos T09, T10 e T12, que apresentaram resposta para o composto benzeno, com as concentrações detectadas em águas subterrâneas obtidas no período da primeira coleta dos troncos em agosto/2021 (APÊNDICE E). Poços de monitoramento (PM) e piezômetros (PZ) indicados pelos triângulos azuis (foto aérea obtida pelo Google Earth, 2022)

Há de ressaltar que os mesmos poços já apresentavam histórico de concentrações de benzeno em água subterrânea acima dos valores orientadores definidos pela CETESB (2021b), conforme já descrito em 4.2.

Não há dados de coletas de águas subterrâneas durante as demais campanhas (após agosto de 2021) devido à destruição dos poços de monitoramento existentes no local.

Em análise espacial e temporal de distribuição das concentrações de benzeno (Figura 29), é observado que o comportamento deste nas árvores acompanha sua distribuição em subsuperfície, variando a direção de concentrações entre coletas. Isso ocorre embora o fluxo de água subterrâneas (e consequentemente dos compostos xenobióticos) se dê preferencialmente no sentido sudoeste.

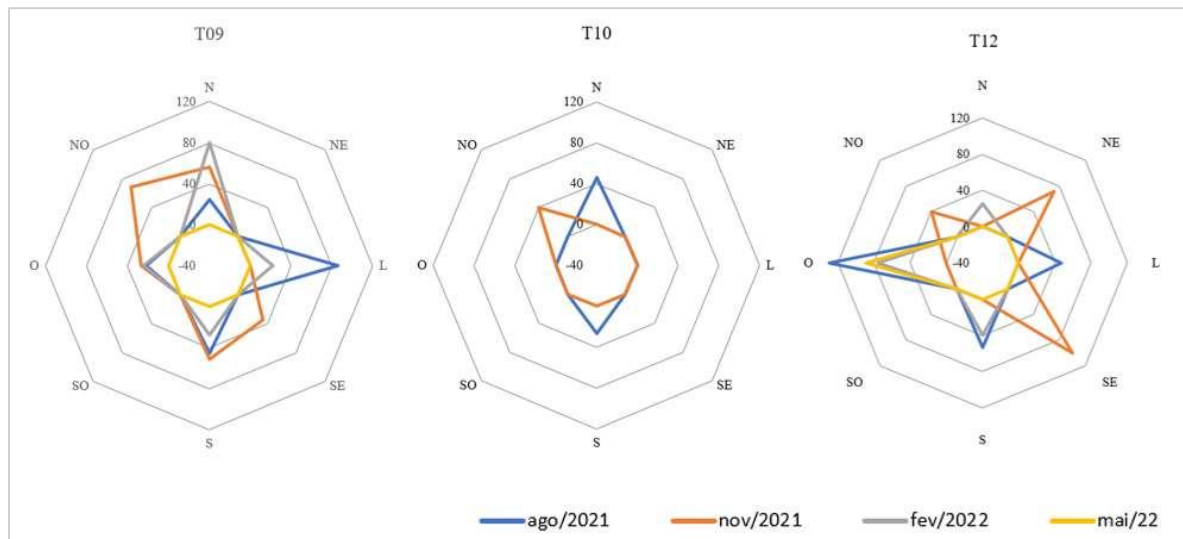


Figura 29. Distribuição temporal e espacial do composto benzeno nas campanhas de monitoramento, considerando as concentrações identificadas e sentido de coleta

A heterogeneidade em relação ao sentido e concentrações em que os resultados foram obtidos pode se dar devido à flutuação do nível de água subterrânea. Isto está principalmente relacionado ao índice de precipitação durante as campanhas, que foram realizadas em período de diferentes intensidades pluviométricas.

Considerando as características fisiológicas das árvores e as concentrações encontradas para cada indivíduo nas direções amostradas, pode-se inferir o local onde a contaminação intercepta o sistema radicular dos indivíduos conforme Figura 30. Para esta interpretação, foram utilizados os dados direcionais obtidos a partir dos troncos, uma vez que não há informações da concentração local em águas subterrâneas nos mesmos períodos.

Estão sendo consideradas apenas as três primeiras campanhas (agosto e novembro/2021 e fevereiro/2022). A campanha de maio/2022 somente apresentou concentração em um indivíduo e para uma única direção, não sendo possível inferir a pluma.

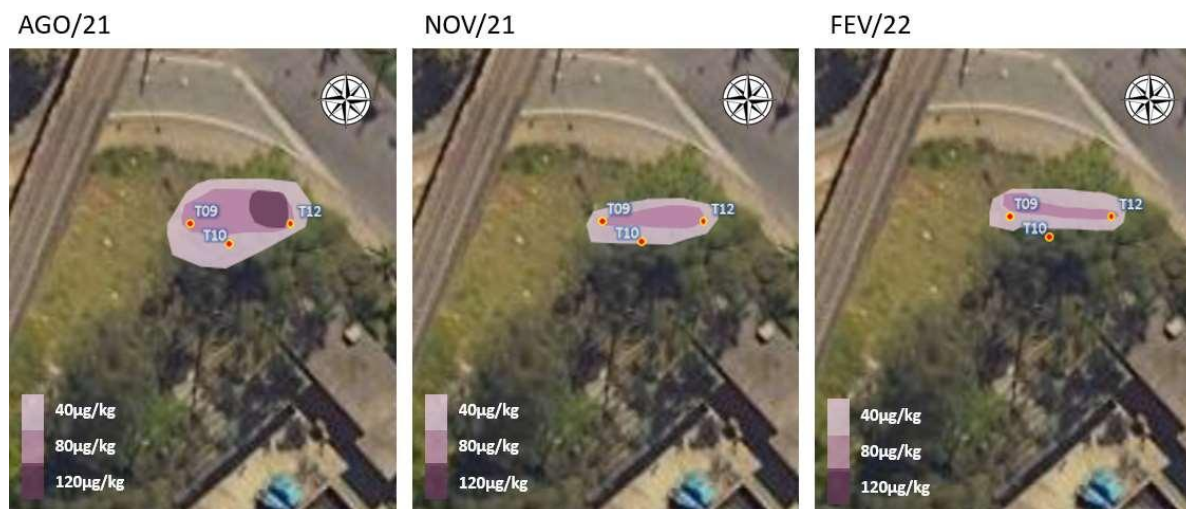


Figura 30. Plumas de contaminação inferidas em cada campanha, a partir das concentrações observadas nos troncos das árvores

A distribuição de contaminantes em altura no indivíduo T09 (segunda campanha) foi analisada conforme Figura 31. Observou-se que não há uma constância no que tange ao incremento ou decréscimo das concentrações de benzeno de acordo com a altura em relação ao solo.

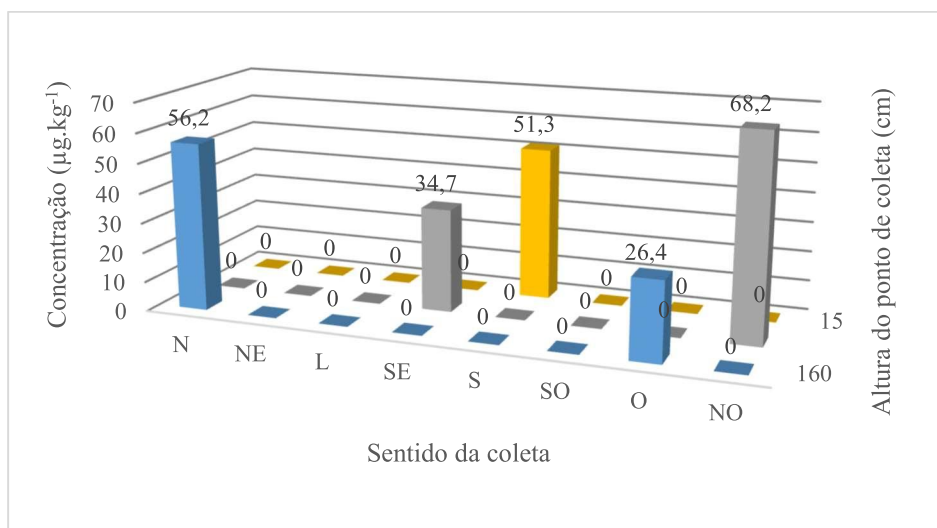


Figura 31. Distribuição do benzeno no T09 relacionados às alturas e direções de coleta, conforme campanha realizada em novembro/2021.

Esses resultados estão coerentes com o estudo em escala laboratorial realizado por BURKEN & SCHNOOR (1998). Neste, concluiu-se que o benzeno é rapidamente captado pelas raízes, transportado para as folhas e transpirado por estas para o compartimento aéreo. Ainda, a massa de benzeno também foi proporcional ao volume de água transpirado. Dessa forma, as

concentrações obtidas refletem o que está sendo captado e transportado dinamicamente na árvore.

Essas variações sazonais de concentração demonstram que o benzeno não tende a se acumular nos troncos nas árvores. Pode-se analisar isto, principalmente levando em consideração as amostras que apresentaram resultados abaixo dos limites de detecção do método. Isso endossa o que foi dito por SOREK *et al* (2008). Em seu trabalho, indicou que as concentrações observadas nos troncos refletiam o que estava atualmente em subsuperfície e não o remanescente de contaminações passadas.

Dessa forma o presente estudo revisa o descrito em BALOUET & CHALOT (2015), de que as árvores acumulam e reservam contaminantes a seu redor. A afirmação não se aplica à área em questão, considerando o contaminante, espécies estudadas e condições ambientais locais.

5.2.1 Condições meteorológicas e hidrogeológicas

Foram analisados os dados de SOMAR (2022) associando a precipitação dos 15 dias anteriores as coletas e temperaturas médias no período. De acordo com os dados, a primeira campanha (Figura 32) apresentou o menor índice de precipitação acumulada ficando na ordem de 1,3mm. A segunda campanha (Figura 33) e terceira campanha (Figura 34), apresentaram os maiores valores de precipitação acumulada, 56,2 mm e 112,1 mm, respectivamente. Na quarta e última campanha, foi observada a redução da precipitação acumulada (Figura 35). Durante todas as campanhas a temperatura média variou entre 22,96 °C e 26,2 °C.

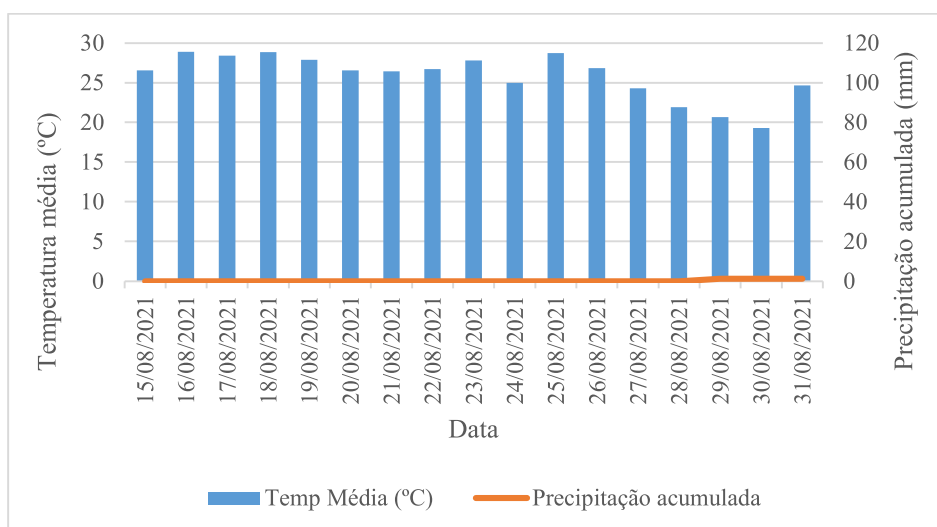


Figura 32. Dados meteorológicos obtidos na primeira campanha, de agosto/2021. Fonte: SOMAR, 2022.

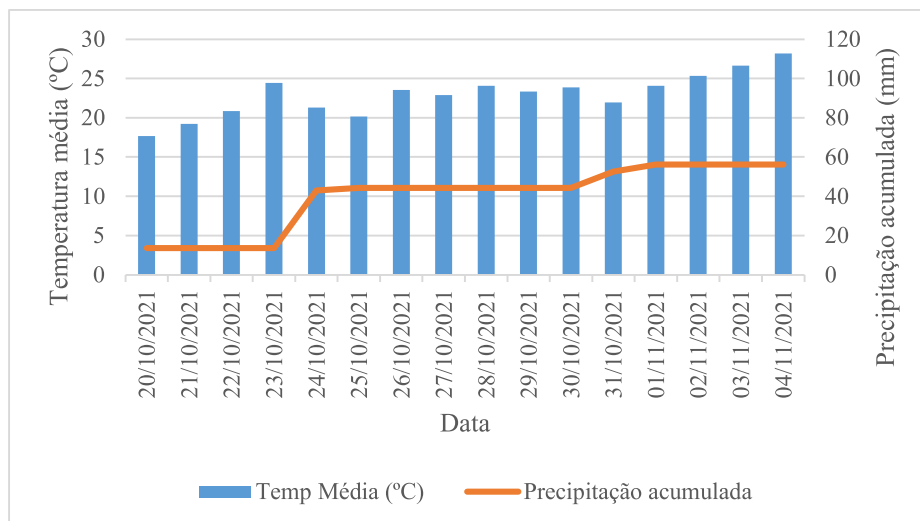


Figura 33. Dados meteorológicos obtidos na segunda campanha, de novembro/2022. Fonte: SOMAR, 2022

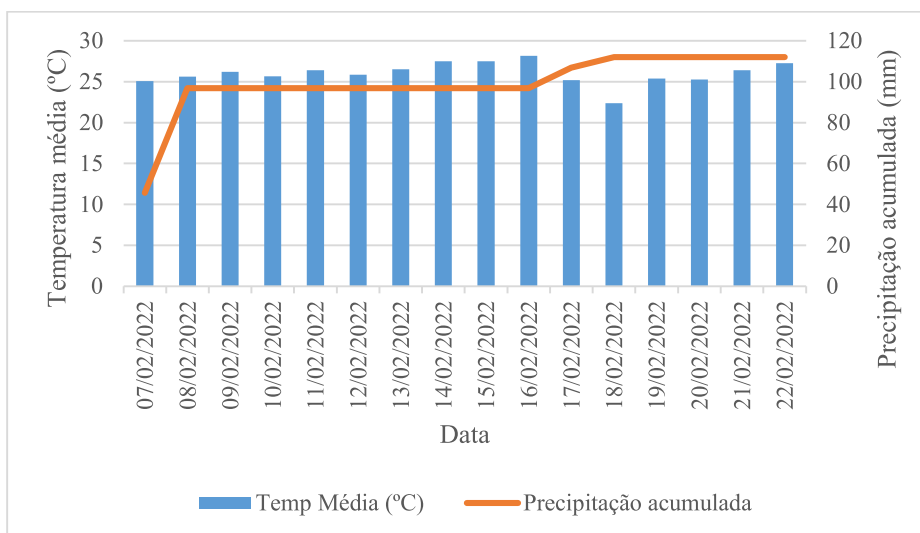


Figura 34. Dados meteorológicos obtidos na terceira campanha, de fevereiro/2022. Fonte: SOMAR, 2022.

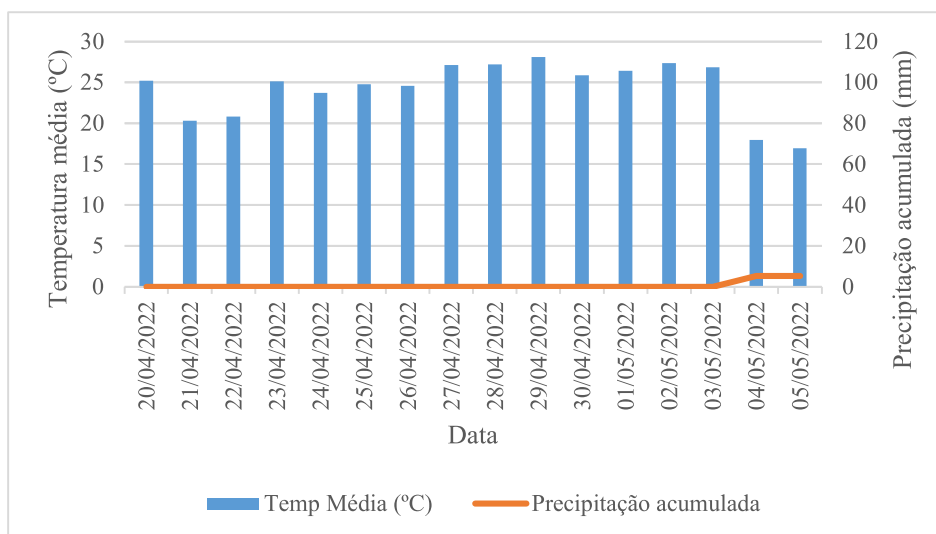


Figura 35. Dados meteorológicos obtidos na quarta campanha, de maio/2022. Fonte: SOMAR, 2022

Comparando a precipitação acumulada e as maiores concentrações observadas durante as campanhas para o composto benzeno, desprezando o sentido de coleta, é observado o decaimento entre a primeira e terceira campanhas em todos os indivíduos (Figura 36).

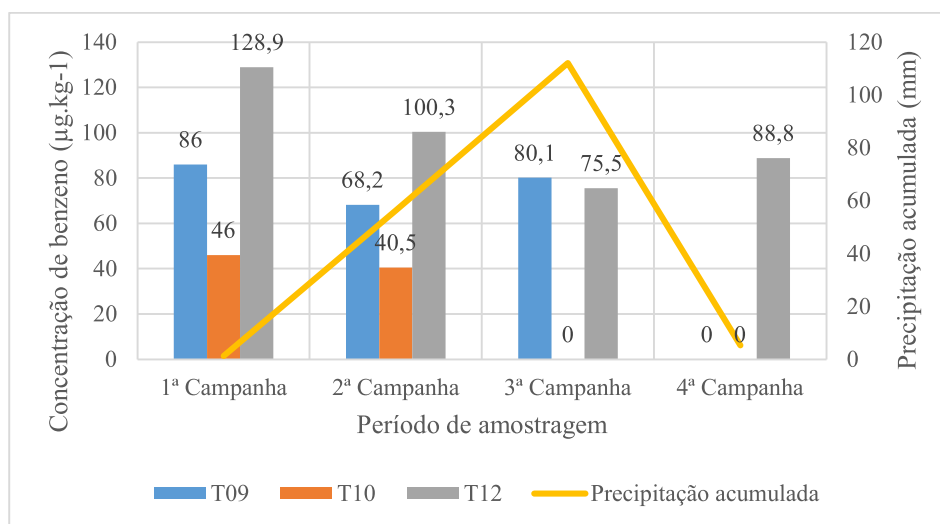


Figura 36. Análise das concentrações máximas de cada indivíduo nas quatro campanhas versus a precipitação acumulada no período de 15 dias que antecederam cada coleta.

Foi possível notar que as maiores concentrações para cada indivíduo foram obtidas durante a campanha de agosto de 2021, justamente o período de menor intensidade pluviométrica.

Não foi possível obter análise semelhante para a quarta campanha, uma vez que, apenas foi identificada presença de benzeno em um dos indivíduos e na orientação O. Entende-se que os resultados foram prejudicados devido às intervenções antrópicas ocorridas no local, que alteraram gradativamente a paisagem (Figura 37). Esse fator será descrito no item 5.4.

Esse dado é pontual, porém, mostra a tendência do aumento da concentração, considerando que o resultado se mostrou ligeiramente superior ao da campanha anterior para o indivíduo T12. Importante destacar que o período da quarta campanha foi o segundo com menor intensidade pluviométrica dentre as quatro realizadas.

É conveniente lembrar que a taxa de captação (tanto de água quanto de solutos) é influenciado pela transpiração da árvore. Conforme descrito por OTOSSEN (2018), a transpiração é diretamente proporcional às condições ambientais, tais como a temperatura, horas de sol. Também é correlacionada negativamente com a umidade relativa do ar. Ainda, um fator importante que influencia as concentrações em árvores é a precipitação, de modo que

a absorção de água limpa oriunda desta irá diluir as concentrações de contaminantes nas árvores.



Figura 37. Evolução da paisagem no local estudado devido às ações antrópicas ocorridas durante as 4 campanhas (fotos da autora).

Com relação à umidade relativa do ar da região, os dados observacionais não mostram variação expressiva entre as campanhas (Tabela 8). Isto indica que, para o cenário do presente estudo, este não é fator predominante para entendimento do método. Embora não haja uma variação expressiva, as campanhas de fevereiro e maio de 2022 foram as que apresentaram os menores percentuais de umidade média.

Tabela 8. Dados observacionais de umidade relativa do ar nos 15 dias anteriores às coletas (CETESB, 2022b)

CAMPANHA	UMIDADE MÁXIMA (%)	UMIDADE MÉDIA (%)	UMIDADE MÍNIMA (%)
1ª – agosto/2021	94	63	22
2ª – novembro/2021	89	71	48
3ª – fevereiro/2022	98	58	41
4ª – maio/2022	93	58	31

Outro contribuinte, conforme já descrito por TERAMOTO & CHANG (2017), pode relacionar-se ao fenômeno do traqueamento de contaminantes. Em períodos chuvosos, onde o nível do aquífero encontra-se elevado, parte dos contaminantes é retida pela força capilar na

zona saturada. Em contraste, quando o nível de água cai (nos períodos de menor intensidade pluviométrica), o contaminante é liberado, ganhando maior mobilidade. Assim sendo, infere-se que o contaminante se encontra mais disponível em períodos de seca em relação aos chuvosos, com maior disponibilidade para captação pelas plantas.

Cabe destacar que as árvores que apresentaram concentração de benzeno encontram-se inseridas em local provido de impermeabilização superficial do solo (Figura 38).



Figura 38. Impermeabilização da área identificada na segunda campanha, destacada pela seta amarela, em novembro/2021 (foto da autora)

Isto pode contribuir para que haja a absorção preferencial da água subterrânea contaminada em lugar da captação do volume de recarga precipitado diretamente no solo. Os demais indivíduos coletados encontravam-se fora da área impermeabilizada, ou em local que tenha havido sua remoção anteriormente ao presente estudo. Sendo assim, a tendência de demanda hídrica destes pode ser majoritariamente suprida pelas taxas anuais de precipitação do local. Duas possibilidades para esse caso são que ou as raízes estão em menor contato com as porções contaminadas, ou demonstrando maior diluição desta.

Isso se corrobora pelo fato de que a maior parte do sistema radicular das árvores (cerca de 80 %), encontra-se em uma profundidade de até 50cm do solo (Figura 39), conforme descrito por GRANT *et. al.* (2012) e demais autores apresentados no item 5.3.1.

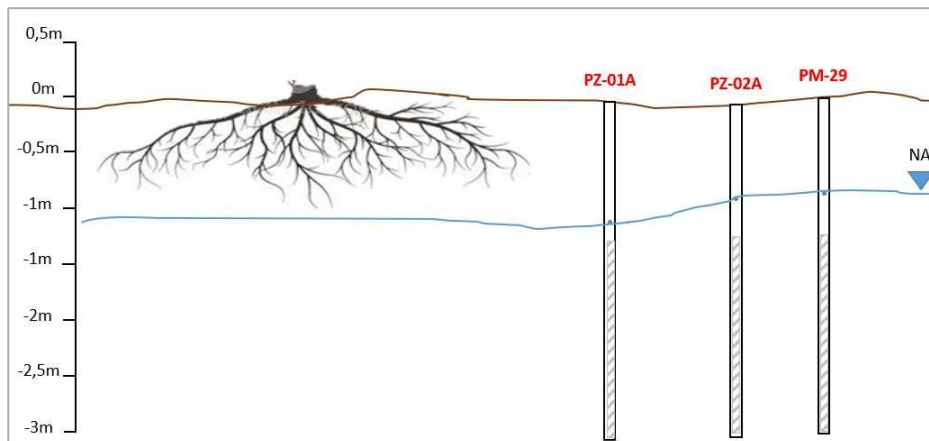


Figura 39. Perfil conceitual da abrangência do sistema radicular de vegetais superiores (conforme GRANT *et. al.*, 2012 e demais autores descritos no item 5.3.1), em comparação aos dados de medição de nível de água em junho/2021, obtidos a partir de ESSENCIS, 2021. A cota original do terreno considerada como 0m para efeito de representação gráfica.

Desse modo, os resultados endossam o que foi concluído por FONKWE & TRAPP (2016). Em seu estudo, concluem que um aquífero raso e não confinado e solos permeáveis são características de campo importantes para o sucesso da metodologia de *phytoscreening* para hidrocarbonetos de petróleo, como BTEX.

5.2.2 Absorção de vapores do solo

Outra via de exposição a se considerar para análise dos resultados é a absorção de contaminantes a partir da fase de vapor no solo. Conforme WILSON (2017), estudos anteriores concluíram que muitos contaminantes comuns (incluindo o benzeno) são absorvidos pelas árvores a partir das fases aquosas e vapores, translocados pelo xilema e liberados para a atmosfera.

As concentrações de vapores no solo frequentemente são resultado das concentrações dos mesmos contaminantes em águas subterrâneas. Apesar disto, podem surgir diferenças devido à atenuação natural deste no solo. (WILSON, 2017).

Assim sendo, as concentrações identificadas nos troncos podem também refletir, em parte, o volume já particionado para a fase de vapor no solo, não apenas a fase dissolvida em água subterrânea.

Isso é reforçado também pela presença da camada de concreto que impermeabiliza a área na região do T09, T10, T11, T12 e T13. Essa camada impede ou retarda a volatilização do

composto para a atmosfera a partir dos poros do solo. O que ela cria é uma barreira que pode reter ou acumular a fase vapor particionada naquela região, criando condições para serem absorvidas pelas raízes na zona não saturada.

5.3 Características biológicas relacionadas às espécies

Em relação às espécies que apresentaram resposta para os compostos xenobióticos durante o estudo, 67 % foram *Eucaliptus* sp. (T09, T10, T12 e T15), 17 % *Persea americana* (T16) e 17 % *Cecropia glaziovii* (T17).

Quanto a cada analito identificado, 100 % dos indivíduos que apresentaram resposta para o benzeno foram *Eucaliptus* sp. Para etilbenzeno, cada indivíduo representou 33 % do total de resposta para o composto (*Eucaliptus* sp., *Persea americana* e *Cecropia glaziovii*). Nenhum indivíduo apresentou concentrações para mais de um composto simultaneamente.

As respostas observadas para os compostos xenobióticos relacionadas aos indivíduos podem ser mais bem exploradas de acordo com características biológicas das espécies a serem apresentadas neste item.

Devido à área estar inserida em uma região de mata atlântica, os indivíduos estão sob influência do regime hídrico e outras variáveis deste bioma (precipitação, umidade relativa do ar, tempo de exposição ao sol), conforme as condições descritas anteriormente.

5.3.1 Estrutura e abrangência das raízes

Algumas características relacionadas à configuração e abrangência das raízes das espécies amostradas, podem auxiliar na análise dos resultados obtidos durante o estudo. De maneira geral, os fatores abióticos que influenciam a fisiologia das raízes podem ser classificados em químicos e físicos/físico-hídricos. Os fatores químicos podem ser representados pelo pH, concentração de elementos tóxicos e nutrientes. Os físicos/físico-hídricos são oxigenação, temperatura, umidade, textura e densidade/porosidade (ZONTA *et. al*, 2018).

Primeiramente, apesar das diferentes características específicas, é consenso entre autores que a abrangência da zona de captação das raízes de árvores superiores acaba por se conformar de acordo com a constituição do meio físico a qual se encontram. Por exemplo, o sistema radicular das espécies de eucalipto, como tabulado por STONE & KALISZ (1991),

podem atingir profundidades que variam de 1,5 até 60,0 m e raio de até 20 m. Porém, em estudo realizado por GRANT *et. al.* (2012) em solos subtropicais, mostrou que cerca de 80 % das raízes de espécies de eucalipto estão concentradas nas camadas até 25 cm de solo, decaindo com o aumento na profundidade. Fundamentalmente, de acordo com LUIZ *et. al.* (2016), a estrutura das raízes dos eucaliptos acaba sendo configurada pela disponibilidade hídrica do meio em que se encontra. Ou seja, desenvolvem-se radialmente na presença de água na zona superficial do solo, e na sua ausência, em profundidade na zona não saturada.

As raízes mais finas (que representam 98 % do sistema radicular), de acordo com GRANT *et. al.* (2012), se concentram nas camadas superficiais do solo. As raízes finas são responsáveis pela absorção de água e nutrientes e conseguem suprir as necessidades hídricas das plantas, uma vez que são frequentemente recarregadas pela precipitação.

Quando o conteúdo de água dessa camada superficial diminui, ocorre redução proporcional do uso da água do solo, caracterizada pela redução da transpiração das árvores (PREVEDELLO, 2012).

Para os indivíduos nativos, como *Ceiba speciosa* (T13) e *Cecropia glaziovii* (T17), sabe-se que a espécie dos estágios sucessionais iniciais possuem maior capacidade de absorção de nutrientes relativamente àquelas dos estágios subsequentes (FURTINI NETO *et al.*, 1999). Em seu estudo, GONÇALVES *et al.* (1992) encontraram maior absorção de nutrientes nas espécies pioneiras, seguidas pelas secundárias e clímax. Segundo os autores, o principal motivo se dá pela maior expansão do sistema radicular das pioneiras em relação aos demais estágios sucessionais. Isto confere a capacidade de exploração de um volume maior de solo. Além disso, podem apresentar maior quantidade de raízes finas, mais ramificadas e de menor espessura do que as clímax. Paralelamente, pode-se estabelecer análise semelhante para compostos xenobióticos presentes no solo e na água subterrânea.

Dentre os exemplares que apresentaram concentrações de etilbenzeno na primeira campanha, o indivíduo que resultou na maior concentração e em mais de uma direção foi o T16, um abacateiro (*Persea americana*).

De acordo com CANALES (2020), sabe-se que o abacate é uma planta dicotiledônea, ou seja, tem um sistema radicular pivotante ou axial. Contudo, devido as repicagens que a muda sofre acaba danificando a raiz principal e favorecendo o crescimento das raízes secundárias. Desse modo, em vez de seguir o que acontece com os pés francos e atingir profundidades de 5 a 6 m, as suas raízes ficam 80 % a 1 m de profundidade.

Embora não haja evidência do manejo do exemplar no período em que se encontrou implantado, observou-se durante sua supressão que o sistema radicular apresentava maior distribuição horizontal em vez de em profundidade, corroborando com o descrito acima.

5.3.2 Captação e translocação de água e solutos dos indivíduos estudados

É importante lembrar, conforme registrado por ZONTA *et. al.* (2018), que a absorção pelas plantas de água do solo depende de sua disponibilidade hídrica. No solo, a água está presente como gravitacional, higroscópica ou capilar. Ambas as formas gravitacional ou higroscópica são pouco ou não utilizadas pela planta. A água na forma gravitacional é drenada de maneira rápida através dos macroporos. A higroscópica constitui uma fração que está quimicamente ligada às partículas do solo com grande tensão de retenção no mesmo (indisponível para a planta). Por sua vez, a água capilar é a fração retida nos microporos, sendo de extrema importância como fonte direta para a planta. Isto está intimamente relacionado com a abrangência do sistema radicular já descrito no item 5.3.1. Ou seja, a disponibilidade hídrica está presente nos microporos das camadas superiores do solo, local onde se encontra maior concentração das raízes das árvores.

Outro fato a se considerar refere-se às taxas de transpiração dos indivíduos. Estudo de bancada realizado por BARCELOS *et. al.* (2016), identificou que indivíduos de *Pinus* e *Eucalyptus* tendem a aumentar as taxas de remoção de contaminantes do solo. Este fato está principalmente ligado à transpiração das árvores, sugerindo que árvores com maiores taxas de transpiração são mais suscetíveis à remoção de compostos orgânicos voláteis via fitovolatilização.

Especificamente para *Eucalyptus* sp, de acordo com EMBRAPA (2021), os dados referentes a taxas de transpiração diária para diferentes espécies em diversas regiões do mundo mostram variações estacionais desde 0,2 a 7,7 mm/dia. Esse dado corresponde a plantios com área de 6 m²/planta, valores diários oscilando entre 1,2 e 46,2 l de água/árvore.

A avaliação do volume e taxas de captação das espécies é baseado na literatura existente sobre o tema e os dados de precipitação e disponibilidade hídrica. Mais do que características específicas, é influenciado principalmente pelo meio.

Os resultados de anomalias de água subterrânea, refletem concentrações em profundidades de 1,30 m até 3,70 m da superfície para o aquífero raso (poços PM-25 e PM-29) 5,73 m até 6,78 m para intermediários (PZ-05B) e de 8,30 m até 9,90 m nas camadas mais

profundas (PZ-02C). Isto considera o perfil construtivo dos poços de monitoramento em relação à profundidade e abrangência da seção filtrante (Figura 40). A seção filtrante de um poço consiste em uma estrutura ranhurada, perfurada ou espiralada, com abertura normalmente simétrica, para permitir o aproveitamento da água do aquífero (ABNT, 2017). Ou seja, é a estrutura pela qual a água subterrânea adentra no poço, no horizonte em que esteja instalada.

Assim, pode-se concluir que as raízes não estão em contato direto com os pontos de maior concentração medidos nos poços de monitoramento, mas sim em porções do aquífero onde possa existir maior diluição do contaminante.

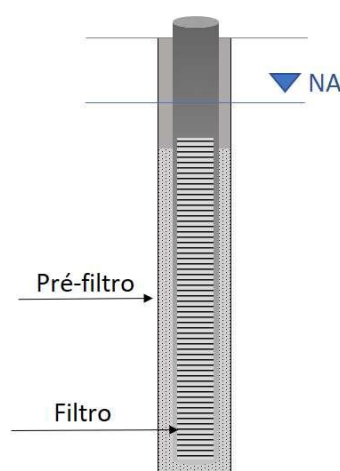


Figura 40. Perfil construtivo esquemático de um poço de monitoramento

Isso explica a ausência de ligação direta entre as concentrações identificadas no xilema e as medidas em águas subterrâneas. A análise foi feita especificamente com os resultados da primeira campanha, realizada simultaneamente à coleta de águas subterrâneas.

Enquanto a maior concentração no xilema foi identificada no indivíduo T12 com 128,9 $\mu\text{g/kg}$, a maior concentração em água subterrânea foi 4.809,70 $\mu\text{g/l}$ (cerca de 37 vezes superior à matriz de tronco). Essa concentração foi identificada no PM-29, localizado a 14 m de distância do indivíduo e reflete concentrações de um horizonte de 1,30 a 3,70 m de profundidade.

Outras coletas de águas subterrâneas não puderam ser realizadas durante este estudo devido à perda dos poços de monitoramento pelas ações de escavação na área, descritas no item 5.4.

Cabe destacar que a maioria das aplicações anteriores da metodologia de *phytoscreening* foi conduzida em ambientes úmidos e de climas temperados. As profundidades do nível de água

subterrânea nos locais de aplicação foram geralmente em cerca de 6-7 m, conforme descrito por DUNCAN *et al.* (2017).

5.3.3 Com relação aos estudos passados de *phytoscreening* relacionados aos hidrocarbonetos de petróleo (especialmente compostos de BTEX), FONKWE & TRAPP (2016), os resultados foram sumarizados conforme Tabela 9.

Tabela 9. Sumário dos resultados de *phytoscreening* envolvendo compostos de BTEX (FONKWE&TRAPP, 2016)

Referência	Clima regional	Profundidade do NA (m)	Espécies arbóreas	Análise realizada com sucesso?
LANDMEYER <i>et al</i> , 2000	Subtropical úmido	0,6–3,9	Carvalho	Sim
TRAPP <i>et al</i> , 2005	Continental, verões quentes e secos	8	Coníferas (Pinho-alemão e Pinheiro), Bétula	Não
SOREK <i>et al</i> , 2008	Mediterrâneo	8	Jacarandá, Eucalipto	Sim (em baixas concentrações)
HOLM, 2011	Atlântico a continental	1,3–7 e >9	Bétula, Salgueiro, Poplar, Falsa-acácia, Bordo, Tília	Não (devido à contaminação cruzada)
REIN & TRAPP, 2009	Continental úmido com verão ameno	8–9,4	Bordo, Poplar, Carvalho	Errática (detectado em apenas 1-2 árvores)
ALGREEN, 2015	Continental úmido com verão ameno	4	Poplar	Não (sem correlação com a água subterrânea)
ALGREEN, 2015	Continental úmido com verão ameno	5	Salgueiro, Poplar	Não (sem correlação com a água subterrânea)
ALGREEN <i>et al.</i> , 2015	Continental, verões quentes e secos	1,5–2,2	Salgueiro, Poplar	Sim
FONKWE & TRAPP, 2016	Subártico com verão fresco	0–2,5	Abeto-preto, Pando, Bétula-branca	Sim

A partir deste sumário, é possível observar que a maioria dos resultados positivos para *phytoscreening* envolvendo áreas com hidrocarbonetos de petróleo (BTEX) se deram em ambientes com níveis de água relativamente rasos de até 4m. Isso corrobora os resultados do presente estudo, que possui níveis d'água rasos.

Maior aprofundamento em relação às espécies, porém, deve ser considerado, uma vez que há uma grande diversidade neste histórico, incluindo o presente estudo. São variáveis que podem influenciar na aplicabilidade do método.

5.3.4 Rizodegradação de compostos xenobióticos

Os compostos de BTEX são de rápida biodegradação sob condições aeróbicas, na zona não saturada do solo. Entretanto, a degradação anaeróbica do BTEX também pode ocorrer, e de maneira mais rápida sob certas condições (por exemplo, condições ferro-redutoras). A fase livre destes compostos não será de fácil biodegradação, o que pode ser devido sua inabilidade de criar e manter condições favoráveis para a microbiota, como por exemplo, a falta de oxigênio (ALGREEN, 2015; U.S. EPA, 1995).

Este último fator pode dar indícios dos motivos pelos quais ainda persistem as concentrações de benzeno nas águas subterrâneas. Com as concentrações em níveis altos há o provável decaimento no potencial de biodegradação do composto.

De acordo com BURKEN & SCHNOOR (1998), a transformação do contaminante original, também varia nos sistemas planta-solo. Se essas transformações foram mediadas microbiologicamente antes da captação ou ocorrem dentro da planta, porém, não foi estabelecido em seu estudo. Estudos anteriores mostraram que há variabilidade no transporte de contaminantes orgânicos em plantas superiores, no que tange às propriedades específicas dos compostos e as características específicas da planta.

Além disto, algumas plantas que degradam contaminantes orgânicos podem apresentar enzimas específicas, como, por exemplo lacases para degradação de antraceno, benzeno, pireno (COSTA, 2019; SINGH & JAIN, 2003). Várias outras como as tirosinases, peroxidases de manganês, citocromo P 450, peroxidases, monoxigenases, quinonas redutases, e várias transferases têm um imenso potencial para degradar uma variedade de compostos aromáticos (COSTA, 2019; TRIPATHI *et al.*, 2017). Isto pode representar um fator que influencia a aplicabilidade e interpretação do método, a depender das espécies estudadas.

5.3.5 Considerações sobre *Ceiba speciosa*

Um fato que merece destaque no estudo foi a ausência de concentrações acima dos limites de quantificação do método no indivíduo T13 (*Ceiba speciosa*), embora se encontre implantado próximo aos indivíduos T09, T10 e T12. Existem alguns fatores que podem contribuir com esta aparente ausência de concentrações.

SOREK *et. al.* (2008) indicou como possíveis causas para a falta de resposta nas amostras de troncos: (1) as baixas taxas de transpiração, (2) a falta de exposição do sol, (3) a saúde da árvore, (4) a quebra do contaminante na árvore ou na sua rizosfera.

Com relação às taxas de transpiração da espécie, devido ao alto potencial de condutividade com baixa segurança hidráulicas, indivíduos desta espécie adotam estratégias que podem ser encontradas nas folhas. Sabe-se que a presença de tricomas em algumas espécies do gênero, auxilia na redução da taxa de transpiração nas épocas mais secas do ano. Isso se dá em função do aumento da camada limítrofe e ainda reduz a absorção de luz reduzindo a temperatura e, consequentemente, o déficit de pressão do vapor (ROMEIRO, 2013).

A falta de exposição ao sol é uma causa que pode ser desprezada para o presente estudo. Todos os indivíduos se encontram implantados na mesma área e estão sujeitas às mesmas condições ambientais. Sendo assim, estima-se que este não é um fator que tenha influenciado na ausência de concentração nos indivíduos.

Quanto à saúde das árvores (item 3), convém notar que não foram identificados indícios físicos de danos. Durante o desenvolvimento da pesquisa, inclusive, foram observados períodos de floração e frutificação. Estudos posteriores podem ser conduzidos para dirimir estas dúvidas.

Com relação ao item 4, estudos de fitoremediação de produtos de petróleo confirmam que há uma quebra relativamente rápida de hidrocarbonetos, incluindo BTEX, nas zonas radiculares das árvores e perfil de solo sob condições aeróbicas naturais, conforme relatado por FONKWE & TRAPP (2016).

Ainda, cabe destacar que este é um indivíduo que se encontra fora do volume impermeabilizado já citado. Isso faz com que haja maior probabilidade de que as águas precipitadas supram a demanda hídrica deste, considerando a distribuição radial do sistema radicular nas camadas superficiais do solo.

Com isso, pode-se inferir que os fatores que influenciaram na ausência de concentrações de benzeno no indivíduo T13 são as taxas de transpiração deste, diminuindo a captação do volume contaminado e a possível quebra do composto na zona radicular. Ainda, a predominância no consumo de água limpa precipitada pode diluir a água subterrânea contaminada captada pela planta.

5.3.6 Incorporação da ferramenta ao GAC

Conforme já mencionado, os resultados apresentados demonstram o potencial uso da ferramenta nas etapas iniciais do GAC, como uma pré-varredura de áreas sob gerenciamento. Durante essas etapas iniciais, os resultados de *phytoscreening* podem auxiliar indicando o fluxo de plumas de contaminantes a partir da face do tronco coletado, uma vez que refletem preferencialmente o que é captado pela porção da raiz de mesma direção.

Isso se corrobora pelo fato de terem sido identificadas concentrações nas árvores (T15, T16 e T17) de compostos não mapeados nos monitoramentos periódicos, tendo possível origem em local lindeiro à área sob estudo.

O potencial do método também é reforçado pela agilidade e tempo empregado durante as coletas, o que o torna mais vantajoso economicamente. Assim, é possível que em um curto espaço de tempo sejam coletadas muitas alíquotas, diminuindo as incertezas da área.

Ainda, a ferramenta também pode ser empregada em etapas posteriores do GAC. Durante as investigações geoambientais, o *phytoscreening* pode direcionar os locais mais assertivos para sondagens e instalação de poços de monitoramento, otimizando o esforço empregado nas técnicas tradicionais do GAC.

Para a etapa de monitoramento, o emprego de amostragens periódicas nos troncos das árvores pode apoiar a avaliação do *status* das áreas. O aumento ou decaimento de concentrações nessa matriz pode prover informações importantes sobre a evolução do contaminante nos locais de estudo. Essa avaliação pode auxiliar na análise do desempenho de técnicas de remediação empregadas.

A ferramenta também pode orientar o uso de técnicas mais ecológicas de reabilitação de áreas, como a fitoremediação. Os resultados de *phytoscreening* direcionam para entender o comportamento do contaminante na vegetação, considerando as influências ambientais as quais estejam sujeitas em determinada área, e o emprego desta na remoção de compostos do solo.

Para o emprego da metodologia, porém, é fator primordial e indiscutível a existência de árvores implantadas (e bem adaptadas) nas áreas a que se pretende gerenciar. Desse modo, irá se limitar a locais onde existam árvores em plenas condições fisiológicas e de médio-grande porte. Do contrário, não há possibilidade do emprego desta por não haver matriz disponível para amostragem.

Também cabe destacar que essa potencialidade do uso da metodologia no GAC é intimamente relacionada com as condições físicas do meio a que se pretende implementá-la e

características do contaminante. São condições físicas favoráveis para sua implementação, um solo permeável, nível de água subterrânea raso e a existência de períodos de menor intensidade pluviométrica. Outro fator importante é a profundidade da contaminação, sendo a aplicabilidade do método ideal em locais onde ela esteja em horizontes mais rasos do solo.

Quanto às características químicas do contaminante, a probabilidade de sucesso na resposta é positivamente relacionada a compostos com maior solubilidade e $\log K_{ow}$ entre 1 e 4. Compostos com características químicas diferentes destas podem não estar disponíveis para captação pela planta.

5.4 Interferências durante o processo de coleta

Após a primeira campanha de coleta, ocorrida em 30 e 31 de agosto de 2021, os indivíduos denominados T01 a T08, incluindo os T14, T15, T16 e T17 foram suprimidos da área. A supressão se deu pelas obras de duplicação da via férrea existente no local, impossibilitando sua coleta nas campanhas seguintes (Figura 41).

Deve-se considerar que entre os indivíduos suprimidos estavam aqueles que apresentaram concentrações de etilbenzeno (T15, T16 e T17). Isto fez com que não fosse possível o aprofundamento no estudo destes exemplares e sua resposta biológica às concentrações de compostos.



Figura 41. Status da área durante a supressão da vegetação, observada na segunda campanha de coleta em novembro/2021 (fotos da autora)

Apesar do evento não desejável, a supressão dos exemplares permitiu que se observasse *in loco* a distribuição do sistema radicular dos indivíduos no local estudado (Figura 42). Constatou-se que a distribuição das raízes em diversos indivíduos suprimidos demonstrou uma abrangência mais horizontal do que em profundidade. Isto pode ser explicado pela litologia da

área de estudo e a grande disponibilidade de recursos hídricos no local (altas incidências pluviométricas e nível de água subterrâneo raso). Não se sabe, contudo, em relação às condições nutricionais do meio (não foi objeto deste estudo), o que também pode interferir na distribuição do sistema radicular dos exemplares.



Figura 42. Abrangência do sistema radicular observado *in loco* após a supressão dos indivíduos, onde pode-se observar a distribuição horizontal das raízes (fotos da autora)

6 CONCLUSÃO

Foram identificadas concentrações de benzeno e etilbenzeno em 6 indivíduos arbóreos ao longo das 4 campanhas realizadas. Três indivíduos de *Eucalyptus* sp apresentaram concentrações de benzeno com máximas variando de 40,5 µg/kg (T10 na 2ª campanha) a 128,9 µg/kg (T12 na 1ª campanha). Para o etilbenzeno, foi identificada resposta em apenas uma campanha, com concentração máxima para cada indivíduo de 203,1 µg/kg no T15 (*Eucalyptus* sp), 294,8 µg/kg no T16 (*Persea americana*) e 52,2 µg/kg no T17 (*Cecropia glaziovii*).

As maiores concentrações foram obtidas no período de menor intensidade pluviométrica, demonstrando que as condições ambientais e hidrogeológicas do meio estudado podem influenciar na massa de contaminante captado e transportado na planta.

Os resultados foram coerentes com o histórico de contaminação da área (proximidade dos indivíduos às anomalias em solo e água subterrânea identificadas ao longo dos anos).

Nas condições ambientais estudadas (litológicas e climáticas), a metodologia de *phytoscreening* se mostrou eficaz na identificação de concentrações de compostos em espécies vegetais implantadas na área com histórico de contaminação por benzeno. As características químicas dos compostos também são fatores que pode influenciar no sucesso do estudo, uma vez que determinam a interação destes com o vegetal. É o caso das características químicas Log K_{ow} e solubilidade.

Os resultados endossam estudos anteriores, que concluem que o *phytoscreening* é ferramenta eficaz para detectar hidrocarbonetos como BTEX, porém apenas em locais com aquíferos rasos e não confinados e solos permeáveis.

Assim, os dados obtidos se mostraram de grande valia para revisão dos modelos tradicionais do GAC, em locais com aquífero raso e temperaturas amenas. A ferramenta de *phytoscreening* tem o potencial de aplicação principalmente nas etapas de pré varredura de uma nova área ou sua aplicação em locais com possibilidade remota de investigações tradicionais.

Fato é que todos os elementos existentes em uma área contaminada (físicos, químicos e biológicos) contam a história do local a partir de suas perspectivas. E não é diferente para a vegetação. Muito esforço foi empregado ao longo dos anos para o entendimento do comportamento dos contaminantes e sua evolução no meio físico. O presente trabalho visa dar subsídios para que os dados a partir da perspectiva da vegetação existente em áreas contaminadas seja também incorporado ao GAC.

7 PERSPECTIVAS PARA FUTUROS ESTUDOS

Para futuros estudos, poderá ser obtida maior base de dados da composição nutricional do solo e a relação biológica dos compostos xenobióticos com os vegetais superiores, a fim de refinar o modelo de gestão da biota em áreas contaminadas.

Pesquisas também poderão se conduzidas para o entendimento da adaptação de árvores em ambientes contaminados e o papel dos microrganismos presentes no solo em associação a esses vegetais. É de suma importância o aprofundamento de estudos a respeito do comportamento dos contaminantes e os mecanismos de adaptação dos vegetais aos compostos presentes nas áreas contaminadas.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGUIAR, C. 2014. **Arquitetura de Plantas**. Bragança: Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior Agrária.

ALGREEN, M. 2015. **The Feasibility of Tree Coring as a Screening Tool for Selected Contaminants in the Subsurface**. Technical University of Denmark, DTU Environment (*Tese de PhD*)

ALGREEN, M.; KALISZ, M.; STALDER, M.; MARTAC, E.; KRUPANEK, J.; TRAPP, S.; BARTKE, S. 2015. Using pre-screening methods for an effective and reliable site characterization at megasites. **Environ Sci Pollut Res** 2015 (22): 14673–14686.

AMARAL, I. C. C.; CARVALHO, L. V. B.; PIMENTEL, J. N. S.; PEREIRA, A. C.; VIEIRA, J. A.; CASTRO, V. S.; BORGES, R. M.; ALVES, S. R.; NOGUEIRA, S. M.; TABALIPA, M. M.; OTERO, U. B.; OLIVEIRA, K. M. P. G.; CORRÊA, S. M.; FONSECA, A. S. A.; MOREIRA, J. C.; PERES, F.; TEIXEIRA, L. R.; MENEZES, M. A. C.; MATTOS, R. C. O. C.; SARCINELLI, P. N.; LARENTIS, A. L. 2016. Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**. 42 (supl 1).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2017. **ABNT NBR 12212**. Rio de Janeiro.

BALOUET, C.; CHALOT, M. 2015. **Pollution investigation by trees (PIT): Methodological guide**.

BENISRAEL, M.; WANNER, P.; FERNANDES, J.; BURKEN, J. G.; ARAVENA, R.; PARKER, B. L.; HAAK, E. A.; TSAO, D. T.; DUNFIELD, K. E. 2020. Quantification of toluene phytoextraction rates and microbial biodegradation functional profiles at a fractured bedrock phytoremediation site. **Science of the Total Environment**, 707 (2020): 135890.

BINDA, G.; DI IORIO, A.; MONTICELLI, D. 2021. The what, how, why, and when of dendrochemistry: (paleo) environmental information from the chemical analysis of tree rings. **Science of the Total Environment**, 758 (2021): 143672.

BRASIL. 2006. **Lei nº 11.428, de 22 de dezembro de 2006**. Brasília: Diário Oficial da União.

_____. 2006. **Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004**: Diário Oficial da União, 266-270 p. ISBN 59. Seção I.

BUET, A.; GALATRO, A.; RAMOS-ARTUSO, F.; SIMONTACCHI, M. 2019. Nitric oxide and plant mineral nutrition: current knowledge. **Journal of Experimental Botany**, 70, n. 17: 4461-4476.

BURKEN, J. G.; SCHNOOR, J. L. Predictive Relationships for Uptake of Organic Contaminants by Hybrid Poplar Trees. **Environ. Sci. Technol**, n. 32: 3379-3385, 1998.

BURKEN, J. G.; VROBLESKY, D. A.; BALOUET, J. C. Phytoforensics, Dendrochemistry, and Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present. **Environ. Sci. Technol**, n. 45: 6218–6226, 2011.

CANALES, H. P. R. **Ação dos reguladores de crescimento na abscisão, produção e matéria seca da variedade "Hass" de Abacate (*Persea americana* Mill.) e viabilidade econômica do cultivo no estado de Minas Gerais**. 2020. (Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília, 78 p. + 8 figs. + XII tabs. (Dissertação de Mestrado).

CANTONATI, M.; STEVENS, L. E.; SEGADELLI, S.; SPRINGER, A. E.; GOLDSCHIEDER, N.; CELICO, F.; FILIPPINI, M.; OGATA, K.; GARGINI, A. 2020. Ecohydrogeology: The interdisciplinary convergence needed to improve the study and stewardship of springs and other groundwater-dependent habitats, biota, and ecosystems. **Ecological Indicators**, 110 (2020): 105803.

CARNEIRO, C. D. R. 2018. Os “Fundamentos Geológicos do Relevo Paulista” nos dias atuais. **Revista do Instituto Geológico**, 39 (3): 1-8.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2011. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. (326 p).

_____. 2015. **Biomonitoramento da vegetação na região de Cubatão: fluoreto, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel**. 2015. (98 p).

_____. 2017. **Decisão de Diretoria nº 38/2017/C, de 07 de fevereiro de 2017**, São Paulo, v. Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), n. edição nº 127 (28) do dia 10/02/2017, 2017. ISSN Páginas: 47 a 52.

_____. 2018. **CETESB 50 anos de histórias e estórias**. São Paulo (200 p).

_____. 2021a. **Decisão de Diretoria nº 125/2021/E, de 03 de dezembro de 2021**, São Paulo, v. Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), n. edição nº 131 (240): 60.

_____. 2021b. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>, 2021. Acesso em: 09 julho 2021.

_____. 2021c. Relação de Áreas Contaminadas. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 28 março 2021.

_____. 2022a. Ficha e Informação Toxicológica – Etilbenzeno. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Etilbenzeno.pdf>>. Acesso em: 22 abril 2022.

_____. 2022b. QUALAR – Sistema de Informações da Qualidade do Ar. Disponível em: <<https://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/relValoresDiarios.do?method=gerarRelatorio>>. Acesso em: 22 abril 2022.

CIAMPI, P.; ESPOSITO, C.; CASSIANI, G.; DEIDDA, G. P.; RIZZETTO, P.; PAPINI, M. P. 2021. A field-scale remediation of residual light non-aqueous phase liquid (LNAPL): chemical enhancers for pump and treat. **Environmental Science and Pollution Research**.

CID, L. P. B.; TEIXEIRA, J. B. 2017. **Documentos 356: Fisiologia Vegetal – Definições e Conceitos**. Brasília (65 p).

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2009. **Resolução Conama nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Brasília: Diário Oficial da União n. 249 (2009): 81-84.

_____. 2010. **Resolução CONAMA nº 423**. Brasília: Diário Oficial da União n. 69 (2010): 55-57.

COSTA, K. P. 2014. **Serra do Mar e Mosaicos da Mata Atlântica: Uma Experiência de Recuperação Socioambiental**. 1ª edição. São Paulo: KPMO Cultura e Arte, 136 p.

COSTA, V. S. 2019. **Rizobactérias da fitorremediação de solos**. Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte (MG). 64 p. + 11 figs. + IV tabs. (Dissertação de Mestrado).

CRISAN, I.; VIDICAN, R.; PLESA, A.; MIHĂIESCU, T. 2021. Phytoremediation Potential of Iris spp. **Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine. Agriculture**, Cluj-Napoca, 15 maio 2021. 78 (1).

CUMMING, H.; RÜCKER, C. 2017. Octanol–Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ¹H NMR Method. **ACS Omega**, 2: 6244–6249.

DEPREN, S. K.; KARTAL, M. T.; ÇELIKDEMIR, N. C.; DEPREN, O. 2022. Energy consumption and environmental degradation nexus: A systematic review and meta-analysis of fossil fuel and renewable energy consumption. **Ecological Informatics**, 70 (2022): 101747.

DUNCAN, C. M.; MAINHAGU, J.; VIRGONE, K.; RAMÍREZ, D. M.; BRUSSEAU, M. L. 2017. Application of phytoscreening to three hazardous waste sites in Arizona. **Science of the Total Environment**, 2017. 609 (2017): 951-955.

DUNCAN, C. M.; BRUSSEAU, M. L. 2018. An assessment of correlations between chlorinated VOC concentrations in tree tissue and groundwater for phytoscreening applications. **Science of the Total Environment**.

DUNN, C. E. 2007. **Biogeochemistry in mineral exploration**. Handbook of 367 exploration and environmental Geochemistry. Série 9. ed. Amsterdam: Elsevier Science.

EMBRAPA. 2011. **Documentos 102: Dinâmica da água em sistemas agroflorestais**. Embrapa Pecuária Sudeste. São Carlos, SP, p. 36 p.

_____. 2021. **O eucalipto e a Embrapa: Quatro décadas de pesquisa e desenvolvimento**. 1º Edição. ed. Colombo, PR: Embrapa Florestas, 2021. 1160 p.

ESSENCIS. 2019. **Relatório de Avaliação de Desempenho do Sistema (RADS) – Escavação**. São Paulo. 273 p.

_____. 2020. **Relatório de Monitoramento Preventivo Global – Área da APE XII – Junho a Agosto de 2020**. São Paulo.

FERRAZ, D.; POLESE, L.; PEDE, M. A. Z.; CHANG, H. K. 2017. Aplicação do método phytoscreening para determinação de hidrocarbonetos clorados em área tropical - Brasil – SP. **Águas Subterrâneas**, 31 (2): 74-88.

FONKWE, M. L. D.; TRAPP, S. 2016. Analyzing tree cores to detect petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater at a former landfill site in the community of Happy Valley-Goose Bay, eastern Canadian subarctic. **Environ Sci Pollut Res**, 23: 161237-16151.

GRANT, J. C.; NICHOLS, D.; YAO, R. L.; GEOFF, R.; SMITH, B.; BRENNAN, P. D. 2012. Depth distribution of roots of *Eucaliptus dunni* and *Corymbia citriodora* subsp. *variegata* in different soil conditions. **Forest Ecology and Management**, 269 (2012): 249-258.

GONÇALVES, J. L. M.; KAGEYAMA, P. Y.; FRIXÊDAS, V. M.; GONÇALVES, J. C.; GERES, W. L.A. 1992. Capacidade de absorção e eficiência nutricional de algumas espécies arbóreas tropicais. *Anais do 2º Congresso Nacional Sobre Essências Nativas*, 2, São Paulo, 1992. São Paulo: Instituto Florestal, 1992. p. 463- 468.

HODGES, G.; EADSFORTH, C.; BOSSUYT, B.; BOUVY, A.; ENRICI, M. E.; GEURTS, M.; KOTTHOFF, M.; MICHIE, E.; MILLER, D.; MULLER, J.; OETTER, G.; ROBERTS, J.; SCHOWANEK, D.; SUN, P.; VENZMER, J. 2019. A comparison of log Kow (n-octanol–water partition coefcient) values for non-ionic, anionic, cationic and amphoteric surfactants determined using predictions and experimental methods. **Environmental Sciences Europe**, 31: 11.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2019. **Biomass e Sistema Costeiro-Marinho do Brasil**. IBGE. Rio de Janeiro. (Série Relatórios Metodológicos, v 45).

INPE-CPTEC. 2022. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais / Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos. Disponível em: <<https://www.cptec.inpe.br/>>. Acesso em: 06 março 2022.

- KHAN, M.; MIR, J. I. 2021. Potential of Biotechnology in Phytoremediation. **Current World Environment**, 16 (special issue 1).
- LIMMER, M. A.; BURKEN, J. G. 2014. Plant Translocation of Organic Compounds: Molecular and Physicochemical Predictors. **Environ. Sci. Technol. Lett**, 2014 (1): 156-161.
- LUCHETTI, L.; DILIGENTI, A. 2018. **Protocollo tecnico per le attività di phytoscreening**. Distretto Provinciale di Chieti.
- LUIZ, M. B.; HIRATA, R.; TERADA, R.; SARAIVA, F.; TASSE, N. 2016. **Fitorremediação de aquíferos contaminados por nitrato**. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.
- MEI, W.; SUN, H.; SONG, M.; JIANG, L.; LI, Y.; LU, W.; YING, G. G.; LUO, C.; ZHANG, G. 2021. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the soil–plant system: Sorption, root uptake, and translocation. **Environment International**, 156 (2021).
- MENDES, L. S. S. 2018. **Dinâmica de raízes finas em relação à disponibilidade sazonal de nutrientes e de diferentes níveis de deposição úmida em florestas tropicais**. São José dos Campos. 156 p. + 26 fig. + XXXII tabs. (Tese de Doutorado).
- MITRANO, D. M.; PRAETORIUS, G. L.; SLAVEYKOVA, V. I. 2021. Editorial: Biogeochemistry of Anthropogenic Particles. **Frontiers in Environmental Science**.
- MORRISON, R. D.; SULLIVAN, G. 2015. Forensics applications of dendroecology. In: MURPHY B. L & MORRISON, R. D. **Environmental forensics**. Academic Press: 704 p.
- MOSCHETTO, F. A.; RIBEIRO, R. B.; FREITAS, D. M. 2021. Urban expansion, regeneration and socioenvironmental vulnerability in a mangrove ecosystem at the southeast coastal of São Paulo, Brazil. **Ocean and Coastal Management**, 200, n. (2021): 105418.
- NEGRÃO, P. C.; PEREIRA, S. Y.; GASPARINI, F.; LEITE, V. 2016. Determinação do gradiente hidráulico médio em aquífero costeiro influenciado pela variação constante de carga hidráulica em ambiente estuarino. **Águas Subterrâneas**. 30 (3): 427-439.
- NETO, P. C. S.; NETO, L. J. S.; FRANÇA, E. J. 2017. **Bioacumulação de elementos traços em plantas da mata atlântica**. Recife (PE): Anais do Encontro Anual da Biofísica (2017): 30-32.
- OTOSSEN, C. B.; RONDE, V.; TRAPP, S.; BJERG, P. L.; BROHOLM, M. M. 2018. Phytoscreening for Vinyl Chloride in Groundwater Discharging to a Stream. **Groundwater Monitoring & Remediation**, 38 (1): 66-74.
- PALANSOORIYA, K. N.; SHAHEEN, S. M.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; HASHIMOTO, Y.; HOU, D.; BOLAN, N. S.; RINKLEBE, J. 2020. Soil amendments for

immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. **Environment International**, 134 (2020): 105046.

PEIXOTO, C. P. 2020. **Princípios de Fisiologia Vegetal: Teoria & Prática**. 1ª Edição. ed. Rio de Janeiro: PoD.

PREVEDELLO, J. 2012. **Dinâmica do armazenamento e da disponibilidade de água em argissolo sob eucalipto e campo nativo**. Centro de Ciências Rurais da Universidade Federal de Santa Maria, RS. 120 p. + 25 figs. + 10 tabs. (Tese de Doutorado).

QUEIROZ, D. S.; GARCIA, M. G. M.; DEL LAMA, E. A. 2019. Desafios para a Avaliação de Locais de Interesse Geológico em Áreas Urbanizadas: Baixada Santista, Litoral do Estado de São Paulo. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**.

ROBINSON, B. H.; ANDERSON, C. W. N.; DICKINSON, N. M. 2015. Phytoextraction: Where's the action? **Journal of Geochemical Exploration**.

ROCHA, E.; GUNNARSON, B.; KYLANDER, M. E.; AUGUSTSSON, A.; RINDBY, A.; HOLZKÄMPER, S. 2020. Testing the applicability of dendrochemistry using X-ray fluorescence to trace environmental contamination at a glassworks site. **Science of the Total Environment**, 720: 137429.

ROMEIRO, D. 2013. **A arquitetura hidráulica e a densidade da madeira na separação de espécies arbóreas em grupos funcionais**. Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo, SP, p. 54 p. (Dissertação de Mestrado).

SANTOS, R. M.; KOIDE, S. 2016. Avaliação da Recarga de Águas Subterrâneas em Ambiente de Cerrado com Base em Modelagem Numérica do Fluxo em Meio Poroso Saturado. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, 21 (2): 451-465.

SÃO PAULO. 1976. Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. Dispõe sobre o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/documentos/1976_Lei_Est_997.pdf>. Acesso em: 09 julho 2021.

_____. 1996. **Lei Complementar nº 815, de 30 de julho de 1996**. Diário Oficial da União volume 106, número 143, 1996.

_____. 1977. Decreto Estadual nº 10.251, de 30 de agosto de 1977. **Cria o Parque Estadual da Serra do Mar e dá providências correlatas**. Disponível em: <<https://governo-sp.jusbrasil.com.br/legislacao/211617/decreto-10251-77?>>>. Acesso em: 21 maio 2021.

_____. 2013. Decreto Estadual nº 59.263, de 05 de junho de 2013. **Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas**. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59263-05.06.2013.html>>. Acesso em: 09 julho 2021.

_____. 1976a. Decreto Estadual nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. **Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.** Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1976/decreto-8468-08.09.1976.html>>. Acesso em: 09 julho 2021.

_____. 1976b. Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. **Dispõe sobre o Controle da Poluição do Meio Ambiente.** Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/documentos/1976_Lei_Est_997.pdf>. Acesso em: 09 Julho 2021.

SCHRIEVER, C.; LAMSHOEFT, M. 2020. Lipophilicity matters – A new look at experimental plant uptake data from literature. **Science of the Total Environment**, 713 (2020): 136667.

SHUANG, C.; QING, H.; SONG, B. 2021. **Enhanced technology of phytoremediation.** E3S Web of Conferences 261, 04034 (2021).

SINGH, O. V.; JAIN, R. K. 2003. Phytoremediation of toxic aromatic pollutants from soil. **Appl Microbiol Biotechnol**, 63 (2): 128-35.

SOARES, L. C. R. 2012. **Estudo do comportamento da pluma de benzeno em fase dissolvida na água subterrânea sob a influência do sistema de remediação integrado: injeção de ar e extração de vapores do solo, no município de Cubatão-SP.** Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, 148 p. + 59 figs. + XXVI tabs. (Dissertação de Mestrado).

SOMAR METEOROLOGIA. Disponível em: <http://somarmeteorologia.com.br/security/defesa_civil/mapas.php>. Acesso em: 06 março 2022.

SOREK, A.; ATZMON, N.; DAHAN, O.; GERSTL, Z.; KUSHISIN, L.; LAOR, Y.; MINGELGRIN, U.; NASSER, A.; RONEN, D.; TSECHANSKY, L.; WEISBROD, N.; GRABER, E. R. 2008. “Phytoscreening”: The Use of Trees for Discovering Subsurface Contamination by VOCs. **Environ. Sci. Technol**, 42: 536–542.

STONE, E. L.; KALISZ, P. J. 1991. On the maximum extent of tree roots. **Forest Ecology and Management**, 46 (1991): 59-102.

SUMAN, J.; UHLIK, O.; VIKTOROVA, J.; MACEK, T. 2018. Phytoextraction of Heavy Metals: A Promising Tool for Clean-Up of Polluted Environment? **Frontiers in Plant Science**, 9: 1476.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I. M.; MURPHY, A. 2017. **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal.** 6ª edição. ed. Porto Alegre: Artmed.

TANGAHU, B. V.; ABDULLAH, S. R. S.; BASRI, H.; IDRIS, M.; ANUAR, N.; MUKHLISIN, M. 2011. A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation. **International Journal of Chemical Engineering**. Volume 2011, Article ID 939161, 31 pages.

TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L. 2016. **Panorama GAC - Mapeamento da cadeia de gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT). 1a Edição, 142 p.

TERAMOTO, H.; CHANG, H. K. 2017. Field data and numerical simulation of btex concentration trends under water table fluctuations: Example of a jet fuel-contaminated site in Brazil. **Journal of Contaminant Hydrology**, 198 (2017): 37-47.

TERAMOTO, E. H.; PEDE, M. A. Z.; CHANG, H. K. 2020. Impact of water table fluctuations on the seasonal effectiveness of the pump-and-treat remediation in wet-dry tropical regions. **Environmental Earth Sciences**, 79 (2020): 435.

TRAPP, S.; MATTHIES, M.; SCHEUNERT, I.; TOPP, E. M. 1990. Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. *Environ. Sci. Technol*, 24 (8): 1246-1252.

TRIPATHI, R. D.; SRIVASTAVA, S.; MISHRA, S.; SINGH, N.; TULI, R.; GUPTA, D. K.; MAATHIUS, F. J. M. 2017. Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants. **Trends in Biotechnology**, 25 (4): 158-165.

U.S. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1995. **Groundwater Issue: Light Nonaqueous Phase Liquids**. Washington, DC.

U.S. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2018. **Engineering Issue: Soil Vapor Extraction (SVE) Technology**. Washington, DC.

VROBLESKY, D. A. 2008. **User's Guide to the Collection and Analysis of Tree Cores to Assess the Distribution of subsurface Volatile Organic Compounds**. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2008-5088, 59 p.

WILSON, J. L.; SAMARANAYAKE, V. A.; LIMMER, M. A.; SCHUMACHER, G.; BURKEN, J. G. 2017. Contaminant Gradients in Trees: Directional Tree Coring Reveals Boundaries of Soil and Soil-Gas Contamination with Potential Applications in Vapor Intrusion Assessment. **Environ. Sci. Technol**, (51): 14055-14064.

WILSON, J. L.; SAMARANAYAKE, V. A.; LIMMER, M. A.; BURKEN, J. G. 2018. Phytoforensics: Trees as bioindicators of potential indoor exposure via vapor intrusion. **PLoS ONE**, 2018. 13 (2): e0193247.

ZALESNY JR, R. S.; CASLER, M. D.; HALLETT, R. A.; LIN, C. H.; PILIPOVIC, A. 2021. Bioremediation and Soils. In: STANTURF, J. A.; CALLAHAM JR, M. A. **Soils and Landscape Restoration**. Academic Press, Cap. 9, p. 237-273.

ZANELLO, V.; SCHERGER, L. E.; LEXOW, C. 2021. Assessment of groundwater contamination risk by BTEX from residual fuel soil phase. **SN Applied Sciences**, 3 (2021): 307.

ZONTA, E.; BRASIL, F. C.; ROCHA, J. F.; SANTOS, L. A.; FERREIRA, L. M.; TAVARES, O. C. H.; PIMENTEL, R. R.; ROSSIELLO, R. O. P.; GOI, S. R. 2018. O sistema radicular e suas interações com o sistema edáfico. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. **Nutrição mineral de plantas**. 2ª Edição. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Cap. 3, p. 48-123.

APÊNDICE A: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 1ª Campanha)



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

Interessado:

Material Entregue Declarado: Tronco de Árvore

Natureza do Trabalho: Análises de BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; m,p-Xilenos; o-Xileno) por GC-MS.

Referência: 86 amostras, abaixo identificadas. Entrada no laboratório: 10/08/2021; 31/08/2021.

RESULTADOS

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p- Xilenos	o-Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T01 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	09/08/21	15:45
T02 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	09/08/21	15:51
T03 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	09/08/21	16:00
T04 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	09/08/21	16:05
T05 Leste	28,8	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	10/08/21	12:02
T05 Oeste	19,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	10/08/21	12:02
T06 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	10/08/21	12:12
T06 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	10/08/21	12:12
T06 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	10/08/21	12:12
T06 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	10/08/21	12:12
T01 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:05
T01 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:05
T01 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:05
T01 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:05
T02 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:45
T02 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:45
T02 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:45
T02 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	11:45

Página 1-5

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p- Xilenos	o-Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T03 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:08
T03 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:08
T03 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:08
T03 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:08
T04 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:17
T04 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:17
T04 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:17
T04 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	12:17
T05 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:34
T05 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:34
T05 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:34
T05 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:34
T06 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:55
T06 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:55
T06 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:55
T06 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	13:55
T07 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:15
T07 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:15
T07 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:15
T07 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:15
T08 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:32
T08 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:32
T08 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:32
T08 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	14:32

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p- Xilenos	o-Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T09 Norte	24,8	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:03
T09 Sul	45,3	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:03
T09 Leste	86,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:03
T09 Oeste	22,1	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:03
T10 Norte	46,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:18
T10 Sul	26,3	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:18
T10 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:18
T10 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:18
T11 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:32
T11 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:32
T11 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:32
T11 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	30/08/21	15:32
T12 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	08:39
T12 Sul	52,9	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	08:39
T12 Leste	47,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	08:39
T12 Oeste	128,9	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	08:39
T13 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	09:02
T13 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	09:02
T13 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	09:02
T13 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	09:02
T14 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:25
T14 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:25
T14 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:25
T14 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:25

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p- Xilenos	o-Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T15 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:42
T15 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:42
T15 Leste	<18,0	<18,0	203,3	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:42
T15 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	10:42
T16 Norte	<18,0	<18,0	294,8	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:05
T16 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:05
T16 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:05
T16 Oeste	<18,0	<18,0	20,1	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:05
T17 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:30
T17 Sul	<18,0	<18,0	52,2	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:30
T17 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:30
T17 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	11:30
T18 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:07
T18 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:07
T18 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:07
T18 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:07
T19 Norte	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:20
T19 Sul	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:20
T19 Leste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:20
T19 Oeste	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	31/08/21	12:20

<LQ: valor não quantificado

LQ= limite de quantificação

LQ= 18,0 µg/kg (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno).

LQ= 36,0 µg/kg (m,p-xilenos).

Resultados (µg/kg) considerando massa seca de tronco de árvore.

Página 4-5

Parâmetro Analítico	Método Analítico / Referência
BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; o-Xileno; m,p-Xilenos)	U.S.EPA Method 5021A (2014); U.S.EPA Method 8260D (2018); Environ Sci Pollut Res (2016) 23:16137-16151

Rio Claro, 13 de outubro de 2021.



Luciana Polese
Química CRQ n.04118554

APÊNDICE B: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 2ª Campanha)



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

Interessado: Prof. Dr. Chang Hung Kiang.

Material Entregue Declarado: Tronco de Árvore

Natureza do Trabalho: Análises de BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; m,p-Xilenos; o-Xileno) por GC-MS.

Referência: 24 amostras, abaixo identificadas.

Entrada no laboratório: 05/11/2021.

RESULTADOS

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p- Xilenos	o-Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T09 N (1,60)	56,2	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 S (1,60)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 L (1,60)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 O (1,60)	26,4	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 NO (0,80)	68,2	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 NE (0,80)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 SO (0,80)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 SE (0,80)	34,7	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 N (0,15)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 S (0,15)	51,3	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 L (0,15)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T09 O (0,15)	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	10:55
T10 NO	40,5	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:25
T10 SO	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:25
T11 SO	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:30
T11 NO	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:30

Página 1-2

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p- Xilenos	o-Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T12 NE	71,3	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:37
T12 SE	100,3	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:37
T12 NO	39,8	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:37
T12 SO	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:37
T13 NE	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:50
T13 SE	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:50
T13 NO	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:50
T13 SO	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	04/11/21	11:50

<LQ: valor não quantificado

LQ= limite de quantificação

LQ= 18,0 µg/kg (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno).

LQ= 36,0 µg/kg (m,p-xilenos).

Resultados (µg/kg) considerando massa seca de tronco de árvore.

Parâmetro Analítico	Método Analítico / Referência
BTEX(Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; o-Xileno; m,p-Xilenos)	U.S.EPA Method 5021A (2014); U.S.EPA Method 8260D (2018); Environ Sci Pollut Res (2016) 23:16137-16151

Rio Claro, 23 de novembro de 2021.



Luciana Polese
Química CRQ n.04118554

APÊNDICE C: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 3ª Campanha)



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

Interessado: Prof. Dr. Chang Hung Kiang.

Material Entregue Declarado: Tronco de Árvore

Natureza do Trabalho: Análises de BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; *m,p*-Xilenos; *o*-Xileno) por GC-MS.

Referência: 12 amostras, abaixo identificadas.

Entrada no laboratório: 23/02/2022.

RESULTADOS

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>m,p</i> - Xilenos	<i>o</i> -Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T09 N	80,1	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:20
T09 S	27,7	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:20
T09 L	22,4	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:20
T09 O	23,9	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:20
T12 N	25,8	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:37
T12 S	39,4	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:37
T12 L	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:37
T12 O	75,5	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:37
T13 N	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:50
T13 S	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:50
T13 L	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:50
T13 O	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	22/02/22	12:50

<LQ: valor não quantificado

LQ= limite de quantificação

LQ= 18,0 µg/kg (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno).

LQ= 36,0 µg/kg (*m,p*-xilenos).

Resultados (µg/kg) considerando massa seca de tronco de árvore.

Página 1-2

Parâmetro Analítico	Método Analítico / Referência
BTEX(Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; o-Xileno; m,p-Xilenos)	U.S.EPA Method 5021A (2014); U.S.EPA Method 8260D (2018); Environ Sci Pollut Res (2016) 23:16137-16151

Rio Claro, 05 de abril de 2022.



Luciana Polese
Química CRQ n.04118554

APÊNDICE D: Resultados de análises (Matriz: troncos de árvores – 4ª Campanha)



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

Interessado: Prof. Dr. Chang Hung Kiang.

Material Entregue Declarado: Tronco de Árvore

Natureza do Trabalho: Análises de BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; *m,p*-Xilenos; *o*-Xileno) por GC-MS.

Referência: 12 amostras, abaixo identificadas.

Entrada no laboratório: 05/05/2022.

RESULTADOS

Amostra Identificação	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>m,p</i> - Xilenos	<i>o</i> -Xileno	Unidade	Data coleta	Hora coleta
T09 N	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:25
T09 S	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:25
T09 L	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:25
T09 O	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:25
T12 N	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:35
T12 S	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:35
T12 L	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:35
T12 O	88,8	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:35
T13 N	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:45
T13 S	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:45
T13 L	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:45
T13 O	<18,0	<18,0	<18,0	<36,0	<18,0	µg/kg	05/05/22	09:45

<LQ: valor não quantificado

LQ= limite de quantificação

LQ= 18,0 µg/kg (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno).

LQ= 36,0 µg/kg (*m,p*-xilenos).

Resultados (µg/kg) considerando massa seca de tronco de árvore.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC



Parâmetro Analítico	Método Analítico / Referência
BTEX(Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; o-Xileno; m,p-Xilenos)	U.S.EPA Method 5021A (2014); U.S.EPA Method 8260D (2018); Environ Sci Pollut Res (2016) 23:16137-16151

Rio Claro, 18 de maio de 2022.

Luciana Polese
Química CRQ n.04118554

APÊNDICE E: Resultados de análises (Matriz: água subterrânea – agosto/2021)



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC



RELATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS

Interessado:

Material Entregue Declarado: Água

Natureza do Trabalho: Análises de BTEX (Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; m,p-Xilenos; o-Xileno) por GC-MS.

Referência: 32 amostras, abaixo identificadas.

Data da Coleta: 24; 25; 26; 27; 30 e 31/08/2021.

Entrada no laboratório: 31/08/2021.

RESULTADOS

Amostra Identificação	Benzeno µg/L	Tolueno µg/L	Etilbenzeno µg/L	m,p-Xilenos µg/L	o-Xileno µg/L
PM-34A	<1	<1	<1	<2	<1
PZ-06	<1	<1	<1	<2	<1
PZ-07	<1	<1	<1	<2	<1
PM-01	<1	<1	<1	<2	<1
PM-08	<1	<1	<1	<2	<1
PM-39	<1	<1	<1	<2	<1
PM-56	<1	<1	<1	<2	<1
PM-16	<1	<1	<1	<2	<1
Lagoa (A)	<1	<1	<1	<2	<1
Lagoa (B)	<1	<1	<1	<2	<1
PM-42	<1	<1	<1	<2	<1
PM-36A	<1	<1	<1	<2	<1
PM-36R	<1	<1	<1	<2	<1
PM-34R	<1	<1	<1	<2	<1
PM-03	<1	<1	<1	<2	<1
PMN-34R	<1	<1	<1	<2	<1
PZ-03	<1	<1	<1	<2	<1

Página 1-2

Amostra Identificação	Benzeno µg/L	Tolueno µg/L	Etilbenzeno µg/L	m,p-Xilenos µg/L	o-Xileno µg/L
PM-05	<1	<1	<1	<2	<1
PZ-03A/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PM-27/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PZ-01A/XII	1,4	<1	<1	<2	<1
PZ-04A/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PM-24/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PMV-01/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PZ-07A/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PM-44/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PM-25/XII	1150,8	<1	<1	<2	<1
PM-41/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PM-28/XII	<1	<1	<1	<2	<1
PM-29/XII	4809,7	<1	<1	<2	<1
PZ-05B/XII	31,1	<1	<1	<2	<1
PZ-02A/XII	53,2	<1	<1	<2	<1

<LQ: valor não quantificado

LQ= limite de quantificação

LQ= 1 µg/L (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno).

LQ= 2 µg/L (m,p-Xilenos).

Parâmetro Analítico	Método Analítico / Referência
BTEX(Benzeno; Tolueno; Etilbenzeno; o-Xileno; m,p-Xilenos)	U.S.EPA Method 5021A (2014); U.S.EPA Method 8260D (2018).

Rio Claro, 13 de outubro de 2021.



Luciana Polese
Química CRQ n.04118554

Página 2-2