

Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil

Soil contamination by creosote in an Integral Protection Conservation Unit: the case of the União Biological Reserve, Rio de Janeiro, Brazil

Jullie Siqueira Vianna^{*}
Maria Inês Paes Ferreira^{**}
Victor Barbosa Saraiva^{***}
Paulo Venicius Lima Machado^{****}

O creosoto é um poluente orgânico que foi largamente utilizado para evitar a deterioração de dormentes de madeira, provocando contaminação edáfica na Reserva Biológica União. Riscos à saúde pública e ao equilíbrio ambiental, com potencial para afetar o abastecimento humano e as funções ecossistêmicas, justificam esta pesquisa. Assim, objetiva-se, com esta revisão aplicada ao caso da REBIO União, descrever as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por esse poluente. A metodologia empregada foi a abordagem descritiva baseada em pesquisa bibliográfica.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos. Áreas contaminadas. Unidade de Conservação de Proteção Integral. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

Creosote, an organic pollutant derivative from hard coal, was widely used to prevent deterioration of wooden sleepers, causing edaphic contamination in the União Biological Reserve. Risks to the population health and environmental balance, with potential to affect crucial areas for human consumption and ecosystem functions, justify this research. This review aims to describe creosote toxicity characteristics, the analytical methods used for its characterization and the remediation methods to use on contaminated areas by this pollutant. The methodology used was a descriptive approach based on documental research.

Key words: Organic pollutants. Contaminated areas. Integral Protection Conservation Unit. Polycyclic aromatic hydrocarbons.

1 Introdução

Muitas Unidades de Conservação (UC) possuem passivos ambientais oriundos das atividades desenvolvidas anteriormente a sua criação, geralmente por empreendimentos que atuam ou atuavam em seu entorno ou na própria área da UC (IAP, 2005).

^{*} Mestranda em Engenharia Ambiental (IFFluminense). Assistente de Laboratório do Instituto Federal Fluminense *campus* Maricá/RJ – Brasil. E-mail: jullievianna@gmail.com.

^{**} Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Coordenadora e professora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IFFluminense) *campus* Macaé/RJ – Brasil. E-mail: ines_paes@yahoo.com.br.

^{***} Pós-doutor em Bioquímica de micro-organismos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IFFluminense) *campus* Cabo Frio/RJ – Brasil. E-mail: vbsaraiva@gmail.com.

^{****} Mestre em Engenharia Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense (IFFluminense) *campus* Macaé/RJ – Brasil. E-mail: paulo@tesalab.com.br.

Existe hoje na Reserva Biológica União – REBIO União, no estado do Rio de Janeiro, um passivo ambiental oriundo da contaminação do solo e dos mananciais por um poluente orgânico chamado creosoto, o qual foi largamente utilizado no tratamento de antideterioração de dormentes de madeira em linhas ferroviárias entre as décadas de 60 e 90 (BRASIL, 2008a). Conforme SANIPLAN (2000) e Moreschi (2013), esse composto é um produto derivado da destilação do alcatrão da hulha, composto principalmente de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), sólidos e líquidos, ácidos e bases de alcatrão.

Antes da sua criação, as terras da REBIO União pertenciam à Fazenda União, de propriedade da Rede Ferroviária Federal Sociedade Anônima (RFFSA), na qual existia uma unidade de fabricação e aplicação do creosoto nos dormentes. Além de causar impactos pelas atividades da RFFSA e abrigar a prática de caça ilegal, essa UC é interceptada por Dutos da Petrobrás, pela Rodovia BR-101, por Linhas de Transmissão de Energia e por uma Linha Ferroviária (BRASIL, 2008a).

A REBIO União é uma UC do grupo de Proteção Integral (UCPI), administrada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBIO), a qual foi criada para proteger um importante remanescente de Mata Atlântica e também se destaca pela conservação e preservação do mico-leão-dourado (*Leontopithecus rosalia*), um dos primatas mais ameaçados de extinção do Novo Mundo (BRASIL, 2008a).

O art. 1º-A, inciso I do Novo Código Florestal (BRASIL, 2012) estabelece “o compromisso soberano do Brasil com a preservação das suas florestas e demais formas de vegetação nativa, bem como da biodiversidade, do solo, dos recursos hídricos e da integridade do sistema climático, para o bem-estar das gerações presentes e futuras”. E é exatamente este compromisso que a REBIO União visa cumprir em face da enorme diversidade biológica que foi explorada de forma não sustentável e da contaminação do solo por creosoto, o que gerou graves danos ambientais para aquele ecossistema, o que afetou e ainda afeta negativamente o equilíbrio daquele ambiente natural tão rico que pertence a esta Unidade de Conservação e o seu entorno, podendo afetar também a população humana que utiliza a água advinda de fontes de abastecimento da área da REBIO União.

A legislação ambiental (BRASIL, 1981; BRASIL, 2000) assim como o Plano de Manejo desta UC (BRASIL, 2008a) estabelecem a necessidade da recuperação de áreas degradadas e/ou contaminadas localizadas no ambiente protegido. A administração da REBIO União vem buscando maneiras de recuperar as áreas contaminadas pelo creosoto e uma das técnicas utilizadas para recuperar uma área contaminada por este tipo de poluente orgânico é a biorremediação (BRASIL, 2008a).

Segundo Bernoth (2000) apud Andrade (2010), a biorremediação baseia-se na degradação bioquímica dos contaminantes por meio da atividade de micro-organismos presentes ou adicionados no local de contaminação. O processo pode ser de dois tipos: (1) *ex-situ* (ou *off-site*), o qual é realizado fora do local onde ocorreu a contaminação, por isso requer a escavação e a remoção do solo contaminado para outro local (o que pode resultar em um aumento dos custos), apesar de ser melhor para controlar as condicionantes do meio; (2) *in-situ* (ou *on-site*), que é feito no próprio local da contaminação sendo mais economicamente

viável, além de gerar menores impactos ambientais advindos da remediação da área contaminada (NANO et al., 2003 apud ANDRADE, 2010).

Esta pesquisa se justifica por esta UC possuir grande biodiversidade natural ainda conservada, o que representa uma grande relevância ecológica para a manutenção de espécies florísticas e da fauna. Há evidências que comprovam essa contaminação através do odor forte do óleo de creosoto na suposta área contaminada e também pelo escavamento superficial do solo, de onde esse poluente brota e pode ser observado a olho nu. A relevância desta pesquisa está diretamente relacionada à contaminação já existente na área de estudo, que, além de provocar a contaminação edáfica e hídrica, pode também promover a perda de potencialidades naturais provocadas por esta atividade, representando sérios riscos à saúde humana e ao ecossistema. Além disso, o Córrego Purgatório nela inserido é tributário do rio Macaé, nele desaguando antes da captação para abastecimento humano do município de Macaé. Diante disso, é notável a urgência de desenvolver estudos que visem investigar a extensão da contaminação no solo dessa UC possibilitando o seu conhecimento e, simultaneamente, subsidiando a aplicação de técnicas de análise do solo e estratégias para a sua recuperação através da remediação desse ambiente contaminado.

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o gerenciamento de áreas contaminadas visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por elas causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

Por esse motivo, objetiva-se com esta revisão descrever as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por esse poluente.

A metodologia utilizada neste trabalho foi a pesquisa bibliográfica de investigação teórica, com uma abordagem qualitativa, de natureza descritiva (SILVA, 2005), em que já existe o conhecimento do assunto, contemplando a descrição das características de toxicidade do creosoto no solo no interior da Reserva Biológica União – RJ (GIL, 1991). A escolha dessa metodologia se deve ao fato de ser um trabalho de revisão e de pesquisa do estado de contaminação da área de estudo baseada em dados secundários, com vistas a subsidiar a proposição futura de soluções práticas para a descontaminação da área estudada.

2 Contextualização histórica da Reserva Biológica União

A antiga “Fazenda União”, propriedade agrícola localizada no antigo 2º Distrito de Casimiro de Abreu, estado do Rio de Janeiro, teve muitos proprietários ao longo do seu funcionamento. Na década de 30, muita lenha foi extraída de suas matas nativas para abastecer as caldeiras que moviam as locomotivas a vapor (BRASIL, 2008a). Nessa época foi instalada uma serraria com objetivo de fornecer madeira para obras de construção civil e fabricação de móveis (BRASIL, 2008a).

Na década de 40 foram iniciados os primeiros reflorestamentos com eucaliptos na fazenda para o abastecimento de lenha. Devido à escassez de lenha nativa, foi instalado um viveiro para produção de mudas de eucaliptos (BRASIL, 2008a).

Em 1957, a Rede Ferroviária Federal S/A (RFFSA), criada pela Lei nº 3.115 (BRASIL, 2008a), iniciou a atividade de produção e tratamento de dormentes em usinas para uso em sua malha ferroviária. Em 1964 foi inaugurada, na Fazenda União, a Usina de Tratamento de Dormentes (UTD) Engenheiro Hugo Motta (BRASIL, 2008a), que funcionava em um Pátio Ferroviário, onde havia também um “galpão para oficina mecânica, galpão para depósito, casa de força, escritório e uma área destinada ao armazenamento dos dormentes, pré e pós-imunização, os quais eram tratados com injeção de creosoto a alta pressão através de autoclave” (CAPUTO, 2006, p. 1).

A RFFSA antecipou-se, assim, à Lei 4.797/65, que tornava obrigatório o emprego de madeira preservada para evitar o desperdício de madeira nativa (BRASIL, 2008a). Com essa finalidade, a UTD Hugo Motta foi a maior produtora de dormentes dentro de toda a RFFSA, chegando a tratar 45.000 dormentes por mês (BRASIL, 2008a).

A Fazenda mudou seus objetivos devido à transformação do combustível que movia as locomotivas a vapor, de lenha para diesel, voltando-se para o suprimento de dormentes. Por essa razão, de 1985 a 1989, a mata nativa da área sofreu uma forte intervenção, caracterizada por corte seletivo de madeiras de lei em toras, principalmente das espécies jequitibá (*Cariniana estrelensis*) e vinhático (*Plathymenia foliolosa*) (BRASIL, 2008a).

| 134 | Por fim, na administração do Engenheiro Florestal Ricardo José Leal de Medeiros, de 1989 a 1996, houve uma tentativa de criação de Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN) nas áreas de mata da Fazenda União, mas que não foi bem-sucedida. Então, a RFFSA assinou convênio com a Associação Mico-Leão-Dourado, permitindo a translocação, para a fazenda, de grupos de micos-leões-dourados oriundos de pequenos fragmentos de mata, e ameaçados de extinção (BRASIL, 2008a).

“Em 1996, a RFFSA entrou em processo de privatização e colocou a Fazenda à venda, gerando uma mobilização da comunidade científica, ONG, Chefes de Unidades de Conservação Federais, instituições públicas da área ambiental e ambientalistas de várias nacionalidades, com o objetivo de que o Governo Federal criasse na área da Fazenda União uma Unidade de Conservação” (BRASIL, 2008a, p. 17).

Diante disso, “em 1998, o Presidente da RFFSA solicitou ao Ministério da Fazenda, a incorporação da Fazenda União ao Patrimônio da União Federal” (BRASIL, 2008a, p. 18) e então foi assinado o Decreto de criação da Reserva Biológica União (BRASIL, 1998).

Por ser uma UCPI, a REBIO União possui como objetivo de criação “a preservação integral da biota e demais atributos naturais existentes em seus limites, sem interferência humana direta ou modificações ambientais, excetuando-se as medidas de recuperação de seus ecossistemas alterados e as ações de manejo necessárias para recuperar e preservar o equilíbrio natural, a diversidade biológica e os processos ecológicos naturais” (BRASIL, 2000). A Unidade também se encontra inserida na Reserva da Biosfera da Mata Atlântica, tendo, portanto, um reconhecimento em nível internacional (BRASIL, 2008b).

A REBIO União foi criada “em área rural de cerca de 3.126 ha” (FERREIRA et al., 2014). Esta UC contempla terras dos seguintes municípios: “Casimiro de Abreu com 2,78%, Rio das Ostras com 6,26% e Macaé com 0,02% da área total de cada município” (BRASIL, 2008a, p. 13). “Está localizada na Região das Baixadas Litorâneas do Estado do Rio de Janeiro, entre os paralelos 22°36’ e 22°12’ de latitude sul e os meridianos 42°00’ e 42°60’ longitude oeste”, como está apresentado no mapa de localização Figura 1 (BRASIL, 2008a apud FERREIRA et al., 2014, p. 1).

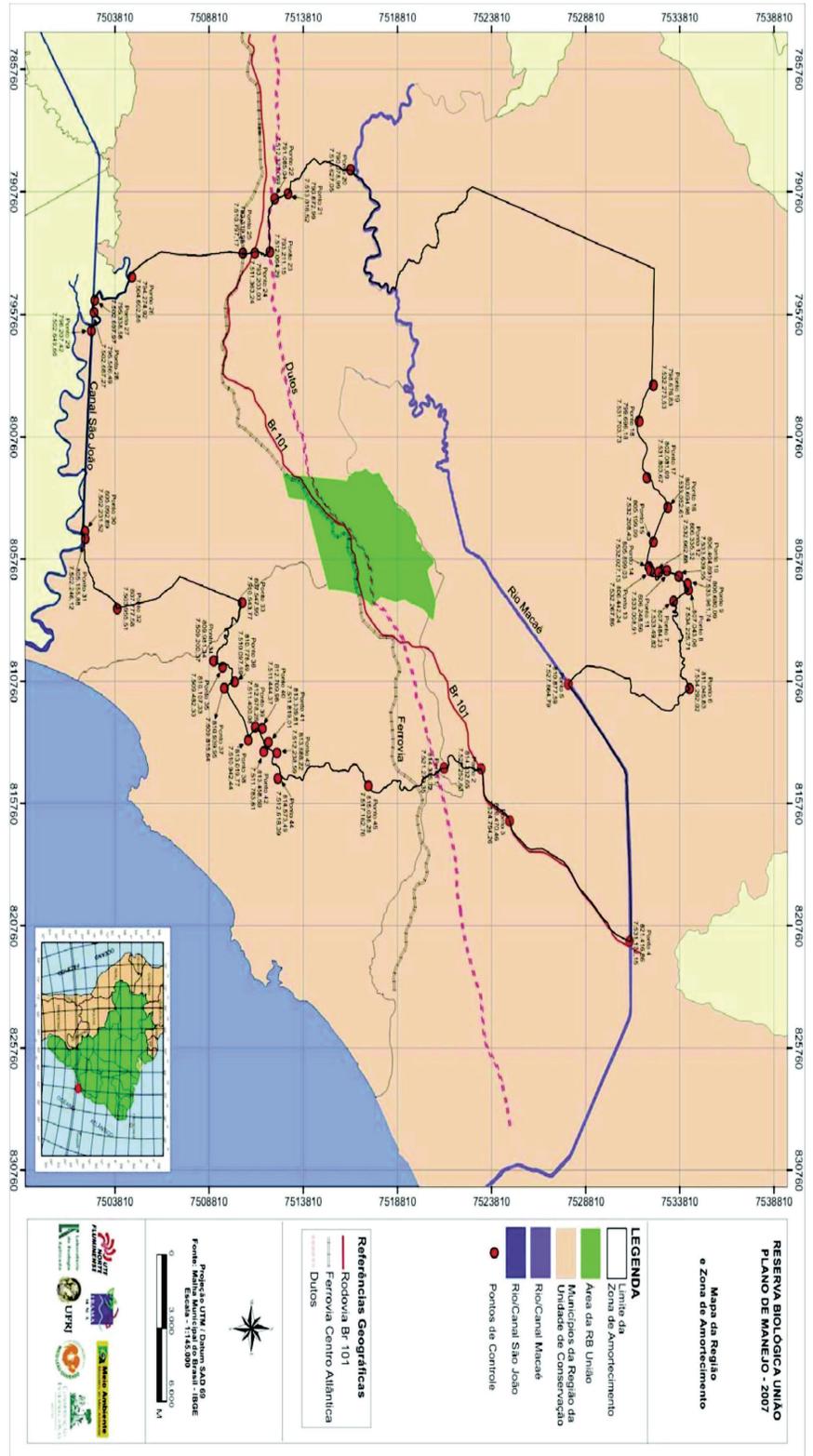


Figura 1: Região da REBIO União, zona de amortecimento e limites municipais

Fonte: BRASIL, 2008⁴

Além dos objetivos de sua criação, tais como assegurar a “proteção e recuperação de fragmentos florestais remanescentes do bioma Mata Atlântica e da fauna típica, que dele depende”, em especial o mico-leão-dourado (*Leontopithecus rosalia*), há também o objetivo de proteger os rios Purgatório, Dourado e Iriri para que seja mantida a sua conservação, já que eles são importantes “contribuintes das bacias hidrográficas dos rios Macaé, São João e Rio das Ostras, respectivamente” (BRASIL, 2008a apud FERREIRA et al., 2014, p. 2).

De acordo com o plano de manejo desta UC (BRASIL, 2008a), o rio Purgatório tem sua nascente na área REBIO União e deságua no rio Macaé, haja vista que a Reserva contribui ainda para a formação do rio Dourado e do rio Iriry, sendo que aquele flui suas águas para o rio São João e este para o rio das Ostras (BRASIL, 2008a).

Diante disso, sabendo-se que as águas que são drenadas para tributários existentes no interior e no entorno da REBIO, que compõem a sub-bacia do córrego Purgatório, sendo este um contribuinte do rio Macaé a montante da captação de água para abastecimento público, pressupõe-se que há um risco expresso de que essas águas possam, a médio/longo prazos, vir a causar danos irremediáveis não só ao manancial, mas à saúde da população que o utiliza (FERREIRA et al., 2014).

A atividade de tratamento de madeira para ser utilizada como dormentes dos trilhos, desenvolvida pela RFFSA, foi desempenhada sem os devidos cuidados com o meio ambiente, o que gerou um passivo ambiental para a UC. Em 2001 a UC executou uma tarefa de retirada do creosoto armazenado nos tanques que permanecia mesmo após a RFFSA ter retirado seus pertences, essa ação compreendeu também a retirada dos tanques e a raspagem do solo na região de armazenamento (BRASIL, 2008a; SANIPLAN, 2000). Essas ações não foram satisfatórias do ponto de vista de remediação, uma vez que há ainda contaminantes orgânicos persistentes, visto que não houve o devido monitoramento da qualidade ambiental após a execução das tarefas (CAPUTO, 2006).

3 Características físico-químicas e toxicidade do creosoto

No século passado, com a intensa instalação de indústrias no litoral brasileiro, poluentes orgânicos derivados do petróleo e do coque foram largamente utilizados, como o creosoto, o qual pode ser oriundo de carvão vegetal ou mineral segundo Jankowsky (1986), o que altera consideravelmente a sua composição.

O passivo ambiental da REBIO União foi gerado por creosoto oriundo da extração do carvão (alcatrão de hulha), em cuja composição já foram detectados aproximadamente trezentos elementos químicos, entre eles os que representam maior volume são os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) (CAPUTO, 2006; JANKOWSKY, 1986; MORESCHI, 2013).

No final do século XVIII definia-se o creosoto “como um líquido oleoso de coloração amarelada, composto de uma mistura de fenóis destilados da madeira, com cheiro de fumaça e gosto de queimado, também chamado de óleo do alcatrão ou óleo da fumaça” (WEISS, 1916 apud

JANKOWSKY, 1986, p. 7). Todavia, atualmente é conceituado como “um produto da destilação do alcatrão de carvão mineral obtido pela carbonização do carvão betuminoso à alta temperatura; com faixa de ebulição de no mínimo 125 °C, podendo variar de 200 °C a 325 °C destinado à preservação de madeiras” (NESTLER, 1974 apud JANKOWSKY, 1986, p. 7).

Em se tratando de toxicidade, Jankowsky (1986) aponta que os componentes de creosoto com ponto de ebulição inferiores possuem maior toxidez quando analisados isoladamente, contudo são os que evaporam da madeira mais rapidamente após o tratamento, enquanto que os componentes mais “pesados” são menos tóxicos, mais resistentes à volatilização e asseguram a permanência da toxidez do creosoto.

A obtenção de gás ou coque é feita através da carbonização do carvão, e a condensação dos gases resulta no alcatrão, cuja destilação fornecerá, entre outros produtos, o creosoto (JANKOWSKY, 1986; CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004) como ilustra a Figura 2.

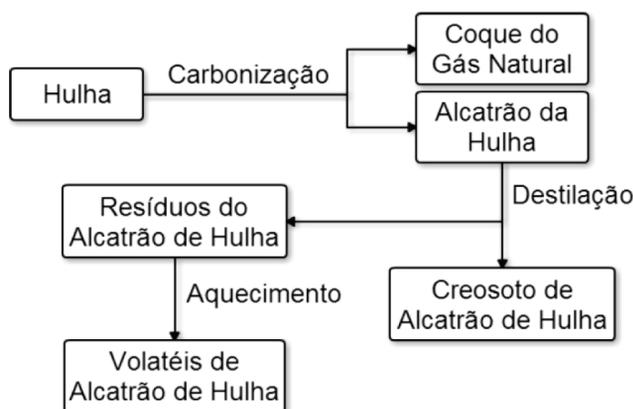


Figura 2: Processo de formação do creosoto

Fonte: Adaptado de CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT (2004)

O creosoto derivado do carvão mineral é um produto extremamente eficiente na proteção da madeira contra a deterioração por agentes xilófagos e foi muito estudado e aprimorado no decorrer do século passado (JANKOWSKY, 1986; SANTANA, 2009).

O óleo de creosoto, derivado da destilação do coque, é formado por uma combinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos¹ (HPA) (JACQUES, 2007; NETTO, 2000) - e monocíclicos líquidos e sólidos (85%), compostos fenólicos (10%) e compostos orgânicos heterocíclicos contendo enxofre, nitrogênio ou oxigênio (5%) (DE PAULA et al., 2007), conforme a Figura 3.

De acordo com o solução Concise International Chemical Assessment Document (2004) e Jankowsky (1986), o creosoto é uma mistura de centenas, possivelmente, milhares de produtos químicos, mas apenas um número limitado deles está presente em quantidades superiores a 1%. Há seis classes principais de compostos no creosoto: hidrocarbonetos aromáticos, incluindo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e HPA alquilado; ácidos de alcatrão/fenólicos;

¹ Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) - que “são compostos químicos constituídos unicamente de átomos de carbono e hidrogênio arranjados na forma de dois ou mais anéis aromáticos” (JACQUES, 2007).

bases de alcatrão/heterociclos nitrogenados; amins aromáticas; enxofre contendo heterociclos; e oxigênio contendo heterociclos, incluindo dibenzofuranos.

O creosoto possui ação inseticida, fungicida, sendo quimicamente estável (BRASIL, 2008a; BRASIL, 2002; JANKOWSKY, 1986; DE PAULA et al., 2007). Alguns dos seus componentes são levemente solúveis em água e em uma diversidade de solventes orgânicos, uma vez que as propriedades físicas e químicas dos seus componentes individuais variam consideravelmente de acordo com Concise International Chemical Assessment Document (2004), apesar de Jankowsky (1986) afirmar que o creosoto é insolúvel em água.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou uma “Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira” na qual o óleo creosoto possui alguns sinônimos, tais como Creosotum; Tar oil; Coal tar oil; Brick oil. Ele está incluído no grupo químico de mistura complexa, contendo principalmente hidrocarbonetos poliaromáticos (*polyaromatic hydrocarbons* - PAH), heterocíclicos e fenóis. Pertence à classe de inseticida e fungicida, estando inserido na classe I na classificação toxicológica, ou seja, extremamente tóxico. Seu uso é “exclusivo como preservativo de madeira para dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas” (BRASIL, 2002, p. 189).

As empresas só poderão comercializar o óleo creosoto com usinas cadastradas pelo IBAMA, utilizando exclusivamente o método de autoclavagem (sob pressão). O ar ambiente do local onde se trabalha com este óleo deve ser monitorado diariamente, pois o limite máximo de voláteis do alcatrão da hulha permitido no ar é de 0,2 miligramas por metro cúbico (mg/m^3) (BRASIL, 2002).

Os riscos para a saúde humana e para o ambiente irão variar consideravelmente, dependendo do tipo e do grau de exposição (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008).

A toxicidade do óleo de creosoto relatada em literatura varia entre $\text{LD}_{50}^2 = 433 \text{ mg/kg}$ a $\text{LD}_{50} = 2.800 \text{ mg/kg}$ de peso corporal para ratos (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VON BURG, 1992; IBAMA, 2015) com ingestão oral, cujos sinais de intoxicação foram dificuldade respiratória e prostração, sendo que pela via de exposição dermal a toxicidade relatada é de $\text{LD}_{50} = 7950 \text{ mg/kg}$ para coelhos e $\text{LD}_{50} = 8.000 \text{ mg/kg}$ para ratos, cujos sintomas de intoxicação para estes foi vermelhidão na área aplicada, lesões oculares e outras lesões dérmicas (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VON BURG, 1992). Segundo von Burg (1992), não há estudos sobre concentrações letais de creosoto mineral para humanos e para animais.

Anjos (2012) relata que a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC) reconhece mais de 100 HPA, ao passo que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) reconhece que apenas dezesseis são considerados prioritários para que haja o monitoramento ambiental desses poluentes orgânicos persistentes (POP), pois componentes deste grupo possuem a capacidade de reagir com o DNA, diretamente ou após sofrerem transformações metabólicas, podendo tornar-se potenciais

.....
2 LD_{50} = *Lethal dose*. Em português = DL 50: (Dose Letal 50%) ou dose letal média de uma substância expressa o grau de toxicidade aguda de substâncias químicas, indicando a quantidade de ingrediente ativo de uma substância tóxica necessária para matar 50% de animais testados. É representada por miligramas por quilograma (mg/kg) de peso do corpo do animal intoxicado (SAÚDE PARANÁ, 2016).

carcinogênicos e mutagênicos constituindo hidrocarbonetos mais tóxicos. E de acordo com Zander (1980), Pereira Netto et al. (2000), Blumer (1976), Baird (1995), Finlayson-Pitts e Pitts Jr. (1997), Ding et al. (2005), Perera (1997) apud Lima (2006), essa capacidade de reação dos HPA com o DNA pode provocar câncer de vários órgãos como pulmão, bexiga e possivelmente mama. O grupo dos 16 HPA está representado na Figura 3.

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (a) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (b) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (k) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (a) pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo (a,h) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

Figura 3: Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA prioritários da USEPA

Fonte: Sims et al. (1988 apud FRONZA, 2006)

Chakradeo et al. (1993) apud Jacques (2007) afirmam que já foram relatados vários casos de câncer no pulmão, fígado, intestino, pâncreas e na pele, devido à formação de compostos epóxidos pelo metabolismo de HPA e posterior contato das pessoas com esses compostos que possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas.

Baird (1995), Pereira Netto et al. (2000), Perera (1997) apud Lima (2006) destacam que os HPA não são agentes carcinogênicos diretos e que a formação das substâncias carcinogênicas depende de ativação metabólica no organismo. Alertam também que as vias

metabólicas e a ação carcinogênica e mutagênica dos HPA ainda necessitam ser elucidadas.

A transformação química dos HPA no organismo ocorre da seguinte forma: inicialmente há “a formação de um anel epóxido sobre uma ligação (C=C) do HPA”, então “a reação com uma molécula de água gera dois grupos hidroxila sobre os carbonos adjacentes formando compostos poli-hidroxilados”; logo, ocorre “nova epoxidação na outra ligação dupla existente no anel que contém os grupos (-OH)”, produzindo, enfim, a espécie carcinogênica derivada do HPA. A molécula gerada por essas transformações “pode formar um cátion estável por adição de H⁺, capaz de juntar-se ao DNA, induzindo assim mutações e câncer” (BAIRD, 1995; PEREIRA NETTO et al., 2000; PERERA, 1997; LOPES; ANDRADE, 1995 apud LIMA, 2006, p. 27).

Para “os HPA que contêm a região de baía³, os derivados poli-hidroxilados podem reagir com a guanina do DNA formando um aduto e induzir a célula a erros de reparação que podem levar à posterior tumoração” (LOPES; ANDRADE, 1995; BAIRD, 1997 apud LIMA, 2006, p. 27).

Netto et al. (2004) afirmam que os HPA são compostos lipossolúveis na membrana celular e prontamente absorvidos em organismos humanos através de inalação, exposição oral e dérmica, com posterior acúmulo no tecido adiposo.

O contato da população com os componentes do creosoto pode ser através de manipulação, por meio de produtos que o contenham ou pelo contato com o ar contaminado, água, solo ou alimentos. A contaminação pode ocorrer por intermédio da inalação, ingestão e contato com a pele (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

Anjos (2012) expõe a classificação sobre carcinogenicidade dos HPA estabelecida pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC), pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme representado no Quadro 1.

.....
3 Conforme Baird (1995 apud LIMA, 2006), a região de baía é detectada “por uma ramificação na sequência de átomos de carbono no sistema aromático, proporcionando um alto grau de reatividade bioquímica” aos mesmos.

HPA	IARC(*)	US EPA(**)	ABNT(***)
Fluoreno	3	P	-
Fenantreno	3	P	-
Pireno	3	P	-
Fluoranteno	3	P	CP
Benzo(a)antraceno	2A	P	CP
Criseno	3	P	CP
Benzo(b)fluoranteno	2B	P	CP
Benzo(k)fluoranteno	2B	P	-
Benzo(a)Pireno	2A	P	CP
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	2B	P	CP
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P	CP
Benzo(g,h,i)perileno	3	P	-

Quadro 1: Classificação de alguns HPA em relação a sua carcinogenicidade

Fonte: Adaptada de Anjos (2012)

(*) Denominações utilizadas pela IARC: 2A = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais; 2B = Possível carcinogênico em humanos - limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos.

(**) Denominações utilizadas pela US EPA: P = HPA de controle prioritário.

(***) Denominações utilizadas pela ABNT: CP = Característica de periculosidade; - = Não mencionado.

De acordo com a US EPA (1984), os elementos químicos que compõem o creosoto são causadores de certos tipos de câncer não só em humanos mas também em animais. Resultados de pesquisas realizadas pela Concise International Chemical Assessment Document (2004) afirmam que compostos heterocíclicos oriundos do creosoto podem ser transportados até um pequeno grau de plantas e animais terrestres. Todavia ainda não há dados quantitativos acerca da absorção desses compostos por animais de fazenda, entretanto os resultados de estudos de campo e de laboratório em que houve o monitoramento de um número de invertebrados aquáticos e peixes mostraram uma absorção significativa de HPA derivados de creosoto por esses animais, e, apesar de pouco examinado, os peixes parecem metabolizar HPA mais rapidamente do que invertebrados aquáticos, sendo possível que a transferência para a alimentação humana seja através de frutos do mar contaminados (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Nos estudos de Eisler (1987, p. 4), foram verificadas ainda “respostas carcinogênicas em esponjas, planárias, larvas de equinodermos, peixes, anfíbios e plantas”. Fronza (2006) afirma que já foram observados tumores em um número diversificado de seres vivos como em humanos, macacos, ratos, coelhos e aves pelo contato direto ou pela exposição a longo prazo a concentrações reduzidas de HPA.

Resultados da pesquisa da Concise International Chemical Assessment Document (2004) mostram também que HPA derivados de creosoto foram detectados em concentrações significativas em várias classes da fauna aquática, incluindo insetos, moluscos, crustáceos e peixes coletados em vários locais contaminados, tanto em água doce como em ambientes marinhos estuarinos. Na maioria dos casos, as concentrações foram mais elevadas em invertebrados (até várias centenas de mg/kg de peso seco).

Além das características estruturais dos produtos químicos, diversos fatores, tais como a biodisponibilidade, a adaptação microbiana, o fornecimento de oxigênio e a disponibilidade de nutrientes podem influenciar a sua degradação ou transformação *in situ* (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Segundo Fronza (2006) e Aprill et al. (1990), os hidrocarbonetos, quando entram em contato com o ambiente natural, ficam suscetíveis a processos de espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, adsorção, biodegradação, foto-oxidação e sedimentação, o que pode alterar seu processo de degradação, uma vez que compostos de baixo peso molecular podem ser mais facilmente degradados do que os de alto peso molecular, sendo estes mais resistentes à degradação microbiológica.

A biodegradabilidade dos componentes do creosoto é variável. Geralmente, a eficácia da degradação aeróbia é maior do que a de degradação anaeróbica. Em relação aos HPA, a degradabilidade parece estar inversamente relacionada ao número de anéis aromáticos. Alguns HPA são rapidamente removidos do ambiente ao passo que outros são recalcitrantes, ou seja, podem permanecer ativos durante muitos anos (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; SILVA, 2007, FRONZA, 2006; APRILL et al., 1990; VIANNA, 2008).

Aprill et al. (1990) realizaram um estudo comparativo do grupo não carcinogênico de HPA, que inclui naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno com o grupo de HPA cancerígeno e cocancerígeno, que inclui fluoranteno, pireno, o benzo (a) antraceno, criseno. No que diz respeito à degradação, comprovaram que o grupo não carcinogênico possui uma capacidade de degradação maior do que a do grupo carcinogênico de HPA, dado que compostos não carcinogênicos podem servir como fontes de carbono e energia para os micro-organismos do solo, enquanto o grupo carcinogênico comumente não pode servir de fontes de carbono e energia para aqueles micro-organismos.

Nos casos em que ocorre a biotransformação dos seus componentes originais, os intermediários formados a partir do creosoto podem ser mais persistentes, móveis ou tóxicos do que os seus compostos precursores. Apesar de a bioacumulação de componentes do creosoto ter sido relatada em peixes e invertebrados aquáticos, principalmente no tocante ao HPA, a ocorrência de bioacumulação é rara (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Vianna (2008), por outro lado, afirma que a bioacumulação é frequente.

Pelo fato de diferentes perfis de produtos químicos à base de creosoto serem encontrados em diferentes matrizes, sua análise torna-se complexa, sendo que os produtos mais voláteis são encontrados no ar, os mais solúveis em água, e aqueles com uma maior capacidade de sorção no sedimento/solo (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Os métodos de separação e determinação comumente usados têm sido a cromatografia em

fase gasosa de alta resolução (*High Resolution Gas Chromatography* - HRGC) com um detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector* - FID) ou de detecção por espectrometria de massa (*Mass Spectroscopy* - MS) ou cromatografia líquida de alta eficiência de fase inversa (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC) com um detector de fluorescência (*Fluorescence detector* - FL) (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008; FRONZA, 2006).

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade) (CHIARADIA et al., 2008, p. 623).

4 Gestão e recuperação de áreas contaminadas por creosoto

A preocupação com a reparação dos impactos provocados pelo ser humano aos ecossistemas não é recente. A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados (CETESB, 2001). A utilização da recuperação de áreas contaminadas, de acordo com o projeto CETESB-GTZ (LOPES, 1999, p. 11), “deve ser entendida como o processo de aplicação de medidas corretivas necessárias para isolar, conter, minimizar ou eliminar a contaminação, visando à utilização dessa área para um determinado uso”, no caso da REBIO União, esse uso é para o desenvolvimento da biodiversidade daquele ecossistema.

Segundo Lopes (1999, p. 3), uma área contaminada pode ser definida como “uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural, podendo ser considerada como um tipo particular de área degradada, o que propicia a utilização da legislação federal existente nos casos de adoção de medidas de remediação de áreas contaminadas”.

Para recuperar uma área contaminada pode ser feita uma escolha entre dois tipos de medidas: as que se destinam à compatibilização ao uso atual ou futuro da área contaminada e medidas de remediação. As medidas de compatibilização ao uso atual ou futuro da área contaminada compreendem a definição de uma utilização (onde a contaminação continuará presente na área), que garante que não existirão vias de transporte de contaminantes ou receptores expostos à contaminação, o que pode implicar na não-necessidade de outras formas de intervenção na área. Esse tipo de ação pode ser tomado tendo como base a avaliação de risco e a consequente

constatação de que a presença dos contaminantes e seu transporte ofereçam, aos bens a proteger, um risco considerado baixo. As medidas de remediação (“aplicação de remédios”) podem ser divididas basicamente em dois tipos: medidas de contenção ou isolamento da contaminação e medidas para o tratamento dos meios contaminados, visando à eliminação ou redução dos níveis de contaminação a níveis aceitáveis ou previamente definidos. Deve-se considerar que medidas de contenção e tratamento podem ser adotadas conjuntamente. Dessa forma, pode-se considerar que o termo “recuperação” engloba os termos “remediação” (contenção e tratamento) e “compatibilização ao uso atual ou futuro da área” (LOPES, 1999, p. 12).

Diversos fatores influenciam a escolha de um método de remediação, como as características do meio contaminado, dos constituintes perigosos presentes nos resíduos contaminantes, os objetivos da remediação, a localização da área, tempo e recursos disponíveis e a obrigação de avaliar o potencial de contaminação (LOPES, 1999; APRILL et al., 1990).

Para identificar a extensão da contaminação, é necessário conhecer as técnicas de análise de solos contaminados por creosoto, considerando-se que “o solo é uma mistura de complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas formada pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos, que criam seções horizontais denominadas de camadas (LUCHESE et al., 2001; EMBRAPA, 2009 apud ANJOS, 2012). Tais camadas podem apresentar frações granulométricas distintas, tais como: areia, silte e argila. De acordo com Dantas (2009 apud ANJOS, 2012) e Fronza (2012), essas frações podem afetar as propriedades do solo, tendo um efeito crucial no transporte e retenção de poluentes orgânicos.

Anjos (2002) afirma que, quando acontece um vazamento de combustível, através do solo os hidrocarbonetos aromáticos ficam retidos, sorvidos ou percolam, dependendo de três propriedades de migração destes na subsuperfície, que são a capacidade de retenção do solo, o volume de combustível vazado e a viscosidade desse fluido.

No caso da REBIO União, foi verificada a existência de duas falhas geológicas que atravessam a área da Reserva no sentido Sul-Norte, isto potencializa o risco de contaminação. “A 1ª falha possui uma extensão de 50,1 km, e a 2ª falha possui a extensão de 28,6 km”, alcançando “a confluência dos rios Macaé e São Pedro”, tendo, por conseguinte, maior significado hidrogeológico, o que pode permitir uma “dispersão mais rápida” do creosoto, sendo que a distância da área contaminada por este contaminante a uma das falhas geológicas é de aproximadamente 1.335,7 m e da segunda 2.092,8 m (CAPUTO, 2006, p. 9). O autor ressalta que essa contaminação tem o potencial de afetar aquíferos importantes, como o Aquífero São Tomé I, São Tomé II e Aquífero Alúvio-Lacustre do Rio Macaé.

Anjos (2012) alerta que esse tipo de contaminação possui o agravante de ser dificilmente detectado, pois só é evidenciado no ambiente através de suas propriedades organolépticas, o que somente ocorre quando grande quantidade do composto já tiver sido vazado para a subsuperfície, por conseguinte a maioria dos vazamentos só são detectados quando há uma investigação detalhada *in site* no local ou *off site* em laboratório.

A taxa de transporte vertical ou horizontal dos componentes do creosoto no solo depende de suas propriedades físico-químicas, das propriedades do solo, da presença de organismos de degradação ou de acumulação bem como das condições ambientais. Geralmente, quando derramado ou vazado, o creosoto é distribuído em todos os compartimentos ambientais como ar, água, sedimentos, solo e biota (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008). A modelagem em laboratório e ensaios de campo simulando derrames creosoto (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004) mostraram um elevado retardamento no transporte de compostos de alto peso molecular, juntamente com uma rápida migração descendente de compostos de baixo peso molecular, sendo que alguns dos compostos de creosoto libertados por produtos de madeira tratada em solo circundante podem persistir por décadas (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004; VIANNA, 2008; FRONZA, 2006).

Anjos (2012) relata que, em situação de vazamento, o poluente tende a descer por força da gravidade e por forças capilares, e que se o volume vazado for menor do que a capacidade de retenção do solo e a pluma de contaminação não tiver atingido o nível d'água, a massa de contaminantes tenderá a ficar retida; mas se o volume do vazamento exceder a capacidade de retenção do solo, a contaminação poderá se alastrar até atingir o nível d'água.

A contaminação ocorre de forma que o excesso de creosoto pode ser liberado a partir dos materiais tratados durante a impregnação à alta pressão dos dormentes de madeira, e através da lixiviação dos resíduos derramados a partir desses locais de aplicação (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

| 146 |

Estudos da Concise International Chemical Assessment Document (2004) revelam que foram documentadas em diversos países elevadas concentrações de compostos derivados de creosoto em solos próximos a áreas abandonadas onde havia as instalações para o tratamento de madeira e locais de armazenamento, com concentrações máximas de vários milhares de mg/kg de peso seco para HPA totais e nos sedimentos as concentrações elevaram-se a cerca de 20.000 a 30.000 mg/kg de peso seco.

Uma série de estratégias de remediação foram desenvolvidas, principalmente para as águas subterrâneas e solos contaminados com creosoto (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004) “e entre os métodos utilizados para a remediação tem se priorizado o uso de tecnologias *in situ*, pois além de apresentarem custo reduzido, minimizam os riscos de uma possível contaminação secundária” (VIANNA, 2008, p. 2).

Entre as técnicas utilizadas na descontaminação de solos e de água, a biorremediação tem sido bastante aplicada (PIRES et al., 2005 apud VIANNA, 2008). Para definir a técnica biológica mais adequada para tratar um local, é necessário determinar “as características do poluente presente (natureza, concentração e biodisponibilidade) e a composição em termos de nutrientes e população microbiana presente no local” (VIANNA, 2008, p. 10).

De acordo com Silva (2007), pelo fato dos HPA serem hidrofóbicos, esta característica faz com que eles sejam “adsorvidos na matéria orgânica do solo por anos, tornando o solo um reservatório desses compostos” (ENNEL et al., 2004; GAO et al., 2006 apud SILVA, 2007,

p. 2). Grande parte das técnicas de remediação reduziram significativamente determinadas substâncias, tendo êxito parcial na atenuação do potencial tóxico das matrizes tratadas (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

Empregar múltiplas técnicas de biorremediação estimula o processo de remediação, o que pode se tornar uma solução eficiente para a “remoção de contaminantes orgânicos persistentes do ambiente” (HUANG et al., 2005 apud VIANNA, 2008, p. 12).

Diante disso, serão explicitadas no Quadro 2 algumas tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos que podem ser utilizadas:

Tecnologias	Tipo	Processo	Descrição	Contaminantes
Biorremediação	<i>In situ</i>	Biológico	Altera as condições bioquímicas naturais do solo para acelerar a degradação por micro-organismos.	CHC E BTEX
Atenuação natural	<i>In situ</i>	Biológico	Monitoramento inteligente de parâmetros indicadores de atenuação natural para validar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas.	CHC, BTEX e HPA
Desorção térmica	<i>Ex situ</i>	Térmico	Materiais escavados são incinerados para extração de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis.	HPA, PCB e pesticidas
Lavagem do solo	<i>In situ/ Ex situ</i>	Físico-químico	A lavagem do solo através de fluidos apropriados promove a extripagem e a biodegradação. Os compostos químicos como surfactantes podem ser adicionados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes.	CHC E BTEX
Fitorremediação	<i>In situ</i>	Biológico	Plantas apropriadas são usadas para promover a extração/ biodegradação de compostos orgânicos e metais do solo.	HPA, metais pesados e pesticidas
Bioventilação	<i>In situ</i>	Biológico	Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através da aeração da zona vadosa.	CHC E BTEX
<i>Air Sparging</i>	<i>In situ</i>	Físico	Remoção física de contaminantes voláteis e semivoláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada.	CHC, BTEX e HPA
Extração por solvente	<i>Ex situ</i>	Químico/ Físico	Remove a porção afetada do solo e lavagem do mesmo com solventes orgânicos para óleos ou petróleos.	CHC, BTEX e HPA

Quadro 2: Tecnologias de tratamento de compostos orgânicos e inorgânicos

Fonte: Adaptado de Silva (2007)

Nota: CHC: Compostos de hidrocarbonetos clorados; BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno; HPA: hidrocarboneto policíclico aromático; PCB: bifenilo policlorado

5 Considerações finais

Atendendo aos objetivos expostos na presente revisão, onde foram descritas as características de toxicidade do creosoto, as técnicas analíticas empregadas para a caracterização e os métodos de remediação de áreas contaminadas por esse poluente, pode-se concluir que pela atividade de aplicação do creosoto em dormentes de madeira para promover a imunização destes contra o ataque de agentes xilófagos, no caso estudado desta Unidade de Conservação de Proteção Integral, houve despejo do poluente orgânico no meio natural, sem análise da sua toxicidade. Desta forma ocorreu a contaminação edáfica e hídrica com potencial de contaminação das fontes de abastecimento humano no interior da REBIO União, que é uma área que possui grande biodiversidade natural, com mananciais que contribuem para o abastecimento humano, o que representa essencial relevância ecológica para a manutenção da sadia qualidade de vida humana e ambiental.

Diante disso, é de grande relevância executar um estudo aprofundado sobre a contaminação por creosoto para determinar o tamanho do passivo ambiental presente na REBIO União. Os estudos realizados até o presente para investigação do passivo ambiental provocado pela contaminação por creosoto não foram detalhados o suficiente para produzir indicativos satisfatórios acerca da extensão da contaminação, da quantidade de creosoto ainda existente no interior da REBIO União, e dos níveis de creosoto porventura presentes na água e/ou no solo, uma vez que a atividade de tratamento de dormentes foi interrompida há 20 anos. Tendo em vista que as sub-bacias existentes na Reserva fluem para a bacia do rio Macaé e podem estar carreando esses poluentes, se tal contaminação for verificada, há riscos para a população que utiliza a água de abastecimento público que é captada a jusante dos corpos hídricos que perpassam esta UC. Pelo fato de os compostos químicos do creosoto exibirem carcinogenicidade não só para humanos mas também para animais, há adicionalmente um potencial de comprometimento à biodiversidade que a UC se propõe a conservar.

| 149 |

Referências

ANDRADE, J. A. et al.. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v.35, n. 3, p. 17 - 43, 2010.

ANJOS, R. B. dos. *Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

APRILL, W. et al. Assessing Detoxification and Degradation of Wood Preserving and Petroleum Wastes in Contaminated Soil. International Solid Waste Association. *Waste Management Research*, v.8, n. 45-65, 1980.

BERNOTH, L.; FIRTH, I.; MCALLISTER, P.; RHODES, S. Biotechnologies for remediation and pollution control in the mining industry. *Miner. Metall. Proc.*, v.17, p.105-111, 2000.

BRASIL. *Constituição da República Federativa do Brasil de 1988*. Brasília, DF: Senado, 1988.

BRASIL. *Decreto de 22 de abril de 1998*. Cria a Reserva Biológica União, no Estado do Rio de Janeiro, e dá outras providências. Brasília, DF: Senado, 1998.

BRASIL. *Lei nº 3.115, de 16 de março de 1957*. Determina a transformação das empresas ferroviárias da União em sociedades por ações, autoriza a constituição da Rede Ferroviária S.A., e dá outras providências. Brasília, DF, 1957.

BRASIL. *Lei nº 4.797 de 20 de outubro de 1965*. Torna obrigatório, pelas empresas concessionárias de serviços públicos, o emprego de madeiras preservadas e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Seção 1, p. 10825, 22 out. 1965,

BRASIL. *Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981*. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF, 1981.

BRASIL. *Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000*. Institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF, 2000.

BRASIL. *Plano de Manejo da Reserva Biológica União: Resumo Executivo*. Rio de Janeiro: MMA/ICMBIO, 2008a.

BRASIL. *Plano de Manejo da Reserva Biológica União: Encarte 4, Planejamento*. Rio de Janeiro: MMA/ICMBIO, 2008b.

BRASIL. *Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012*. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nos 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nos 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória no 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. Brasília, DF, 2012.

BRASIL. Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira. Índice Monográfico 015. Óleo creosoto. ANVISA. *Diário Oficial da União*, Seção 3, p. 189, 15 maio 2002.

CAPUTO, V. *Relatório referente ao passivo ambiental na Reserva Biológica União*. Rio de Janeiro: UFRJ, 2006.

CETESB. Companhia Ambiental do estado de São Paulo. *Áreas Contaminadas. Etapas do Gerenciamento*. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/11-2/>>. Acesso em: maio 2016.

CHAKRADEO, P.P. et al. Effect of benzo(a)pireno and methyl(acetoxymethyl)nitrosamine

on thymidine uptake and induction of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in human fetal esophageal cells in culture. *Cellular Biology International*, Amsterdam, v. 17, n. 7, p. 671-676, 1993.

CHIARADIA, M. C. et al. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. Revisão. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil. *Quim. Nova*, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.

CONCISE International Chemical Assessment Document. Geneva: World Health Organization, 2004. v. 62. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm>>. Acesso em: 17 mar. 2017.

CONCEITOS básicos de Toxicologia. Paraná: Secretaria de Saúde do Paraná, 2016.

DANTAS, A. S. *Análise de sedimento de fundo: uma amostragem representativa do estuário Potengi/RN*, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DE PAULA, A. M. et al. Contaminação do solo com antraceno e creosoto e o crescimento vegetal e a colonização micorrízica pelo *Glomus etunicatum*. *R. Bras. Ci. Solo*, v.31, p.805-811, 2007.

EISLER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. *U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report*, n. 85(1.11), 1987.

EMBRAPA MEIO AMBIENTE. *Recuperação de Áreas Degradadas*. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/unidade/index.php?id=229&func=unid>>. Acesso em: 23 fev. 2014.

| 151 |

ENELL, A. et al. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere*, v.54, n.6, p. 707-14, 2004.

FERREIRA, M. I. P. et al. Relatório Técnico de visita à Reserva Biológica União para avaliação de passivo ambiental relacionado à contaminação com “Creosoto”. Macaé/RJ: PPEA. IFFluminense, 2014.

GAO, et al. Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals. *Chemosphere*, v. 65, n.8, p.1355-1361, 2006.

FREI BETTO. *Folha de São Paulo*, 24 dez. 2012.1998. Cad. 1, p. 3.

FRONZA, L. *Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS*. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS, 2006. p.126.

GIL, A. C. *Como elaborar projeto de pesquisa*. São Paulo: Atlas, 1991.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. *Unidades de Conservação: Ações para valorizar a biodiversidade*. Curitiba, 2005.

JANKOWSKY, I. P. Os creosotos na preservação de madeiras. *IPEF*, ESALQ-USP, Departamento de Ciências Florestais. Piracicaba, SP, n.34, p.5-14, dez.1986

JACQUES, R. J. S. et al. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Revisão Bibliográfica. *Ciência Rural. Santa Maria*, v. 37, n.4, p.1192-1201, jul./ago. 2007. ISSN 0103-8478. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/22261/000614626.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 2014.

LOPES, A. G. et al. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*. CETESB. Seção 1000, Conceituação. Projeto CETESB – GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit). São Paulo, 1999.

LOPES, A. G. et al. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*. CETESB. Seção 0010, Apresentação. Projeto CETESB – GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit). São Paulo, 2001.

LUCHESE, E. B. et al. *Fundamentos da química do solo*. Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, 2001. 182p.

MORESCHI, J. C. *Biodegradação e preservação de madeira*. . 4ª ed. Paraná: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, abr. 2013. v.2: Preservativos de madeira.

| 152 | NANO, G. et al. Combined slurry and solid phase bioremediations of diesel contaminated soil. *J. Hazard. Mater.*, v.B100, p.79-94, 2003.

NESTLER, F. H. M. *The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis*. Madison: Forest Products Laboratory, 1974. 31.p.

NETTO, A. D. P. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, São Paulo, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.

PIRES, F. R.; et al. Inferências sobre atividade rizosférica de espécies com potencial para a fitorremediação do herbicida tebutiuron. *R. Bras. Ci. Solo*, v.29, p.627-634, 2005.

SÁNCHEZ, L. H. *A desativação de empreendimentos industriais e a gestão do passivo ambiental*. Escola Politécnica da USP. In: CETESB. Ciclo de Cursos de Educação Ambiental. Gestão Ambiental no estado de São Paulo: Políticas, Planejamento e Gerenciamento. Gestão Ambiental do Solo. São Paulo, 2006.

SANIPLAN ENGENHARIA E ADMINISTRAÇÃO DE RESÍDUOS. *Destinação final de resíduos contaminados com creosoto: Avaliação de passivo ambiental*. Relatório final de atividades, Rio de Janeiro, 2000.

SANTANA, L. F. et al. Investigação de contaminação por HPA em antiga área de preservação de madeira na bacia hidrográfica do rio Taquari (RS). In: CBQ CONGRESSO BRASILEIRO DE

QUÍMICA: A Química e a Sustentabilidade, 49., 04 a 08 out. 2009, Porto Alegre/RS.

SILVA, E. L. da; MENEZES, E. M. *Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação*. 4. ed. rev. atual. Florianópolis: UFSC, 2005.

SILVA, P. T. de S. E. *Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. 199p. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química Fundamental. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Pernambuco. Recife/PE, 2007.

SIMS, R. C. et al. Waste/soil treatability studies for four complex industrial wastes: methodologies and results. *USEPA*, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, v. 1, p. 154, 1988.

VIANNA, F. V. *Acumulação de HPA pela Spartina alterniflora cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica*. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande. Programa de pós-graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica. Rio Grande/RS, ago. 2008.

VON BURG, R.; STOUT, T. Toxicology Update. *Journal of Applied Toxicology*, v. 12, n.2, p. 153-156, abr.1992.

WEISS, H.F. *The preservation of structural timber*. New York: McGraw-Hill, 1916. 361p.