UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDO DO SUL

INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

(PPG- Ecologia)

TESE DE DOUTORADO

Modelo para Análise de Risco Ecológico Associado a Emissões Atmosféricas em Ambientes Industriais

Magali da Silva Rodrigues

Orientador: Prof^{a}. Dr^{a}. Maria Teresa Raya Rodriguez

Porto Alegre, maio de 2009.

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Modelo para Análise de Risco Ecológico Associado a Emissões Atmosféricas em Ambientes Industriais

Magali da Silva Rodrigues

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia, do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para Obtenção do título de Doutor em Ciências com ênfase em Ecologia.

Orientador: Prof[a]. Dr[a]. Maria Teresa Raya Rodriguez

Comissão Examinadora

Prof[a]. Dr[a]. Catarina da Silva Pedrozo

Prof[a]. Dr[a]. Marlize Cantelli

Dr. Alexandre Arenzon

Porto Alegre, maio de 2009.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop and apply a model Ecological Risk Analysis (ERA) to classify the risks related to the atmospheric emissions in industrial areas using the vegetable bioindicator *Lolium multiflorum* and the application of ecological risks analysis principles in aquatic atmospheres and contaminated soils. This work was starting from January, 2005 to March, 2008 around of Petroleum Refinery area, the name Alberto Pasqualini, in two fixed samples stations localized in Canoas (29°55'07" S 51°10'54" 0) and Esteio (29°49'16" S 51°08'09") cities, Rio Grande do Sul state, Brazil. These stations have chemical and biological SO_2 emissions monitoring system. The proposed model for the ecologic risk evaluation associates the information from stressors' effects, which come from sulfur compounded gases emissions, at the receptors, that is, the vegetable bioindicator tissue accumulates pollutants (as sulfur) in the plants aerial parts. It was evaluated the following vegetable bioindicators parameters; sulfur concentration accumulated in the plants, chlorophyll *a* and biomass increased, classified in the study as "answers data". These "answers data" were linked to the SO_2 atmosphere concentration, which generate the "consequence data"; Toxic Potential Unit (TPU), Exposure Toxic Unit (ETU) and total sulfation. Based on the environmental quality data "guidelines" and the histograms of frequency it was possible to define the following risks categories: low, medium or high. The integration between the "consequence data" and "answers data" was made using the statistics correspondence multiple variable analysis that demonstrate indications of risks for the vegetation localized around the refinery, when it was exposed an TPU higher than the unit. During the 39 months of monitoring, the Esteio sample station presented 13% of TPU values in the category 3 or high risk. In the Canoas sample station, 26% of the TPU were classified as the high risk. In these two fixed samples stations it was possible measure of

TPU effects in the biological variable, as sulfur accumulation in the plants aerial parts, chlorophyll “a” reduction and biomass reduction. Based of this model analysis it will be possible to evaluate the ecological risks significance linked with industrial atmospheric emissions for all biota around the industrial area of study. This model will support others studies on dangerous effects over vegetable around industrial plants that are in similar conditions.

Key words: Ecological Risks Evaluation, biomonitoring, sulfur, Loliumm multiforum, atmospheric pollution.

SUMÁRIO

ABSTRACT 3

LISTA DE FIGURAS 6

LISTA DE TABELAS 9

AGRADECIMENTOS 11

RESUMO 12

APRESENTAÇÃO 14

1- INTRODUÇÃO GERAL, JUSTIFICATIVA e OBJETIVOS 16

2- ÁREA DE ESTUDO 23

3- ARTIGO 1 - MATERIAL E MÉTODOS 26

4- ARTIGO 2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 47

5- CONCLUSÃO GERAL 101

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 106

ANEXO 113

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2- ÁREA DE ESTUDO

Figura 1: Distribuição das estações de amostragem do monitoramento químico e biológico na área de influência das emissões atmosféricas da REFAP.

CAPÍTULO 3- ARTIGO 1

Figura 1: Estantes padronizadas para a exposição de vasos contendo as plantas de *L. multiflorum.*

Figura 2: Distribuição das estações de amostragem do monitoramento químico e biológico na área de influência das emissões atmosféricas da REFAP.

Figura 3: Etapas desenvolvidas na análise de risco ecológico da área de influência industrial.

Figura 4 : Representação gráfica da integração da variável resposta, enxofre foliar acumulado na gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE.

CAPÍTULO 4- ARTIGO 2

Figura 1: Histograma de freqüências para a variável teor de SO_2 médio da atmosfera em Esteio (EA4).

Figura 2: Histograma de freqüências para a variável teor de SO_2 médio da atmosfera em Canoas (EA9).

Figura 3: Média dos picos de concentração de SO_2 na estação amostral de Esteio (EA4).

Figura 4: Média dos picos de concentração de SO_2 na estação amostral de Canoas (EA9).

Figura 5: Histograma de freqüências para a Unidade Potencial Tóxica (UPT) em Esteio (EA4).

Figura 6: Histograma de freqüências para a Unidade Potencial Tóxica (UPT) em Canoas (EA9).

Figura 7: Tempo de exposição à concentração pico de SO_2 na estação amostral de Esteio (EA4).

Figura 8: Tempo de exposição à concentração pico de SO_2 na estação amostral de Canoas (EA9).

Figura 9: Histograma de freqüências para a Unidade Tóxica de Exposição (UTE) em Esteio (EA4).

Figura 10: Histograma de freqüências para a Unidade Tóxica de Exposição (UTE) em Canoas (EA9).

Figura 11: Média da variável taxa de sulfatação na EA10 para o período de monitoramento.

Figura 12: Histograma de freqüências para a taxa de sulfatação em Esteio (EA4).

Figura 13: Histograma de freqüências para a taxa de sulfatação em Canoas (EA9).

Figura 14: Histograma de freqüências para o teor de enxofre acumulado na parte aérea das folhas em Esteio (EA4).

Figura 15: Histograma de freqüências para o teor de enxofre acumulado na parte aérea das folhas em Canoas (EA9).

Figura 16: Média da variável teor de clorofila *a* em $mg.g^{-1}$ na EA10 para o período de monitoramento.

Figura 17: Histograma de freqüências para o teor de clorofila *a* em Esteio (EA4).

Figura 18: Histograma de freqüências para o teor de clorofila *a* em Canoas (EA9).

Figura 19: Média da variável ganho de biomassa na EA10 para o período de monitoramento.

Figura 20: Histograma de freqüências para o ganho de biomassa em Esteio (EA4).

Figura 21: Histograma de freqüências para o ganho de biomassa em Canoas (EA9).

Figura 22: Representação gráfica da integração da variável resposta, enxofre foliar acumulado na gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).

Figura 23: Representação gráfica da integração da variável resposta, enxofre foliar acumulado na gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

Figura 24: Representação gráfica da integração da variável resposta, ganho de biomassa da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).

Figura 25: Representação gráfica da integração da variável resposta, ganho de biomassa da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

Figura 26: Representação gráfica da integração da variável resposta, teor de clorofila *a* da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).

Figura 27: Representação gráfica da integração da variável resposta, teor de clorofila *a* da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

Figura 28: Representação gráfica da integração da variável explicativa, taxa de sulfatação, da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).

Figura 29: Representação gráfica da integração da variável explicativa, taxa de sulfatação, da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3- ARTIGO 1

Tabela 1: Classes de valores-limite para teor de enxofre na cultura padronizada da gramínea *L. multiflorum*, segundo Klumpp *et al.*(2001).

Tabela 2: Classificação dos indícios de risco para o teor de enxofre acumulado na parte aérea da cultura padronizada da gramínea de *L. multiflorum*.

CAPÍTULO 4- ARTIGO 2

Tabela 1: Classes de risco para a variável teor de SO_2 da atmosfera.

Tabela 2: Classes de risco para a variável Unidade Potencial Tóxica (UPT).

Tabela 3: Classes de risco para a variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE).

Tabela 4: Classes de risco para a variável taxa de sulfatação.

Tabela 5: Classes de valores-limite para teor de enxofre na cultura padronizada da gramínea *L. multiflorum*, segundo Klumpp *et al.*(2001).

Tabela 6: Classes de risco para o teor de enxofre acumulado na parte aérea da cultura padronizada da gramínea de *L. multiflorum*.

Tabela 7: Classes de risco para variável teor de clorofila *a*.

Tabela 8: Classes de risco para a variável ganho de biomassa.

ANEXO- ARTIGO 2

Tabela 1-a: Dados do teor de SO_2 médio para o período de estudo nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Tabela 2-a: Dados da variável Unidade Potencial Tóxica (UPT) para as estações amostrais de Esteio (EA4) E Canoas (EA9).

Tabela 3-a: Dados da variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE) para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Tabela 4-a: Dados da variável taxa de sulfatação para as estações amostrais de Esteio (EA4) E Canoas (EA9).

Tabela 5-a: Dados do teor de enxofre acumulado (%) na parte aérea do bioindicador *L. multiflorum* nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Tabela 6-a: Dados da variável teor de clorofila *a* em $mg.g^{-}1$ do bioindicador *L. multiflorum* nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Tabela 7-a: Dados dos indícios de risco para o ganho de biomassa para o período de estudo nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

AGRADECIMENTOS

Á REFAP S.A pela permissão de uso da área de estudo e suporte financeiro.

Á orientadora Profª. Drª.Maria Teresa Raya Rodriguez pela sua grande amizade, carinho, apoio, sugestões e imensa compreensão no decorrer do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela grande oportunidade de realização do curso de doutorado.

A secretária Silvana pela sua disposição e carinho com os alunos.

A direção do Centro de Ecologia, professoras Catarina da Silva Pedrozo e Maria Teresa Raya Rodriguez por permitir o uso dos laboratórios, equipamentos e materiais para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas Volmar, Soninha, Ramona, Dna. Araci, Dna. Neli, Manoel, Vera, Daniela, Karin, Armando pelo constante carinho e amizade.

Ao colega Marcelo Saraiva pelo carinho e auxílio na exposição e transporte dos bioindicadores vegetais.

Aos colegas do Laboratório de Bioindicação Vegetal Fábio, Estela e Gisele pelo suporte nas análises e auxílio no cultivo dos bioindicadores.

Ao NAE (Núcleo de Análise Estatística) da UFRGS pelo auxílio no tratamento estatístico dos dados, em especial à Profª. Drª. Jandyra Fachel e sua aluna Lisiane Moura.

Á minha família, em especial aos meus pais Antonio e Marlene pelo carinho, orientação, educação e estímulo para minha formação. Ao meu irmão, sogros, cunhado e cunhadas pelo incentivo e carinho constantes e, em especial, ao meu marido, João, pela sua compreensão, apoio e paciência para a concretização de mais uma etapa muito importante na minha vida.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e aplicar um modelo de Análise de Risco Ecológico (ARE) com vistas a classificar os riscos associados às emissões atmosféricas em áreas industriais a partir da utilização do bioindicador vegetal *Lolium multiflorum* e da aplicação dos princípios de análise de risco ecológico utilizado em ambientes aquáticos e solos contaminados. O trabalho foi desenvolvido no período de janeiro de 2005 a abril de 2008 no entorno da refinaria de petróleo, Alberto Pasqualini, através de duas estações amostrais situadas nos municípios de Canoas (29°55´07″ S 51°10´54″ O) e Esteio (29°49´16″ S 51°08´09″ O), Rio Grande do Sul, Brasil que possuem redes de monitoramento químico e biológico das emissões de SO_2. O modelo utilizado associou as informações provenientes do efeito dos estressores, oriundos das emissões atmosféricas de compostos de enxofre, nos receptores, ou seja, o tecido do bioindicador vegetal que tende a acumular poluentes, como o enxofre, na sua parte aérea. Foram avaliados os seguintes parâmetros nos bioindicadores vegetais: concentração de enxofre acumulado nas plantas, teor de clorofila *a* e ganho de biomassa, classificados neste estudo como variáveis respostas. Estas foram integradas aos dados de concentração de SO_2 da atmosfera, que deram origem as variáveis explicativas, unidade de potencial tóxico (UPT), unidade tóxica de exposição (UTE) e taxa de sulfatação. A partir dos dados de qualidade ambiental "guidelines" e dos histogramas de freqüência foram definidas as seguintes classes de risco: baixo, médio ou alto. A integração dos resultados obtidos das variáveis explicativas e de resposta foi realizada através de análise estatística multivariada de correspondência que demonstrou indícios de risco à vegetação do entorno da refinaria, quando estas foram submetidas a UPT maiores do que a unidade. Dos 39 meses de monitoramento, verificou-se que a estação amostral de Esteio apresentou 13% destes

com valores de UPT situados na classe 3, classificação de risco alto. Na estação amostral de Canoas, 26% das UPT foram classificadas como de indícios de risco alto. Nas duas estações amostrais estudadas, foi possível medir o efeito da UPT nas variáveis biológicas, tais como aumento do acúmulo de enxofre na parte aérea das plantas, redução do teor de clorofila *a* e redução de ganho de biomassa.

A partir do desenvolvimento deste modelo torna-se possível interpretar a significância dos riscos ecológicos associados a emissões atmosféricas industriais para toda a biota do entorno da área industrial. Este modelo servirá de base para a avaliação dos efeitos danosos da poluição atmosférica sobre a vegetação de localidades industriais com características semelhantes.

Palavras- Chave: avaliação de risco ecológico, biomonitoramento, enxofre, *Lolium multiflorum*, poluição atmosférica.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho consiste na tese **"MODELO PARA ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO ASSOCIADO A EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM AMBIENTAES INDUSTRIAIS"** desenvolvida no Programa de Pós-graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de doutor. Este trabalho será apresentado em 5 capítulos, quais sejam:

1 Introdução Geral, Justificativa e Objetivos:

Serão abordados os princípios da ferramenta de Análise de Risco Ecológico (ARE), a relevância da poluição atmosférica para a saúde humana e manutenção das espécies vegetais e os objetivos geral e específicos do trabalho desenvolvido.

2 Área de Estudo:

Neste capítulo será apresentada a área do entorno da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.) onde foi realizada a exposição dos bioindicadores vegetais e a avaliação dos dados do monitoramento químico da qualidade do ar.

3 Material e Métodos:

Este capítulo apresenta as etapas que foram consideradas no desenvolvimento do modelo de análise de risco ecológico (ARE) para avaliar os efeitos da poluição atmosférica sobre a vegetação do entorno da área industrial da Refinaria. Este capítulo deu origem ao artigo intitulado *"**Desenvolvimento de Modelo para Análise de Risco Ecológico Associado a Emissões Atmosféricas em Ambientes Industriais**"*, Rodrigues, M. S.; Raya-Rodriguez, M. T. M., submetido à publicação no periódico *Jourrnal of the Brazilian Society of*

Ecotoxicology em janeiro/2009, conforme comprovante em anexo, e apresentado no exame de qualificação no PPG- Ecologia em 18/12/2008. **(Artigo 1)**

4 Resultados e Discussão:

Este capítulo apresenta os resultados da aplicação do modelo desenvolvido de análise de risco ecológico (ARE) apresentado no Artigo 1. Estes resultados apresentam a integração dos dados do monitoramento químico da qualidade do ar e seus efeitos nos bioindicadores vegetais através da análise estatística de correspondência. Este capítulo deu origem ao artigo intitulado **"*Modelo para Análise de Risco Ecológico Associado a Emissões Atmosféricas em Ambientes Industriais*"**, Rodrigues, M. S.; Raya-Rodriguez, M. T. M. que será submetido à publicação no periódico *Environmental Chemistry* **(Artigo 2)**

5 Conclusão Geral:

Com base nos resultados apresentados no capítulo 4, serão abordadas as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

6 Referências Bibliográficas:

Serão apresentadas todas as referências utilizadas na elaboração do trabalho como um todo, incluindo os artigos 1 e 2.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A qualidade do ar é o termo que, normalmente, é utilizado para traduzir o grau de poluição do ar que respiramos. A poluição do ar é provocada por uma mistura de substâncias químicas, lançadas no ar ou resultantes de reações químicas, que alteram o que seria a constituição natural da atmosfera, predominantemente de 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio (Braga, 2002).

Dentre as principais fontes de poluição atmosférica pode-se citar a queima de combustíveis fósseis para a produção de energia, ocasionando sérios problemas de episódios críticos de poluição em regiões da Europa e EUA. E também, a crescente industrialização e o crescimento acelerado de grandes centros urbanos que ocasionou uma demanda desordenada nos meios de transportes (Bourotte, 2002 e Sandrin, 2007). Assim, pode-se dizer que a partir da metade do século XX começou a surgir um tipo de poluição associada às emissões veiculares. Atualmente, já se reconhece que os principais poluentes presentes na atmosfera da maioria dos países industrializados e em desenvolvimento estão relacionados à grande emissão proveniente dos veículos automotores, e secundariamente, às emissões originadas de processos industriais (Bourotte, 2002 e Sandrin, 2007). Gases poluentes como SO_2, H_2S, NO_2, NH_3, HCl, Cl_2 e O_3, assim como material particulado, são constantemente lançados na atmosfera de nossas cidades, podendo ser nocivos à saúde e ao meio ambiente. Um dos principais poluentes lançados na atmosfera é o SO_2 decorrente do alto fluxo de veículos que circulam nas ruas e avenidas e da fumaça das chaminés das industrias, em decorrência de seus processos produtivos (Rodrigues *et*

al., 1997). As emissões de enxofre, originadas pelas atividades humanas, tiveram sua origem a partir da Revolução Industrial, por volta do século XIX. Atualmente, chegam a atingir cerca de 50% das emissões naturais desse elemento. Segundo Colvill, 1983 concentrações de SO_2 entre 50 e 150 $\mu g.m^{-3}$ são capazes de provocar reduções no crescimento de liquens e plantas sensíveis.

Exposições crônicas a esses gases agressivos e material particulado inalável, proveniente tanto da queima em chaminés, quanto do grande fluxo de veículos, têm sido ligada a doenças respiratórias crônicas, principalmente em crianças e idosos (Bates, 1992). A interdependência entre infecções virais e alterações de crescimento e metabolismo de vegetais com o ar poluído ainda permanece em aberto. Contudo, observa-se que áreas com maiores concentrações de ar poluído apresentam maiores incidências de infecções respiratórias. A estimativa das taxas de emissão de gases agressivos é essencial para determinar o impacto ambiental causado por elas e verificar sua concordância com a regulamentação da legislação. A determinação da taxa de emissão dos poluentes atmosféricos é, normalmente, realizada através de equipamentos automáticos de amostragem do ar que utilizam princípios físicos e químicos que darão origem aos resultados de concentração dos gases agressivos na atmosfera.

A avaliação da poluição atmosférica também pode ser realizada através do uso de bioindicadores vegetais. As plantas consideradas bioindicadoras da poluição atmosférica são aquelas capazes de apresentar respostas qualitativas e/ou quantitativas, conservativas, mensuráveis e dose-dependentes quando expostas a uma atmosfera poluída (Sandrin, 2007). A bioindicação utiliza as reações de organismos vivos frente a agentes estressores para obtenção de informações sobre a qualidade do ambiente onde esses organismos ocorrem. Distinguem-se dois

grandes grupos de indicadores, os indicadores de reação, baseados na reação a estímulos do ambiente e os indicadores de acumulação, caracterizados pelo aumento na concentração de poluentes em seus tecidos (Arndt, 1991). Nos vegetais podemos avaliar o impacto da poluição atmosférica através de respostas fisiológicas, bioquímicas, morfológicas e através de acumulação de substâncias (Larcher, 2000).

Algumas respostas dos efeitos sobre as espécies e a vegetação tropical foram descritos por Klumpp *et al.* (1994), Arndt *et al*. (1995), Klumpp *et al.* (1996), Oliva *et al.* (1997), Domingos *et al.* (1998), Domingos *et al.* (2004), Perry (2007), Divam Junior *et al.* (2007), Divan Junior *et al.* (2008). Gramíneas têm sido largamente utilizadas como bioindicadoras de poluição atmosférica, principalmente no que se refere ao acúmulo de SO_2 e elementos metálicos Klumpp *et al.* (2004). O acúmulo destas substâncias pode ser empregado como um indicador de poluição ambiental (Raya-Rodriguez, 2000). Tendo em vista que a gramínea *Lolium multiflorum*, é um bioindicador de acumulação, os quais se caracterizam por apresentar tolerância frente à poluição atmosférica, isto é, acumulam quantidades significativas de contaminantes sem demonstrar efeitos tóxicos sobre o metabolismo, este vegetal é bastante utilizado para avaliar a poluição atmosférica em locais com grandes concentrações de enxofre (Divan Junior ,1994).

Em grandes centros urbanos, onde a contaminação do ar por SO_2 e metais pesados associado ao material particulado, apresenta-se muitas vezes em níveis elevados, o biomonitoramento *com L. multiflorum* tem sido utilizado com sucesso para avaliar a qualidade do ar em áreas industriais, como por exemplo, no estado de São Paulo, no entorno do Complexo Industrial de Cubatão (Klumpp *et al.,* 1994, 1996; Domingos, *et al*., 1998; Sant´Anna *et al*., 2004). No Sul do Brasil, o estresse produzido pela poluição atmosférica em plantas

bioindicadoras, como o *L. multiflorum* foi reportado por Raya-Rodriguez (2000) e Divan Junior (1994) na Região Metropolitana de Porto Alegre.

Para algumas questões específicas a estimativa da taxa de emissão de gases agressivos para a atmosfera pode não ser suficiente para a avaliação da viabilidade ambiental. A análise de risco ecológico (ARE) é uma ferramenta que pode interagir com estes resultados de forma a complementar esta avaliação. Enquanto os estudos de impacto ambiental (EIA) nos dão respostas sobre a viabilidade ambiental de um empreendimento através da análise dos impactos previsíveis associados ao mesmo, a análise de risco ecológico, para complementar a avaliação sobre a viabilidade ambiental do empreendimento, tenta classificar ou quantificar os riscos associados à determinada ação antrópica. A análise de risco ecológico permite definir locais críticos de qualidade ambiental e auxilia na tomada de decisão das localidades que necessitam receber recursos, a fim de minimizar esta condição. A análise de risco ecológico através do uso de bioindicadores aquáticos (Parkhurst *et al.*, 1996) e de bioindicadores de solos contaminados (Niemeyer, 2007) têm sido utilizada. Nesses modelos, o efeito dos estressores (poluentes) nos receptores (organismos) tem sido avaliado através de testes de toxicidade em organismos aquáticos como bentos, bioacumulação de poluentes em tecidos de peixes e ensaios agudos com invertebrados de solo.

Carpenter (1995) afirma que a análise de risco tenta quantificar os riscos à saúde humana, aos bens econômicos e aos ecossistemas gerados a partir de atividades humanas e fenômenos naturais que causam perturbações ao meio ambiente. Para Canter & Knox (1990), um dos aspectos chave da análise de risco está associado à determinação do transporte e destino de produtos químicos nas águas de superfície e subterrâneas, no ar e no solo. Outro aspecto chave,

segundo os autores, está relacionado à determinação dos efeitos desses químicos que são liberados na natureza.

Um dos grandes desafios desta pesquisa foi desenvolver um modelo de ARE inovador capaz de estimar os riscos ecológicos provenientes de emissões atmosféricas industriais, através da aplicação de um modelo semelhante ao proposto para avaliação de risco em ambientes aquáticos e solos contaminados. Cabe ressaltar que a aplicação de tal ferramenta se faz notória principalmente, ao potencial de sinergismo desses gases no ambiente.

Tendo em vista que a gramínea *L. multiflorum* apresenta tolerância frente à poluição atmosférica e que estudos apontam que há redução de crescimento de *L. multiflorum* quando estes são submetidos a concentrações elevadas de SO_2 (Ashenden & Willians, 1980) esta pesquisa trabalhou com a hipótese de avaliar os riscos ecológicos provenientes de emissões atmosféricas a partir do efeito dos estressores (compostos de enxofre) sobre os organismos (plantas de *L. multiflorum*), através da utilização das seguintes determinações: conteúdo de clorofila *a*, biomassa e concentração de enxofre acumulado na parte aérea das folhas. A escolha da gramínea padronizada *L. multiflorum* para o desenvolvimento deste trabalho, bem como a localização estratégica das estações amostrais, se deve principalmente a rede de biomonitoramento da qualidade do ar existente na região do estudo.

No Brasil, a análise de risco ecológico é um instrumento muito pouco utilizado, mas com o uso crescente, o que se aproxima muito da realidade de outros países considerados mais desenvolvidos (Souza, 1998). Assim, ao complementar a avaliação sobre a viabilidade ambiental do empreendimento, a análise de risco ecológico torna-se útil não só para o licenciamento

ambiental de novas atividades, como também para atividades que são potencialmente poluidoras e agressivas ao meio ambiente e ao homem.

1.2 JUSTIFICATIVA e OBJETIVOS

A análise de risco ecológico (ARE) é caracterizada por um processo que avalia a probabilidade da ocorrência de um efeito adverso no ambiente como a redução de biodiversidade, alterações na cadeia alimentar ou instabilidade do ecossistema, devido à exposição a um ou mais estressores ambientais por um determinado período de tempo (USEPA, 1997). A aplicação de tal ferramenta se faz notória em atividades industriais que provocam a emissão de gases para a atmosfera, onde em muitos casos, a estimativa da taxa de emissão de gases agressivos pode não ser suficiente para a avaliação da viabilidade ambiental dos empreendimentos.

Os locais selecionados para a realização deste trabalho foram duas estações amostrais situadas no entorno da área industrial da Refinaria Alberto Pasqualini. A área do entorno da Refinaria foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, pois é uma fonte emissora praticamente constante de poluentes atmosféricos, como gases de enxofre e material particulado, provenientes da queima de combustíveis em fornos e caldeiras, e também por possuir redes de monitoramento químico e biológico das emissões de compostos gasosos de enxofre o que possibilita a integração dos dados destes monitoramentos para a aplicação do modelo de análise de risco ecológico (ARE).

O presente trabalho apresenta como objetivos os seguintes tópicos:

- Elaborar um modelo conceitual do local, com a identificação dos riscos perceptíveis, levantamento das emissões provenientes da refinaria, identificação dos alvos fisiológicos, principais receptores e vias de exposição.

- Integrar os dados do monitoramento químico e biológico existentes na área industrial para a aplicação do modelo de análise de risco ecológico (ARE).

Para tanto, o trabalho apresentará nos capítulos 3 e 4 os artigos científicos que serão publicados em periódicos da área e no capítulo 5 serão apresentadas as considerações finais sobre os resultados obtidos, destacando as principais conclusões do presente trabalho.

CAPÍTULO 2

ÁREA DE ESTUDO

2 ÁREA DE ESTUDO

O estudo aborda o entorno da área industrial da Refinaria Alberto Pasqualini situada na divisa entre os municípios de Canoas (29°55´07″ S 51°10´54″ O) e Esteio (29°49´16″ S 51°08´09″ O) (Rio Grande do Sul, Brasil) e compreende uma área de aproximadamente 560ha (Figura 1). A área está localizada na região fisiográfica da depressão central no estado do Rio Grande do Sul junto a BR 116 e a 20Km do centro de Porto Alegre (Perry, 2007).

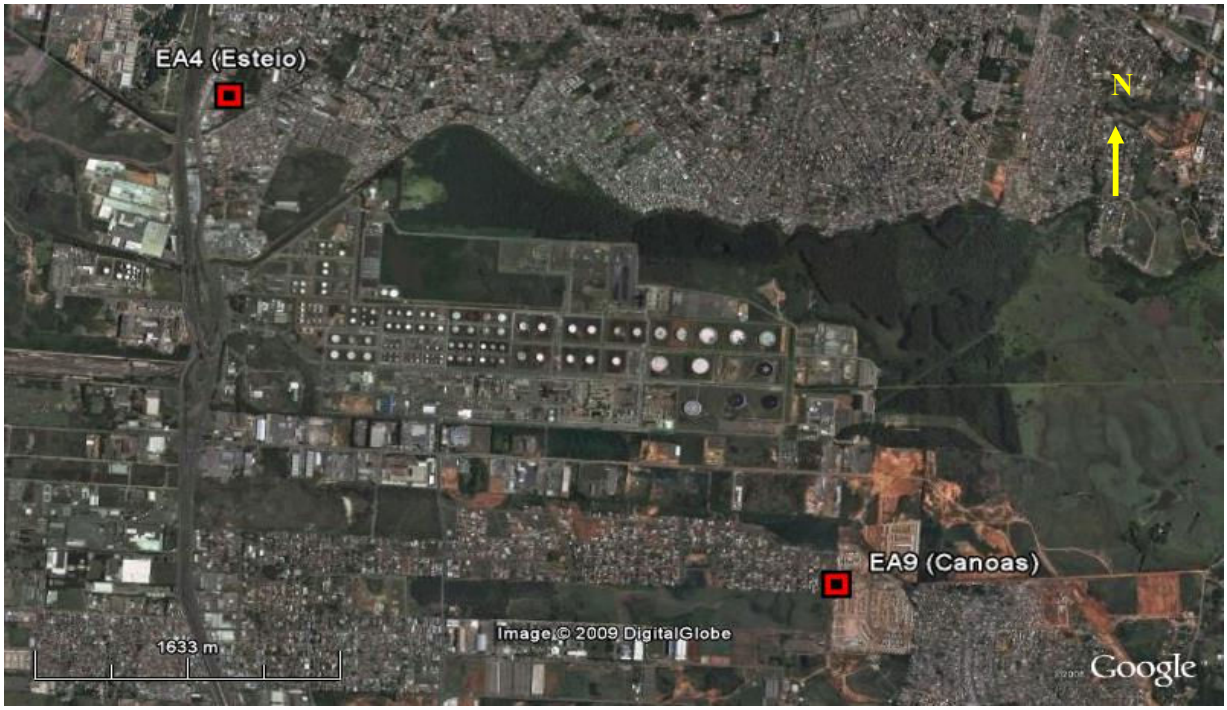


Figura 1: Distribuição das estações de amostragem do monitoramento químico e biológico na área de influência das emissões atmosféricas da REFAP.

Topograficamente, o terreno é plano e com uma cota altimétrica média de 22m acima do nível do mar. O clima da região é subtropical, *Cfa* (clima temperado úmido com verão quente)

segundo o sistema Köppen (Moreno, 1961). Possui uma temperatura amena, com média máxima de 24°C e média mínima de 15°C, precipitação pluviométrica anual de 1350 mm (Leite *et al.*, 2003). A direção predominante dos ventos (noroeste) faz com que grande parte dos poluentes emitidos seja dispersa em direção à estação amostral localizada no município de Esteio (EA4). A região entre as duas cidades é bastante populosa, com população estimada em 405.274 habitantes (IBGE, 2007), sendo cerca de 76% destes residentes no município de Canoas. Vários estudos para avaliação dos efeitos da poluição atmosférica nesta região já foram realizados, entre eles Silva (2000), Raya-Rodriguez (2003-a e 2003-b), Perry (2007), Beltrami (2008), Coronas (2008) e Lemos (2008).

A Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) foi selecionada para o desenvolvimento deste trabalho por ser uma fonte emissora praticamente constante de poluentes atmosféricos, como o SO_2, e por possuir dois tipos de redes de monitoramento da qualidade do ar, quais sejam: rede de monitoramento químico e rede de monitoramento biológico. Os locais do entorno da área industrial onde foi realizada a pesquisa, estão representados pelas estações amostrais EA4 e EA9, localizadas respectivamente nos municípios de Esteio ($29^0$51’26’’ S $51^0$10’42’’ O) e Canoas ($29^0$53’01’’ S $51^0$08’40’’ O). Além das estações amostrais citadas, este estudo, contou com uma estação de referência (EA10) localizada no Campus do Vale da UFRGS ($30^0$04’28’’ S $51^0$07’25’’ O) (POA, RS, Brasil) em ambiente livre de contaminação por compostos gasosos de enxofre, situada a 40km da REFAP.

Os dados da concentração de SO_2 são obtidos através da rede automática de monitoramento químico da qualidade do ar, também denominada, AR DO SUL. Estes gases são analisados

continuamente pelo equipamento Environnement que fornece resultados a cada 15 minutos com concentrações na ordem de $\mu g.m^{-3}$. O SO_2 é medido pelo método de Fluorescência Ultravioleta com faixa de medição de 0-1ppm ($1x10^3$ $\mu g.m^{-3}$) e limite de detecção de 1ppb (2,62 $\mu g.m^{-3}$). Além das concentrações de SO_2 que foram utilizadas neste estudo, a rede automática caracteriza as condições atmosféricas locais através dos dados de concentração gerados periodicamente dos seguintes parâmetros: de Material Particulado Inalável (PI_{10}), Dióxido de Enxofre (SO_2), Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), Óxidos de Nitrogênio (NOx), Monóxido de Carbono (CO) e Ozônio (O_3), bem como os parâmetros meteorológicos de Direção do Vento (DV), Velocidade do Vento (VV), Temperatura (T), Umidade Relativa (UR), Pressão Atmosférica (P), Radiação Total (R) e Ultra Violeta (UVA).

Os dados do monitoramento biológico são oriundos do biomonitoramento ativo da qualidade do ar na área industrial da Refinaria que teve início em agosto de 2001 através do contrato firmado entre a REFAP e UFRGS para a execução do *"Programa de Biomonitoramento da Qualidade do Ar na Área de Influência da REFAP, Canoas, RS"*. Este programa avaliou entre outros parâmetros o teor de clorofila *a*, biomassa, enxofre acumulado na parte aérea das plantas e taxa de sulfatação para o período de janeiro de 2005 a março de 2008. Estes dados foram utilizados para a integração dos parâmetros químicos e biológicos e aplicados no modelo proposto para análise de risco, conforme apresentado no Artigo 1.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

ARTIGO 1

DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO ASSOCIADO A EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM AMBIENTES INDUSTRIAIS [1]

---

[1]Artigo submetido para publicação no periódico *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology* em janeiro de 2009. Autores: Rodrigues, M. S., Raya-Rodriguez, M. T.M.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo de análise de risco ecológico com vistas a classificar os riscos associados às emissões atmosféricas em áreas industriais a partir da utilização do bioindicador vegetal *Lolium multiflorum*. O trabalho foi desenvolvido no entorno de uma refinaria de petróleo, em Canoas (Rio Grande do Sul, Brasil). O processo industrial representa uma fonte emissora importante de poluentes atmosféricos, como gases de enxofre e material particulado, provenientes da queima de combustíveis em fornos e caldeiras, possuindo uma rede de monitoramento químico e biológico das emissões de SO_2. O modelo proposto para a avaliação do risco ecológico associa as informações provenientes do efeito dos estressores, oriundos das emissões atmosféricas de compostos de enxofre, nos receptores, ou seja, o tecido do bioindicador vegetal que tende a acumular poluentes, como o enxofre, na sua parte aérea. A partir dos dados obtidos, foi desenvolvido um modelo de análise de risco ecológico para caracterizar os riscos e possibilitar a interpretação da significância destes para toda a biota do entorno. Este modelo servirá de base para avaliação dos efeitos danosos da poluição atmosférica sobre a vegetação de localidades industriais com características semelhantes.

Palavras-chave: avaliação de risco ecológico, biomonitoramento, enxofre, *Lolium multiflorum*, poluição atmosférica.

ABSTRACT

This evaluation objective was to develop an ecologic risk analysis model to classify gas emission risks in industrial areas using *Lolium multiflorum* (bioindicator). This evaluation was developed around a petroleum refinery in Canoas (Rio Grande do Sul, Brazil). Its industrial process represents an important emission source in the region, because this facility generates a relevant amount of gases, such as sulfur gas and particulates, from fuel oil burn in boilers and ovens. The petroleum refinery has a SO_2 chemical and biological monitoring program. The proposed model for the ecologic risk evaluation associates the information from stressors' effects, which come from sulfur compounded gases emissions, at the receptors. The vegetable bioindicator tissue accumulates pollutants (as sulfur) according to its level of exposition. From the trials data, it was developed an ecologic risk model that will be very helpful to understand these risks and how these pollutants affect the local biota. This model will support others studies on dangerous effects over vegetable around industrial plants that are in similar conditions.

***Key words**:* risk assessment, biomonitoring, *Lolium multiflorum*, sulphur, atmospheric pollution.

3.1 INTRODUÇÃO

A análise de risco ecológico (ARE) é caracterizada por um processo que avalia a probabilidade da ocorrência de um efeito adverso no ambiente como a redução de biodiversidade, alterações na cadeia alimentar ou instabilidade do ecossistema, devido à exposição a um ou mais estressores ambientais por um determinado período de tempo (USEPA, 1997). Na prática, a ARE avalia impactos ecológicos resultantes das atividades humanas e envolve a descrição, quantitativa ou qualitativa, da provável ocorrência de um acontecimento ecológico indesejado, (Kolluru, 1996). Estudos recentes apontam como uma importante ferramenta para avaliar a sustentabilidade dos ecossistemas, além de ser um instrumento fundamental dos processos de decisão sobre a gestão de locais poluídos, permitindo avaliação mais precisa dos riscos reais para os receptores ecológicos potencialmente afetados pelo(s) contaminante(s) (Sousa, 2005). A metodologia de ARE descreve uma seqüência lógica de atividades e decisões a serem implementadas, a partir de um problema ambiental que possa representar perigo e risco para o ambiente e a sociedade local. Muito embora a ARE seja fortemente influenciada pela comparação das concentrações ambientais com os valores orientadores, qualquer esquema de ARE deve possuir uma forte componente de bioensaios, tais como o uso de testes toxicológicos, biomarcadores ou bioindicadores (Niemeyer, 2007). Estes são fundamentais em todo o processo, pois incorporam a interação entre os contaminantes e as propriedades ambientais, possibilitando avaliação ecologicamente relevante dos efeitos derivados da exposição.

Vários países já adotaram a avaliação e o gerenciamento do risco no contexto de gestão ambiental, como é o caso do Canadá, Alemanha, Holanda e Estados Unidos (Casarini, 1996). No Brasil ainda não é utilizada como ferramenta para cumprimento das leis ambientais ou como

norteadora das tomadas de decisões de proteção ambiental, e sua metodologia ainda não está bem definida e amadurecida, sendo comumente utilizados modelos americanos ou holandeses (Pedroso, *et al.*,2002). As etapas no processo de avaliação de risco ecológico são representadas pelas seguintes atividades (USEPA, 1997):

1 Formulação do problema, levantamento de informações e desenvolvimento do modelo conceitual de ARE;
2 Caracterização da exposição ambiental (*screening*);
3 Caracterização dos efeitos ecológicos;
4 Caracterização do risco e critérios de decisão.

A ARE através do uso de bioindicadores aquáticos tem sido mais freqüentemente utilizada (Parkhurst *et al.,* 1996). Nesses modelos o efeito dos estressores (poluentes) nos receptores (organismos) tem sido avaliado através de testes de toxicidade em organismos aquáticos como organismos bentônicos e de bioacumulação de poluentes em tecidos de peixes.

Cabe ressaltar que a aplicação de tal ferramenta se faz notória em atividades industriais que provocam a emissão de gases para a atmosfera, devido principalmente ao potencial de sinergismo desses gases no ambiente, onde em muitos casos, a estimativa da taxa de emissão de gases agressivos pode não ser suficiente para a avaliação da viabilidade ambiental dos empreendimentos.

Um dos grandes desafios deste trabalho foi desenvolver um modelo de ARE inovador capaz de estimar os riscos ecológicos provenientes de emissões atmosféricas industriais, através

da aplicação de um modelo semelhante ao proposto para avaliação de risco em ambientes aquáticos e solos contaminados.

Tendo em vista que a gramínea *Lolium multiflorum* (azevém) é um bioindicador de acumulação que apresenta tolerância frente à poluição atmosférica, esta é bastante utilizada para avaliar a poluição em locais de grande concentração gases poluentes, como enxofre, flúor e metais (Ashenden & Williams, 1980; Divan Junior, 1994; Klumpp *et al.,* 2001; Oliva & Figueiredo, 2005). Estudos apontam que há redução de crescimento de *L. multiflorum* quando estes são submetidos a concentrações elevadas de SO_2 (Ashenden & Willians, 1980). Neste sentido, é possível avaliar os riscos ecológicos provenientes de emissões atmosféricas a partir do efeito dos estressores (compostos de enxofre) sobre os organismos (plantas de *L. multiflorum*), através da utilização das seguintes determinações: conteúdo de clorofila *a*, biomassa e concentração de enxofre acumulado na parte aérea das folhas. A escolha da gramínea padronizada *L. multiflorum* para o desenvolvimento deste trabalho, bem como a localização estratégica das estações amostrais, se deve principalmente a rede de biomonitoramento da qualidade do ar existente na região do estudo.

3.2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste estudo foi elaborar um modelo conceitual de análise de risco ecológico para emissões atmosféricas na área de influência da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.), localizada no município de Canoas, RS, Brasil. A partir dos dados de SO_2, obtidos com o monitoramento químico automático, taxa de sulfatação, conteúdo de clorofila, biomassa e concentração de enxofre acumulado na parte aérea das folhas do bioindicador, obtidos

do monitoramento biológico, foi desenvolvido um modelo de análise de risco ecológico que poderá servir de base para regiões industrializadas com características semelhantes. Os objetivos específicos são:

1 Elaborar um modelo conceitual do local, com a identificação dos riscos perceptíveis, levantamento das emissões provenientes da refinaria, identificação dos alvos fisiológicos, principais receptores e vias de exposição.

2 Identificação dos parâmetros utilizados na construção do modelo conceitual.

3.3 PLANEJAMENTO PARA O DESENVOLVIMENTO E EXECUÇÃO DO MODELO ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO (ARE)

3.3.1 CENÁRIO DE EXPOSIÇÃO

A área de influência da refinaria de petróleo Alberto Pasqualini (REFAP) recebe as emissões atmosféricas, como gases de enxofre e material particulado, provenientes da queima de combustíveis em fornos e caldeiras, sendo continuamente avaliada por uma rede de monitoramento químico da qualidade do ar. A área industrial está localizada na divisa entre os municípios de Canoas (29°55´07″ S 51°10´54″ O) e Esteio (29°49´16″ S 51°08´09″ O), junto a BR 116, região fisiográfica da depressão central no estado do Rio Grande do Sul. (Perry, 2007). Topograficamente, o terreno é plano e com uma cota altimétrica média de 22m acima do nível do mar. O clima da região é subtropical, *Cfa* (clima temperado úmido com verão quente) segundo o sistema Köppen (Moreno, 1961). A direção predominante dos ventos (noroeste) faz com que grande parte dos poluentes emitidos seja dispersa em direção ao município de Esteio. Possui uma

temperatura amena, com média máxima de 24°C e média mínima de 15°C, precipitação pluviométrica anual de 1350 mm (Leite *et al.*, 2003). A região entre as duas cidades é bastante populosa, com população estimada em 405.274 habitantes (IBGE, 2007), sendo cerca de 76% destes residentes no município de Canoas. Vários estudos para avaliação dos efeitos da poluição atmosférica nesta região já foram realizados, entre eles Silva (2000), Raya-Rodriguez (2003-a e 2003-b), Perry (2007), Beltrami (2008), Coronas (2008) e Lemos (2008).

Estudos existentes do monitoramento biológico analisam e determinam o enxofre acumulado na parte aérea das plantas com posterior comparação com a referência nacional (Resolução CONAMA 03/90) e com os valores-limite para o teor de enxofre na cultura padronizada *L. multiflorum* (Klumpp *et al.*, 2001). Estes estudos não abordam a avaliação de risco ecológico proveniente das emissões atmosféricas.

O modelo de avaliação de risco ecológico proposto para o local integra a avaliação da exposição do bioindicador *L. multiflorum* com os efeitos da contaminação por compostos gasosos de enxofre. Ensaios de determinação do conteúdo de clorofila (Sesták, 1971), biomassa (Grunwald, 1998), concentração de enxofre acumulado na parte aérea das folhas (LECO, 1994) e determinação da taxa de sulfatação (AIHL, 1971) foram realizados nos organismos receptores (plantas de *L. multiflorum*) para avaliar o efeito dos estressores (compostos de enxofre).

As condições atmosféricas locais foram obtidas com base nas informações do monitoramento automático realizado pela Refinaria e a caracterização das fontes emissoras pelas informações contidas na Licença de Operação da empresa (LO N° 7843/2007-DL), emitida pela

Fundação Estadual de Proteção Ambiental- FEPAM, órgão estadual de fiscalização ambiental do Estado do Rio Grande do Sul.

As plantas de *L. multiflorum* que compõem o biomonitoramento ativo da qualidade do ar, foram cultivadas em ambiente isento de contaminação (Casa de Vegetação), localizada no Centro de Ecologia/UFRGS. Um sistema de vasos contendo solo adubado foi utilizado sobre reservatórios com água (Figura 1). Após o período de cultivo, 30 dias, três vasos da espécie foram expostos por aproximadamente 30 dias em cada estação amostral do entorno da área de influência industrial (Figura 2). Além das estações amostrais localizadas na área industrial, Esteio (EA4) e Canoas (EA9), foi utilizada como estação de referência, por ser livre de contaminação industrial, uma estação amostral localizada no Campus do Vale da UFRGS, POA, RS, Brasil (EA10) .

Figura 1: Estantes padronizadas para a exposição de vasos contendo as plantas de *L. multiflorum*.

Figura 2: Distribuição das estações de amostragem do monitoramento químico e biológico na área de influência das emissões atmosféricas da REFAP.

A integração dos dados do monitoramento biológico e químico para a construção do modelo de ARE ocorreu nas estações amostrais localizadas nos municípios de Canoas (EA9) e Esteio (EA4) devido ao fato destas apresentarem os dois tipos de monitoramento. Os vasos foram expostos por aproximadamente um mês em estantes de exposição padronizadas a 1 m acima do solo. Os dados do monitoramento para o período de janeiro de 2005 a março de 2008 foram utilizados para o desenvolvimento do modelo de avaliação de risco ecológico. O desenvolvimento do modelo proposto engloba quatro etapas, conforme apresentado na Figura 3.

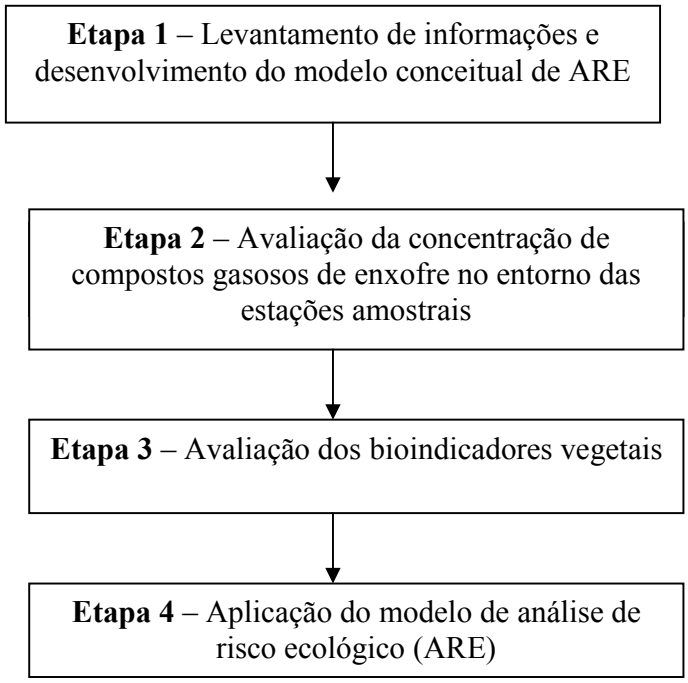


Figura 3: Etapas desenvolvidas na análise de risco ecológico da área de influência industrial.

3.3.2 ETAPA 1: LEVANTAMENTO DE INFORMAÇÕES E DESENVOLVIMENTO DO MODELO CONCEITUAL DE ARE

Configura-se como a primeira etapa do processo metodológico de avaliação de risco e envolve o levantamento e compilação de informações químicas e biológicas existentes sobre o local em questão. Nesta etapa deve-se identificar:

a) Contaminantes principais e fontes de contaminação

Os dados de concentração de dióxido de enxofre (SO_2) que dão suporte a essa caracterização são oriundos do monitoramento ambiental da qualidade do ar realizado na área de influência da Refinaria através da rede automática de monitoramento químico, denominada AR do SUL.

Estes gases são analisados continuamente pelo equipamento Environnement, fornecendo resultados de concentrações ($\mu g.m^{-3}$) a cada 15 minutos. O princípio químico de medição deste poluente é baseado no método de Fluorescência Ultravioleta com faixa de medição de 0-1ppm (0-1.10^3 $\mu g.m^{-3}$) e limite de detecção de 1ppb (2,62 $\mu g.m^{-3}$).

A caracterização das condições atmosféricas locais é determinada através dos dados de concentração gerados, periodicamente, de Material Particulado Inalável (PI10), Dióxido de Enxofre (SO_2), Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), Óxidos de Nitrogênio (NO_x), Monóxido de Carbono (CO) e Ozônio (O_3), bem como os parâmetros meteorológicos de Direção do Vento (DV), Velocidade do Vento (VV), Temperatura (T), Umidade Relativa (UR), Pressão Atmosférica (P), Radiação Total (R) e Ultra Violeta (UVA). Além disso, são identificadas as principais fontes geradoras de contaminação com base nas informações contidas na Licença de Operação da empresa.

b) Alvos fisiológicos

Devem ser identificados os alvos fisiológicos (*endpoints*) que representam os recursos ambientais que se deseja proteger em termos estruturais ou de funções do ecossistema, neste modelo representado pela vegetação situada na área de influência da refinaria. Para esta avaliação são utilizados os dados de exposição do monitoramento biológico com o bioindicador ativo, *L.*

multiflorum, a concentração de enxofre atmosférico acumulado nos tecidos das plantas, o teor de clorofila, responsável pela fotossíntese e o ganho de biomassa.

c) Receptores ambientais potencialmente em risco

Na avaliação de risco ecológico, a escolha de espécies-alvo, ou seja, os receptores ambientais potencialmente em risco e que representam os recursos naturais que se desejam proteger, deve levar em consideração (1) relevância ecológica, (2) suscetibilidade ao estressor e (3) relevância às metas de gerenciamento ambiental (USEPA, 1998).

Neste estudo, foram identificados como receptores ambientais potencialmente em risco as espécies vegetais presentes na área do entorno das estações amostrais e verifica-se a relevância em protegê-las para a manutenção da bioidiversidade local.

A cultura padronizada com o bioindicador ativo, *L. multiflorum*, foi utilizada para representar as espécies vegetais caracterizadas como potencialmente em risco pelas emissões atmosféricas da Refinaria. Este bioindicador foi escolhido por fazer da parte da rede de biomonitoramento da qualidade do ar existente no entorno da área industrial.

d) Vias de exposição aérea

O SO_2, assim como a maioria dos gases atmosféricos poluentes, é absorvido pelas plantas através dos estômatos presentes nas folhas (Ziegler, 1975). Trabalhos de avaliação do peso da matéria seca aérea têm demonstrado que o SO_2 pode causar a diminuição de crescimento e produtividade em diversas espécies de plantas (Black, 1982). A cultura padronizada da gramínea *L. multiflorum* é analisada em relação ao potencial tóxico de exposição e ao ganho de biomassa. A rota de exposição dos organismos vegetais aos compostos gasosos de enxofre está relacionada

com a localização da principal fonte de emissão desses compostos, “Unidade de Flair”, situada ao centro da planta industrial. A direção predominante dos ventos (noroeste) faz com que grande parte dos poluentes emitidos seja dispersa em direção à estação amostral localizada no município de Esteio (EA4).

3.3.3 ETAPA 2: AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS GASOSOS DE ENXOFRE NO ENTORNO DAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS

Nesta fase, os níveis de contaminação de SO_2 medidos a partir do monitoramento químico da qualidade do ar devem ser comparados com o valor de referência existente nacionalmente, 80 $\mu g.m^{-3}$ (Resolução CONAMA 03/90). Este valor é designado como o padrão primário da qualidade do ar, definido como a concentração de poluente que se ultrapassada poderá afetar a saúde da população. Neste trabalho os dados da concentração de SO_2 devem ser tratados de forma que os períodos do monitoramento químico sejam comparados com o período de exposição dos bioindicadores vegetais. Valores de SO_2 abaixo do limite de detecção de 1ppb (2,62 $\mu g.m^{-3}$) são desconsiderados e valores acima do padrão primário (80 $\mu g.m^{-3}$) são considerados como de “Potencial Tóxico Agudo”. Para o dióxido de enxofre devem ser calculados o valor médio para o período de exposição, o tempo de exposição do pico (valor acima do padrão primário), o máximo valor observado no período e a concentração média do pico.

O padrão secundário de SO_2, 40 $\mu g.m^{-3}$, utilizado como referência é designado pela Resolução CONAMA 03/90 como a concentração de poluente abaixo da qual se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Estudos realizados com a cultura padronizada da gramínea *L. multiflorum* indicaram

redução de crescimento quando as mesmas foram submetidas a concentrações de 50 $\mu g.m^{-3}$ SO_2 (Crittenden & Read, 1979). A partir dos conceitos existentes utilizados para avaliação de risco ecológico em ambientes aquáticos, quais sejam: "Unidade Tóxica" (Tarazona, 2000) e "Quociente de Risco" (USEPA, 1989) foram estabelecidas neste modelo as seguintes definições:

a) *Potencial Tóxico Agudo* ⇒ sempre que ocorrerem concentrações ambientais de SO_2 superiores ao padrão primário da qualidade do ar. São consideradas as médias dos picos de concentração tóxica aguda para o período de exposição.

b) *Potencial Tóxico Crônico* ⇒ sempre que ocorrerem concentrações ambientais de SO_2 superiores ao padrão secundário da qualidade do ar. São consideradas as médias dos picos de concentração tóxica crônica para o período de exposição.

c) *Unidade Potencial Tóxica* (UPT ou UT) ⇒ é o quociente entre a concentração ambiental média de SO_2 que ultrapassou o padrão primário de qualidade do ar (concentração pico) e o padrão secundário da qualidade do ar (40 $\mu g.m^{-3}$). O padrão secundário da qualidade do ar foi utilizado, pois está na mesma ordem de grandeza da concentração testada no estudo dos autores Crittenden & Read, 1979. Este índice indica as concentrações ambientais de SO_2 que podem afetar o crescimento das plantas bioindicadoras através de efeito crônico.

d) *Unidade Tóxica de Exposição* (UTE ou PTE) = é o produto da UPT e o período de exposição dos bioindicadores à concentração superior ao padrão primário da qualidade do ar (80 $\mu g.m^{-3}$). Este índice indica as concentrações ambientais de SO_2 que podem afetar às plantas bioindicadoras através de efeito agudo.

A partir dos resultados obtidos para a Unidade Potencial Tóxica (UPT) consideram-se como indícios de risco a seguinte classificação:

UPT $\leq 1 \Rightarrow$ indica risco ecológico pouco provável, neste caso, o risco poderá ser considerado desprezível.

UPT $> 1 \Rightarrow$ considera-se que há possibilidade de potenciais efeitos adversos ao sistema ecológico.

Os resultados obtidos com a avaliação química devem ser integrados com os resultados obtidos dos ensaios biológicos, com vistas à determinação dos indícios de risco.

3.3.4 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DOS BIOINDICADORES VEGETAIS

Na área de estudo a existência de risco potencial para os ecorreceptores locais deve ser avaliada através da exposição das plantas bioindicadoras de *L. multiflorum*. Nas plantas expostas devem ser realizados os seguintes ensaios:

- Ensaios de acumulação de enxofre na parte aérea (folhas) das plantas.
- Ensaios de determinação do teor de clorofila.
- Ensaios de determinação de biomassa.

No preparo das amostras para a determinação da concentração de enxofre acumulado nos tecidos da planta são utilizadas em torno de 300 mg de folhas das gramíneas (*L. multiflorum*),

previamente secas em estufa a 80°C por 7 dias e moídas em moinho de facas com malha de 30 mesh. O percentual de enxofre é determinado pela análise instrumental. O princípio do método está baseado na absorção de energia no espectro do infravermelho (IR) pelo enxofre quando este é oxidado a dióxido de enxofre, o limite de detecção (LD) desta metodologia analítica é 0,001% de S (LECO, 1994). O teor de clorofila *a*, responsável pela fotossíntese das plantas, é analisado a partir da metodologia de extração com álcool etílico. São cortados aproximadamente 3 cm da parte intercostal das folhas que são mantidas ao abrigo da luz em frascos com 10 ml de álcool etílico pelo período de 10 a 15 dias, após este período a absorbância das amostras é lida no espectrofotômetro UV visível nos comprimentos de onda de 649 e 665 nm. O teor de clorofila *a* é dado pela diferença de absorbância medida nos dois comprimentos de onda e expresso em $mg.g^{-1}$ (Sesták, 1971). Para a determinação da biomassa, as plantas são cortadas próximo ao solo (1 cm) e, em seguida, lavadas com água corrente e água destilada para a remoção de material particulado acumulado. O material biológico é seco em estufa à temperatura de 40 a 80°C, por aproximadamente uma semana, a massa, expressa em g, é determinada em balança analítica (Grunwald, 1998). A taxa de sulfatação (AIHL, 1971) foi determinada através da exposição de filtros impregnados com K_2CO_3 e leitura em espectrofotômetro UV visível no comprimento de onda de 500 nm com vistas a testar possibilidade de substituição do monitoramento automático da qualidade do ar. Os resultados obtidos com os ensaios de acumulação de enxofre, determinação do teor de clorofila *a* e ganho de biomassa nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) foram comparados com a estação de referência (EA10), localizada no Campus do Vale da UFRGS, POA, RS, Brasil, local livre de contaminação industrial.

3.3.5 ETAPA 4: APLICAÇÃO DE MODELO DE ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO (ARE)

Os resultados do monitoramento químico que dão origem a Unidade Potencial Tóxica (UPT) e a Unidade Tóxica de Exposição (UTE) são considerados como sendo as "Variáveis Explicativas" do modelo, bem como a taxa de sulfatação. As "Variáveis Respostas" do modelo estão representadas pelos resultados dos ensaios de bioindicação vegetal: clorofila *a*, biomassa e enxofre acumulado na parte aérea das plantas (enxofre foliar). A partir dos dados de qualidade ambiental existentes em referências bibliográficas "guidelines" (Tabela 1) e dos histogramas de freqüência foram estabelecidas as classes de risco ecológico para cada um dos parâmetros avaliados (Tabela 2), a exemplo do teor de enxofre acumulado na parte aérea das plantas de *L. multiflorum*.

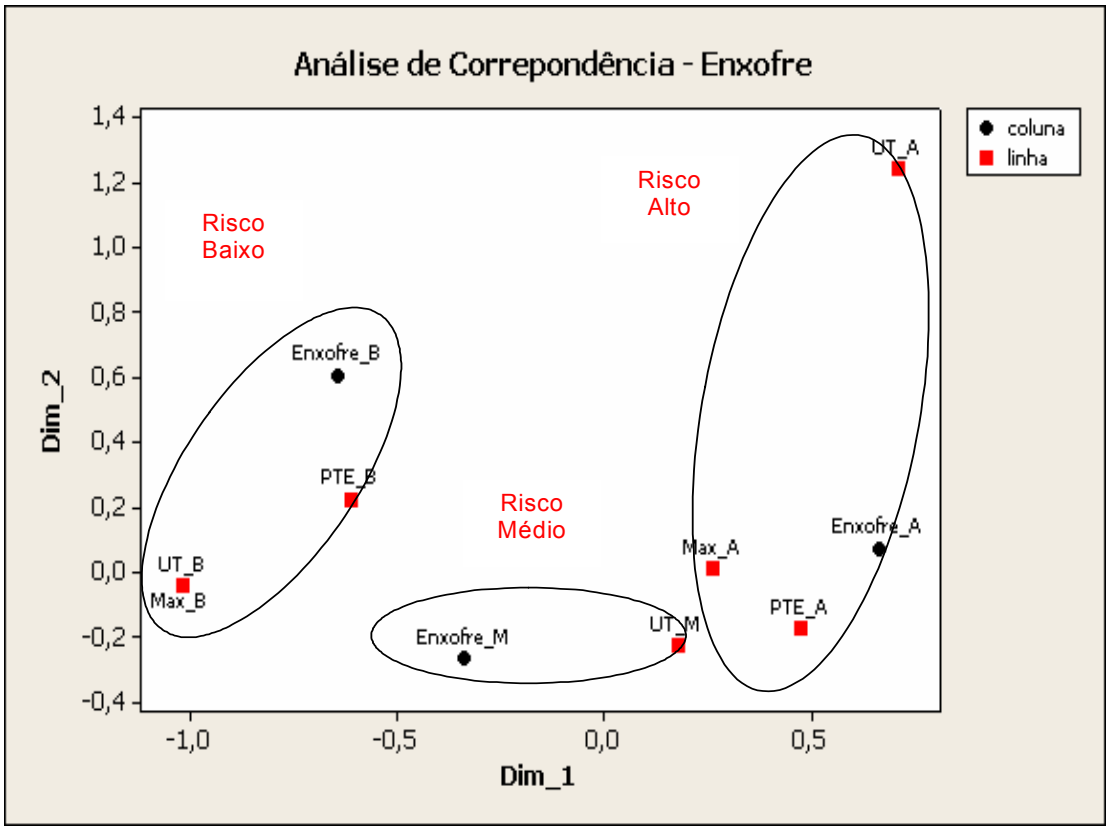
Tabela 1: Classes de valores-limite para teor de enxofre na cultura padronizada da gramínea *L. multiflorum*, segundo Klumpp *et al.*(2001).

Classe	% em peso seco	Poluição por compostos de enxofre
1	< 0,292	Muito baixa
2	0,293-0,450	Baixa
3	0,451-0,490	Média
4	0,491-0,520	Alta
5	> 0,520	Muito Alta

Tabela 2: Classificação dos indícios de risco para o teor de enxofre acumulado na parte aérea da cultura padronizada da gramínea de *L. multiflorum*.

Classe	**Pontos de Corte**	**Classificação de Risco**
1	$X < 0,292$	Baixo
2	$0,292 \leq X \leq 0,490$	Médio
3	$X > 0,490$	Alto

Os resultados obtidos nas etapas 1 e 2 deste modelo foram integrados com uso de análise multivariada de correspondência. O produto desta análise estatística proporcionou o agrupamento dos parâmetros constituintes das variáveis explicativas e de respostas e este resultado permitiu uma classificação de risco ecológico (Figura 4). Para este modelo conceitual proposto, foram consideradas três classes de risco ecológico: baixo, médio ou alto.



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Enxofre= enxofre foliar (%peso seco)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 4 : Representação gráfica da integração da variável resposta, enxofre foliar acumulado na gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE.

3.3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho buscou-se apresentar as etapas gerais de uma Avaliação de Risco Ecológico (ARE) freqüentemente utilizada para estimar riscos ecológicos em ambientes aquáticos, e sua aplicação em um modelo para a avaliação dos riscos associados às emissões

atmosféricas industriais a partir da utilização do monitoramento químico integrado ao monitoramento biológico. A partir do desenvolvimento e aplicação deste modelo que caracteriza os riscos ecológicos associados a emissões atmosféricas industriais a partir da avaliação do efeito dos estressores (compostos de enxofre) sobre os organismos (plantas de *L. multiflorum*), torna-se possível interpretar a significância destes para toda a biota do entorno. Este modelo pode ser aplicado para avaliação dos efeitos danosos da poluição atmosférica sobre a vegetação de localidades industriais com características semelhantes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ARTIGO 2

ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO ASSOCIADO A EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM AMBIENTES INDUSTRIAIS[1]

---

[1]Artigo será submetido para publicação no periódico *Environmental Chemistry.* Autores: Rodrigues, M. S., Raya-Rodriguez, M. T.M.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido no período de janeiro de 2005 a março de 2008, totalizando 39 meses de estudo. Foi realizado no entorno da refinaria Alberto Pasqualini, através de duas estações amostrais situadas nos municípios de Canoas (29°55´07″ S 51°10´54″ O) e Esteio (29°49´16″ S 51°08´09″ O), Rio Grande do Sul, Brasil. O objetivo desse trabalho foi aplicar um modelo de Análise de Risco Ecológico (ARE) com vistas a classificar os riscos associados às emissões atmosféricas em áreas industriais a partir da utilização do bioindicador vegetal *Lolium multiflorum* e da aplicação dos princípios de análise de risco ecológico utilizado em ambientes aquáticos e solos contaminados.

A área do entorno da refinaria foi escolhida, pois o processo industrial representa uma fonte emissora importante de poluentes atmosféricos, além disso possui uma rede de monitoramento químico e biológico das emissões de SO_2.

O modelo proposto associou as informações provenientes do efeito dos estressores, oriundos das emissões atmosféricas de compostos de enxofre, nos receptores, ou seja, o tecido do bioindicador vegetal. Foram avaliados os seguintes parâmetros nos bioindicadores: percentual de enxofre acumulado, teor de clorofila *a* e ganho de biomassa, classificados neste estudo como variáveis respostas, estas foram integradas aos dados de concentração de SO_2 da atmosfera, que deram origem as variáveis explicativas, unidade de potencial tóxico (UPT), unidade tóxica de exposição (UTE) e taxa de sulfatação. Esta integração foi realizada a partir da análise estatística multivariada de correspondência que demonstrou indícios de risco à vegetação do entorno da refinaria quando estas foram submetidas a UPT maiores do que a unidade.

Os resultados mostraram que a estação amostral de Esteio apresentou para as variáveis respostas os seguintes percentuais de indícios de risco alto, enxofre acumulado, 38%; teor de clorofila *a*, 21% e ganho de biomassa, 28%. Nesta estação amostral, as variáveis explicativas, tiveram os seguintes percentuais de indício de risco alto, SO_2, 3%; UPT, 13%; UTE, 56% e Taxa de sulfatação, 46%. Na estação amostral de Canoas, as variáveis respostas apresentaram os seguintes percentuais de indícios de risco alto, enxofre acumulado, 26%; teor de clorofila *a*, 28% e ganho de biomassa, 26%. Nesta estação amostral, as variáveis explicativas, tiveram os seguintes percentuais de indício de risco alto, SO_2, 0%; UPT, 26%; UTE, 33% e Taxa de sulfatação, 38%. Cabe ressaltar que nas duas estações amostrais estudadas, foi possível medir o efeito dos estressores, ou seja, o SO_2 do ar, nas variáveis biológicas como o aumento do acúmulo de enxofre na parte aérea das plantas, redução do teor de clorofila *a* e redução de ganho de biomassa. Os períodos de indício de risco alto situaram-se predominantemente entre os anos de 2006 e 2007, anos em que a Refinaria iniciou a partida e adequação de novos equipamentos construídos a partir de seu projeto de ampliação.

Palavras- Chave: avaliação de risco ecológico, biomonitoramento, enxofre, *Lolium multiflorum*, poluição atmosférica.

ABSTRACT

This work was starting from January, 2005 to March, 2008 that represents 39 months of study and evaluation. This work was develop around of Petroleum Refinery area, the name Alberto Pasqualini, in two fixed Samples Stations localized in Canoas (29°55'07" S 51°10'54" 0) e Esteio (29°49'16" S 51°08'09") cities, Rio Grande do Sul state, Brazil. The objective of this work was to develop and apply a Ecological Risk Analysis (ERA) to classify the risks related to the atmospheric emissions in industrial areas using the vegetable bioindicator *Lolium multiforum* and the application of ecological risks analysis principles in aquatic atmospheres and contaminated soils. The area around the Refinery was selected because this industrial process represents a typical and important source of atmospheric emissions and that refinery has a chemical and biological system to monitoring SO_2 emissions. The proposed model for the ecologic risk evaluation associates the information from stressors' effects, which come from sulfur compounded gases emissions, at the receptors, considering the vegetable biodincator tissue plant. It was evaluated the following vegetable bioindicators parameters; sulfur concentration accumulated in the plants, chlorophyll *a* and biomass increase, classified in the study as "answers data", these "answers data" were linked to the SO_2 atmosphere concentration, which generate the "consequence data"; Toxic Potential Unit (TPU), Exposure Toxic Unit (ETU) and total sulfation.

The integration between the "consequence data" and "answers data" was made using the statistics correspondence multiple variable analysis that demonstrate indications of risks for the vegetation localized around the refinery, when it was exposed an TPU higher than the unit.

The results demonstrated Esteio sample station presented for the "answer data" the following percentage of high risks evaluation, accumulated sulfur, 38%; chlorophyll *a*, 21% and biomass

increase rate, 28%. In this sample station, the "consequence data", had the following percentage of high risk evaluation, SO_2, 3%, UPT; 13%; UTE 56% and total sulfation, 46%.

The Canoas sample station presented for the "answer data" the following percentage of high risks evaluation, accumulated sulfur, 26%; chlorophyll *a*, 28%, biomass increase rate, 26%. In this sample station, the "consequence data", had the following percentage of high risk evaluation, SO2, 0%, UPT, 26%, UTE 33% and total sulfation, 38%. In these two fixed samples stations it was possible to measure of stressors' effects (SO_2 in the air) in the biological variable, as sulfur accumulation in the plants aerial parts, chlorophyll *a* reduction and biomass reduction. The high risks periods was observed between 2006 and 2007, when the refinery started new equipments for production raise capacity.

Key words; Ecological Risks Evaluation, biomonitoring, sulfur, Lolium Multiforum, atmospheric pollution.

4.1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes apontam a ARE como uma importante ferramenta para avaliar a sustentabilidade dos ecossistemas, além de ser um instrumento fundamental dos processos de decisão sobre a gestão de locais poluídos, permitindo avaliação mais precisa dos riscos reais para os receptores ecológicos potencialmente afetados pelo(s) contaminante(s) (Sousa, 2005). A ARE é uma metodologia científica utilizada por engenheiros, cientistas e entidades regulatórias para quantificar ou perceber os riscos do efeito adverso de um contaminante na saúde humana ou ao meio ambiente (Mines & Lackey, 2009). Muito embora a ARE seja fortemente influenciada pela comparação das concentrações ambientais com os valores orientadores, qualquer esquema de ARE deve possuir uma forte componente de bioensaios, tais como o uso de testes toxicológicos, biomarcadores ou bioindicadores (Niemeyer, 2007). Estes são fundamentais em todo o processo, pois incorporam a interação entre os contaminantes e as propriedades ambientais, possibilitando avaliação ecologicamente relevante dos efeitos derivados da exposição.

No Brasil a ARE ainda não é utilizada como ferramenta para cumprimento das leis ambientais ou como norteadora das tomadas de decisões de proteção ambiental (Pedroso, *et al.*,2002). As etapas no processo de avaliação de risco ecológico são representadas pelas seguintes atividades (USEPA, 1997): formulação do problema, caracterização da exposição ambiental (*screening*), caracterização dos efeitos ecológicos, caracterização do risco e critérios de decisão.

Cabe ressaltar que a aplicação de tal ferramenta se faz notória em atividades industriais que provocam a emissão de gases para a atmosfera, devido principalmente ao potencial de

sinergismo desses gases no ambiente. Tendo em vista que a gramínea *L. multiflorum* é um bioindicador de acumulação que apresenta tolerância frente à poluição atmosférica, esta planta é bastante utilizada para avaliar a poluição em locais de grande concentração de enxofre (Divan Junior, 1994). Estudos apontam que há redução de crescimento de *L. multiflorum* quando estes são submetidos a concentrações elevadas de SO_2 (Ashenden & Willians, 1980). Neste sentido, é possível avaliar os riscos ecológicos provenientes de emissões atmosféricas a partir do efeito dos estressores (compostos de enxofre) sobre os organismos (*L. multiflorum*), através da utilização das seguintes determinações: conteúdo de clorofila *a* (Sesták, 1971), biomassa (Grunwald, 1988), concentração de enxofre acumulado na parte aérea das folhas (LECO, 1994).

Desta forma, este trabalho teve por objetivo classificar os riscos ecológicos associados às emissões atmosféricas para a vegetação do entorno de áreas industriais a partir da aplicação de um modelo semelhante para análise de risco em ambientes aquáticos (Parkhurst, 1996).

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Plantas de *L. multiflorum* foram cultivadas em ambiente isento de contaminação localizado no Centro de Ecologia/UFRGS. Um sistema de vasos contendo solo adubado foi utilizado sobre reservatórios com água. Após o período de cultivo, três vasos da espécie foram expostos por aproximadamente 30 dias nas estações amostrais de Canoas e Esteio, além de placas alcalinas para a determinação da taxa de sulfatação (AIHL, 1971). As estações amostrais foram escolhidas para o desenvolvimento do trabalho devido ao fato de apresentarem os dois tipos de monitoramento o químico e o biológico. Além das estações localizadas na área industrial, foi

utilizada como estação de referência, por ser livre de contaminação industrial, uma estação amostral localizada no Campus do Vale da UFRGS, POA, RS, Brasil (EA10).

O desenvolvimento do trabalho englobou quatro etapas: formulação do problema, avaliação da concentração de compostos gasosos de enxofre no entorno das estações amostrais, avaliação dos bioindicadores vegetais e aplicação de modelo de análise de risco ecológico (ARE).

Na primeira etapa foram identificados os principais contaminantes e as principais fontes de contaminação. Os dados de SO_2 eram oriundos da rede automática de monitoramento químico, estes são analisados continuamente pelo equipamento Environnement., fornecendo resultados de concentrações ($\mu g.m^{-3}$) a cada 15 minutos. O princípio químico de medição deste poluente é baseado no método de Fluorescência Ultravioleta com faixa de medição de 0 a 1ppm ($1x10^3$ $\mu g.m^{-3}$) e limite de detecção de 2,62 $\mu g.m^{-3}$.

A segunda etapa contou com a avaliação dos níveis de contaminação de SO_2 medidos a partir do monitoramento químico, estes foram comparados com o padrão primário (80 $\mu g.m^{-3}$) e secundário (40 $\mu g.m^{-3}$), valores de referência nacional (Resolução CONAMA 03/90). Os dados de concentração de SO_2 foram tratados de forma que os períodos do monitoramento químico coincidisssem com o período de exposição dos bioindicadores vegetais. O padrão secundário de SO_2, foi comparado com estudos realizados com *L. multiflorum* que indicaram redução de crescimento quando estes foram submetidas a concentrações de 50 $\mu g.m^{-3}$ SO_2 (Crittenden & Read, 1979).

Neste estudo, foram estabelecidas as seguintes definições:

a) Potencial Tóxico Agudo ⇒ sempre que ocorrerem concentrações ambientais de SO_2 superiores ao padrão primário da qualidade do ar. São consideradas as médias dos picos de concentração tóxica aguda para o período de exposição.

b) Potencial Tóxico Crônico ⇒ sempre que ocorrerem concentrações ambientais de SO_2 superiores ao padrão secundário da qualidade do ar. São consideradas as médias dos picos de concentração tóxica crônica para o período de exposição.

c) Unidade Potencial Tóxica (UPT) ou Unidade Tóxica (UT) ⇒ é o quociente entre a concentração ambiental média de SO_2 que ultrapassou o padrão primário de qualidade do ar (concentração pico) e o padrão secundário da qualidade do ar. O padrão secundário da qualidade do ar foi utilizado, pois está na mesma ordem de grandeza da concentração testada no estudo dos autores Crittenden & Read, 1979. Este índice indica as concentrações ambientais de SO_2 que podem afetar o crescimento das plantas bioindicadoras através de efeito crônico.

d) Unidade Tóxica de Exposição (UTE) ou Potencial Tóxico de Exposição (PTE) ⇒ é o produto da UPT e o período de exposição dos bioindicadores à concentração superior ao padrão primário da qualidade do ar. Este índice indica as concentrações ambientais de SO_2 que podem afetar às plantas bioindicadoras através de efeito agudo. Foi considerado como indício de risco a seguinte classificação:

UPT ≤ 1 ⇒ indica risco ecológico pouco provável, neste caso, o risco poderá ser considerado desprezível.

UPT > 1 ⇒ considera-se que há possibilidade de potenciais efeitos adversos ao sistema ecológico.

Na terceira etapa foi realizada a avaliação dos bioindicadores a partir dos seguintes ensaios: acumulação de enxofre (LECO, 1994), determinação de clorofila *a* (Sesták, 1971) e determinação de biomassa (Grunwald, 1998), bem como a taxa de sulfatação (AIHL, 1971). Para o preparo das amostras para a determinação da concentração de enxofre foram utilizadas em torno de 300 mg de folhas de *L. multiflorum*, previamente secas em estufa a 80°C por 7 dias e moídas em moinho de facas com malha de 30 mesh. O percentual de enxofre foi determinado pela análise instrumental com limite de detecção analítica de 0,001% através princípio da absorção de energia no espectro do infravermelho. O teor de clorofila *a* foi analisado a partir da metodologia de extração com álcool etílico. Foram cortados aproximadamente 3 cm da parte intercostal das folhas as mesmas foram mantidas ao abrigo da luz em frascos com 10 ml de álcool pelo período de 10 a 15 dias, após este período a absorbância das amostras foi lida no espectrômetro UV visível nos comprimentos de onda de 649 e 665 nm. O teor de clorofila *a* foi determinado pela diferença de absorbância medida nos dois comprimentos de onda e expresso em $mg.g^{-1}$. Para a determinação da biomassa, as plantas foram cortadas próximo ao solo (1 cm) e, em seguida, lavadas com água destilada. O material foi seco em estufa à temperatura de 40 a 80°C, por aproximadamente uma semana, a massa, expressa em g, foi determinada em balança analítica. A taxa de sulfatação (AIHL, 1971) foi determinada através da exposição de filtros impregnados com K_2CO_3 e leitura em espectrofotômetro UV visível no comprimento de onda de 500 nm com vistas a testar possibilidade de substituição do monitoramento automático da qualidade do ar.

Na etapa final, os resultados obtidos com a avaliação química foram integrados com os resultados dos ensaios biológicos através do uso de análise estatística multivariada de correspondência, com vistas à determinação dos indícios de risco.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os dados obtidos para as variáveis explicativas, quais sejam: concentração de SO_2 no ar, UPT, UTE e Taxa de sulfatação e os dados das variáveis respostas como o teor de enxofre acumulado na parte aérea das plantas, teor de clorofila *a* e ganho de biomassa.

A partir dos dados de qualidade ambiental existentes em referências bibliográficas "guidelines" e dos histogramas de freqüência foram estabelecidos os pontos de corte para estimar as classes de risco ecológico para os parâmetros avaliados, citam-se o enxofre acumulado na parte aérea das plantas, SO_2 atmosférico, Unidade Potencial Tóxica (UPT) e Unidade Tóxica de Exposição (UTE).

Para as variáveis, ganho de biomassa, teor de clorofila *a* e taxa de sulfatação, variáveis as quais não há "guidelines" os pontos de corte foram determinados a partir do método estatístico dos tercis, onde as séries de dados das estações amostrais de Canoas (EA4) e Esteio (EA9), foram integradas e ordenadas de forma crescente e subdivididas em três categorias de acordo com a proporção dos dados obtida a partir dos histogramas de freqüência.

A categorização das variáveis, para a determinação dos intervalos de corte, foram obtidas seguindo a seguinte distribuição: valores mais baixos (1^0 tercil), valores médios (2^0 tercil) e

valores mais altos (3^0 tercil). Além disso, estas variáveis foram comparadas com os valores da estação de referência (EA10) localizada no Campus do Vale da UFRGS, POA, RS, Brasil.

4.3.1 VARIÁVEIS EXPLICATIVAS

4.3.1.1 CONCENTRAÇÃO DE SO_2 NO AR

A classificação dos indícios de risco para a concentração de SO_2 no ar utilizadas, neste estudo, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Classes de risco para a variável teor de SO_2 da atmosfera.

Classe	**Pontos de Corte ($\mu g.m^{-3}$)**	**Classes de Risco**
1	$X < 40$	Baixo
2	$40 \leq X \leq 80$	Médio
3	$X > 80$	Alto

Para o cálculo do teor de SO_2 médio, foram considerados os valores superiores ao limite de detecção, 2,62 $\mu g.m^{-3}$ (Tabela 1-a em Anexo). O padrão primário (80 $\mu g.m^{-3}$) e secundário (40 $\mu g.m^{-3}$) de SO_2 na atmosfera, proposto pela Resolução CONAMA 03/90, foram utilizados como referência para classificação do risco.

Os resultados do teor de SO_2 médio nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) (Tabela 1-a em Anexo) mostraram que este ficou abaixo do padrão primário da qualidade do ar, 80 $\mu g.m^{-3}$, estabelecido pela Resolução CONAMA 03/90, à exceção do mês de outubro de 2007 quando foi verificado na EA4, valor médio para o período de 91 $\mu g.m^{-3}$. A média e o desvio-padrão da variável explicativa, SO_2, para o período de estudo, foi de 27 ± 22 $\mu g.m^{-3}$ na EA4 e de 18 ± 10 $\mu g.m^{-3}$ na EA9.

Salienta-se que o período identificado com teor de SO_2 médio superior ao padrão primário, coincide com o período em que a Refinaria passou por obras de ampliação, sendo os anos de 2006 e 2007, anos em que houve a partida e adequação de novos equipamentos. Os histogramas de freqüência para os teores de SO_2 identificados nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão representados pelas Figuras 1 e 2.

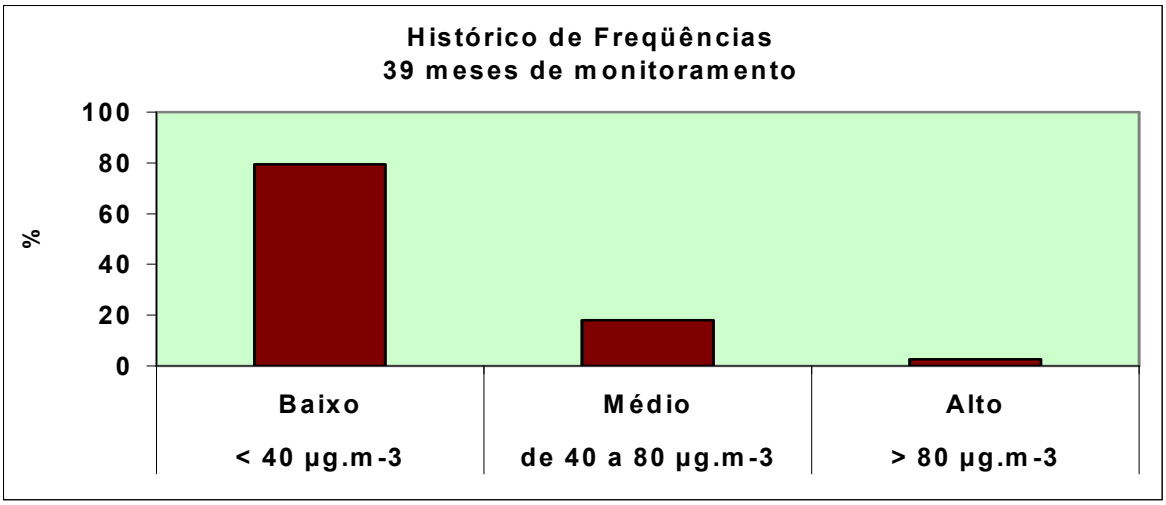


Figura 1: Histograma de freqüências para a variável teor de SO_2 médio da atmosfera em Esteio (EA4).

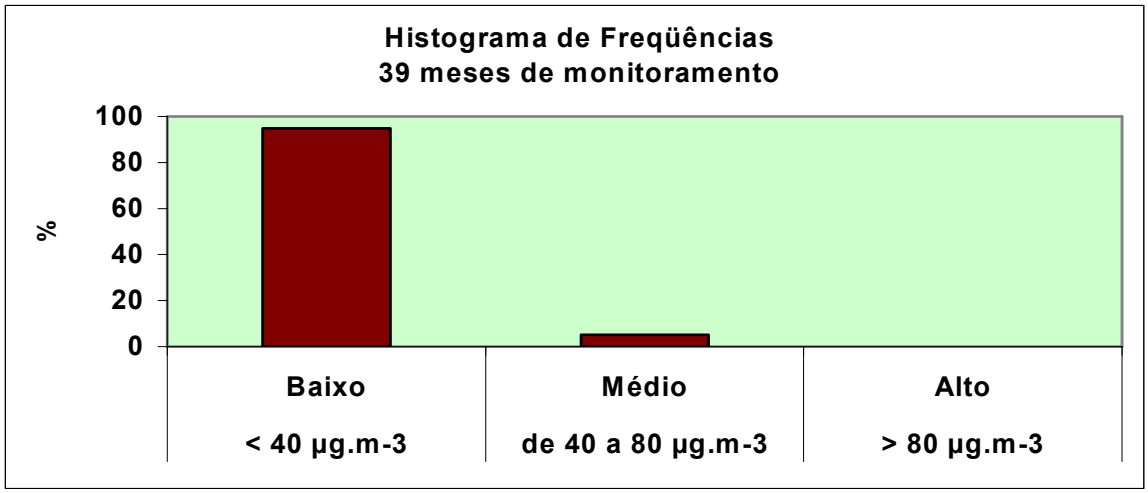


Figura 2: Histograma de freqüências para a variável teor de SO_2 médio da atmosfera em Canoas (EA9).

Pela análise das Figuras 1 e 2, observa-se que os indícios de risco para a concentração de SO_2 médio na atmosfera se mostrou predominantemente na classe 1, nível baixo, para as duas estações amostrais estudadas, Esteio (EA4) e Canoas (EA9). A distribuição entre as categorias na estação amostral de Esteio (EA4) foi de 79% de indício de risco baixo, 18% médio e 3% alto. Para a estação amostral de Canoas (EA9), os percentuais obtidos foram 95% de risco baixo, 5% médio e 0% alto.

4.3.1.2 UNIDADE POTENCIAL TÓXICA (UPT)

As Figuras 3 e 4 apresentam as médias dos picos de concentração de SO_2 nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9), respectivamente. Picos de concentração são

considerados, neste modelo, como as concentrações de SO_2 superiores ao padrão primário de qualidade do ar (80 µg.m^{-3}). A partir da análise das Figuras 3 e 4, verifica-se que os períodos amostrais, onde os picos de concentração foram mais acentuados, situaram-se entre os meses de maio e junho de 2007, na estação amostral de Esteio (EA4) e setembro de 2006 e outubro de 2007, na estação amostral de Canoas (EA9). Estes períodos coincidem com o período em que a Refinaria iniciou a instalação e adequação de novos equipamentos construídos a partir de seu projeto de expansão iniciado em 2002.

A UPT foi determinada a partir do quociente entre a concentração ambiental média de SO_2 que ultrapassou o padrão primário de qualidade do ar, 80 µg.m^{-3}, ou seja, a concentração pico e o padrão secundário (40 µg.m^{-3}). O padrão secundário foi utilizado como quociente, pois estudos apontam redução de crescimento de *L. multiflorum* quando estes foram submetidos a concentrações de SO_2 de 50 µg.m^{-3} (Crittenden & Read, 1979). Foi adotado como indício de risco valores de UPT superiores a unidade, conforme Tarazona, 2000.

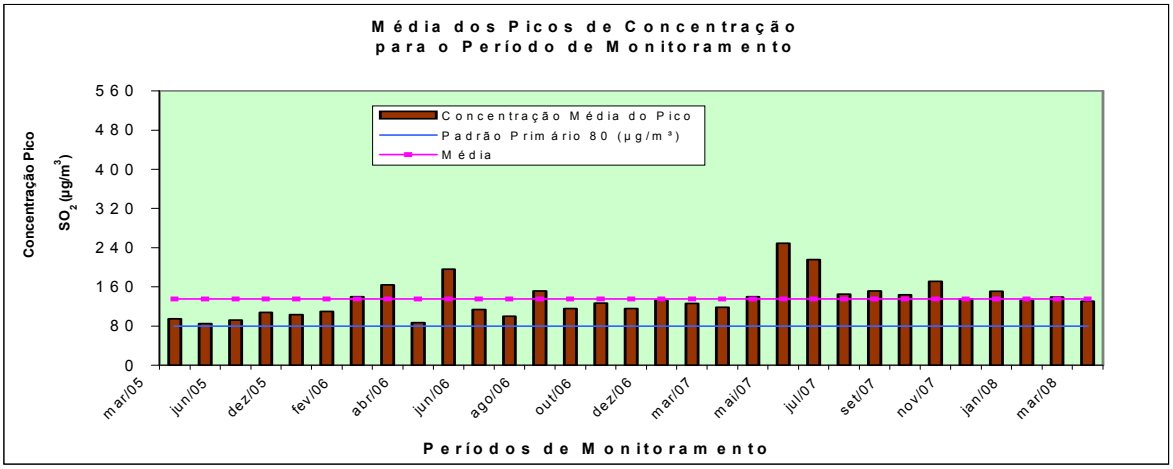


Figura 3: Média dos picos de concentração de SO_2 na estação amostral de Esteio (EA4).

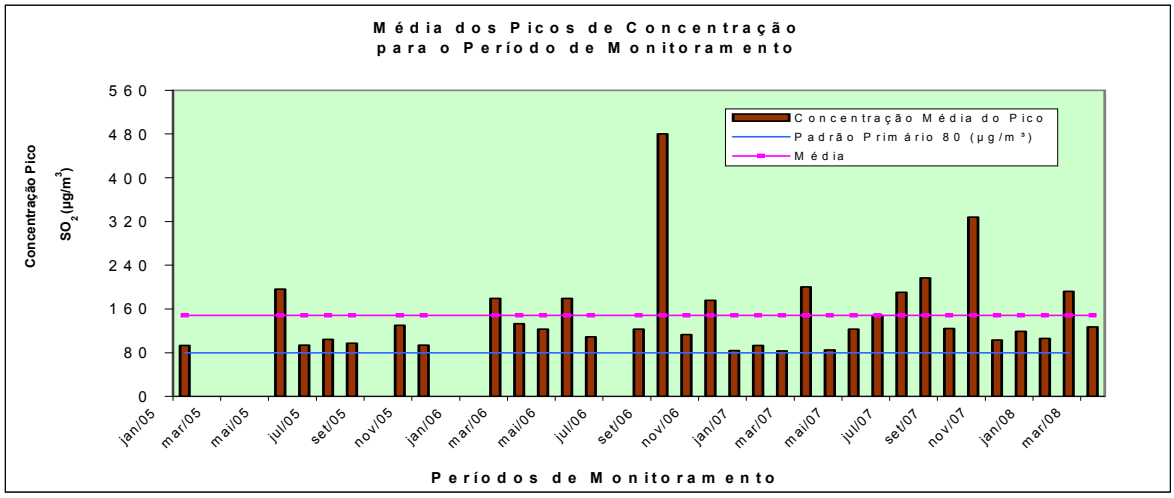


Figura 4: Média dos picos de concentração de SO_2 na estação amostral de Canoas (EA9).

A classificação dos indícios de risco da Unidade Potencial Tóxica (UPT) teve por base os conceitos de Unidade Tóxica (Tarazona, 2000) e Quociente de Risco (USEPA, 1989). As classes de risco utilizadas neste estudo estão apresentadas na Tabela 2. Os dados da variável Unidade Potencial Tóxica (UPT) para o período de estudo, estão apresentados na Tabela 2-a em anexo.

Tabela 2: Classes de risco para a variável Unidade Potencial Tóxica (UPT).

Classe	**Pontos de Corte (UPT)**	**Classe de Risco**
1	$X < 2$	Baixo
2	$2 \leq X \leq 4$	Médio
3	$X > 4$	Alto

Os resultados da UPT nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) (Tabela 2-a em Anexo) mostraram que os períodos amostrais onde a UPT superou a 4 UPT (classe de risco alto), situaram-se nos meses de março e maio de 2006 e maio, junho e outubro de 2007, na estação amostral de Esteio (EA4). Na estação amostral de Canoas (EA9), a UPT superior a 4, classificada como indício de risco alto, foi verificada em maio de 2005, fevereiro, maio, novembro de 2006, março, julho, agosto, outubro de 2007 e fevereiro de 2008, período que coincide com as obras de ampliação da Refinaria iniciada em 2002. A média e o desvio-padrão da variável explicativa UPT para o período de estudo, foi de 3,0 ± 1,1 $\mu g.m^{-3}$ na EA4 e de 3,3 ± 2,0 UPT na EA9.

Os histogramas de freqüência das estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão apresentadas nas Figuras 5 e 6.

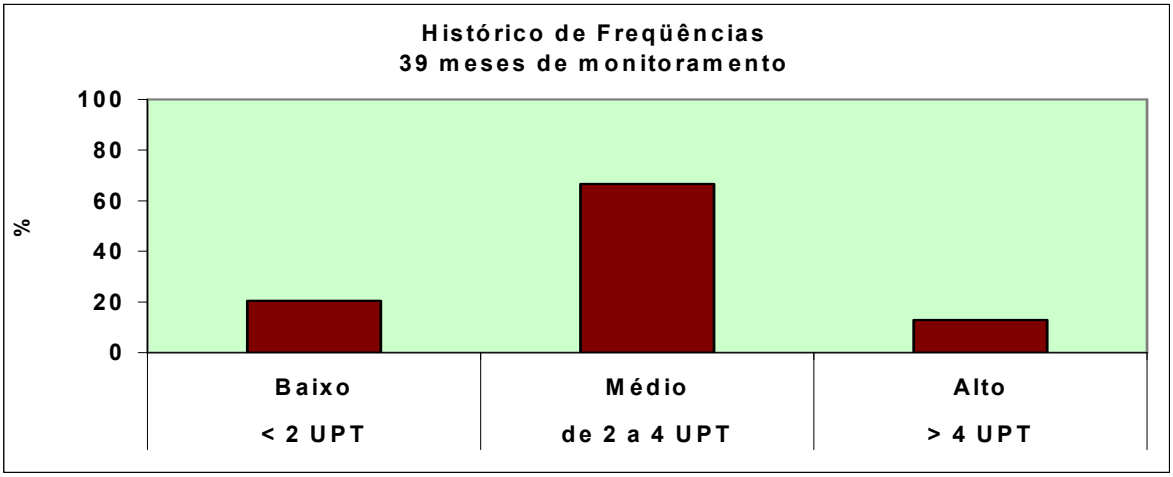


Figura 5: Histograma de freqüências para a Unidade Potencial Tóxica (UPT) em Esteio (EA4).

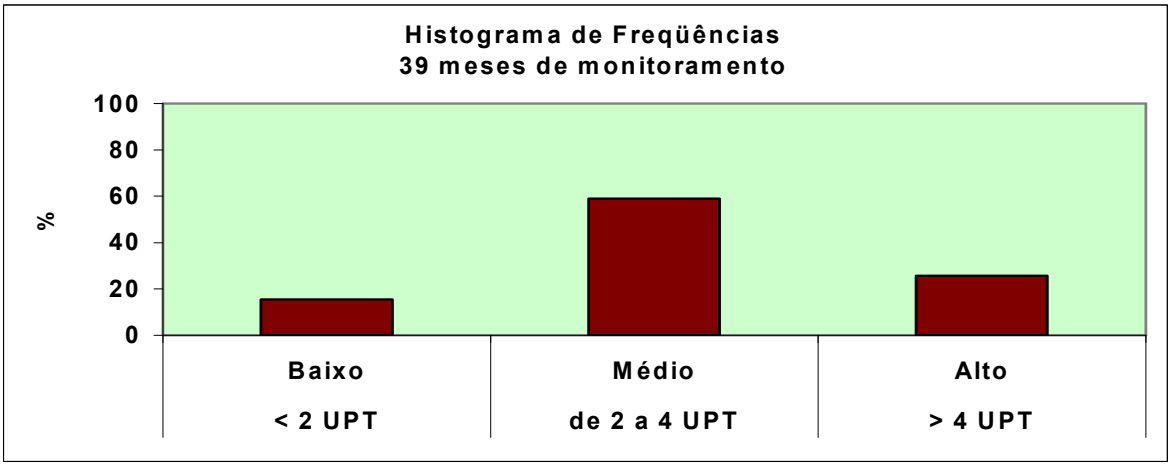


Figura 6: Histograma de freqüências para a Unidade Potencial Tóxica (UPT) em Canoas (EA9).

A partir da comparação dos histogramas de freqüências para o teor de SO_2 da atmosfera nas estações amostrais de Esteio e Canoas (Figuras 1 e 2) com os histogramas da Unidade Potencial Tóxica (UPT) (Figuras 5 e 6) verifica-se que embora a concentração média de SO_2 na atmosfera para o período amostral tenha oscilado entre as classes 1 e 2, ou seja, de risco baixo a médio, a variável UPT apresentou maiores indícios de risco.

Esta diferença justifica-se, pois os dados do teor de SO_2 na atmosfera são representados por valores médios dos períodos amostrais, já para a variável UPT os valores considerados foram os valores pico, ou seja, valores superiores ao padrão primário da qualidade do ar (80 $\mu g.m^{-3}$). A partir desta avaliação, cabe ressaltar que embora a concentração média de SO_2, tenha sido mantida dentro de níveis de risco aceitáveis para as classes 1 e 2, as plantas do entorno da Refinaria estão sujeitas à concentração pico. O efeito sobre a vegetação pode ser medido a partir

das variáveis respostas de teor de enxofre acumulado na parte aérea das plantas, ganho de biomassa e teor de clorofila *a*.

Para as duas estações amostrais estudadas, Esteio (EA4) e Canoas (EA9), os valores que definiram os indícios de risco para a Unidade Potencial Tóxica (UPT) ou Unidade Tóxica (UT) se mostraram predominantemente na classe 2, nível médio de risco. A distribuição entre as categorias na estação amostral de Esteio (EA4) foi de 21% de indício de risco baixo, 67% médio e 13% alto. Para a estação amostral de Canoas (EA9), os percentuais obtidos foram 15% de risco baixo, 59% médio e 26% alto. Ressalta-se que os períodos amostrais onde houve indícios de risco alto, situaram-se entre os anos de 2005, 2006 e 2007, anos em que a Refinaria passou por obras de ampliação e iniciou a partida e adequação de novos equipamentos construídos a partir de seu projeto de ampliação iniciado em 2002.

4.3.1.3 UNIDADE TÓXICA DE EXPOSIÇÃO (UTE)

A Unidade Tóxica de Exposição (UTE) foi determinada a partir do produto da Unidade Potencial Tóxica (UPT) com o tempo de exposição do bioindicador a concentração pico, ou seja, concentração de SO_2 superior ao padrão primário de qualidade do ar, 80 $\mu g.m^{-3}$, segundo a Resolução CONAMA 03/90. As Figuras 7 e 8 apresentam o tempo de exposição que as plantas bioindicadoras foram submetidas à concentração pico nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9), respectivamente. Pela comparação das Figuras 7 e 8 verifica-se que as plantas situadas na estação de Esteio (EA4) foram submetidas a maiores tempos de exposição à concentração pico, justifica-se pelo fato desta estação estar situada na direção predominante dos ventos (noroeste).

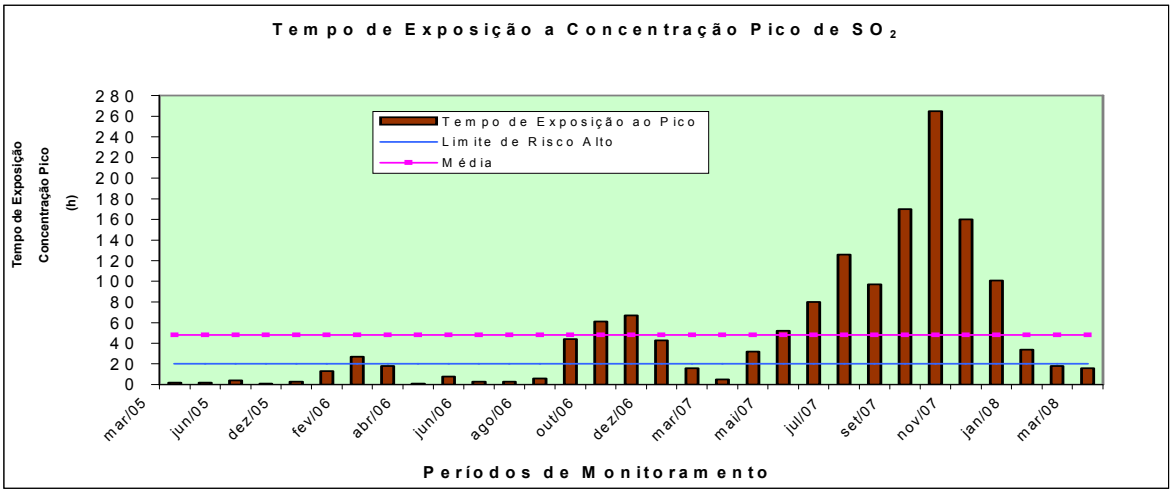


Figura 7: Tempo de exposição à concentração pico de SO_2 na estação amostral de Esteio (EA4).

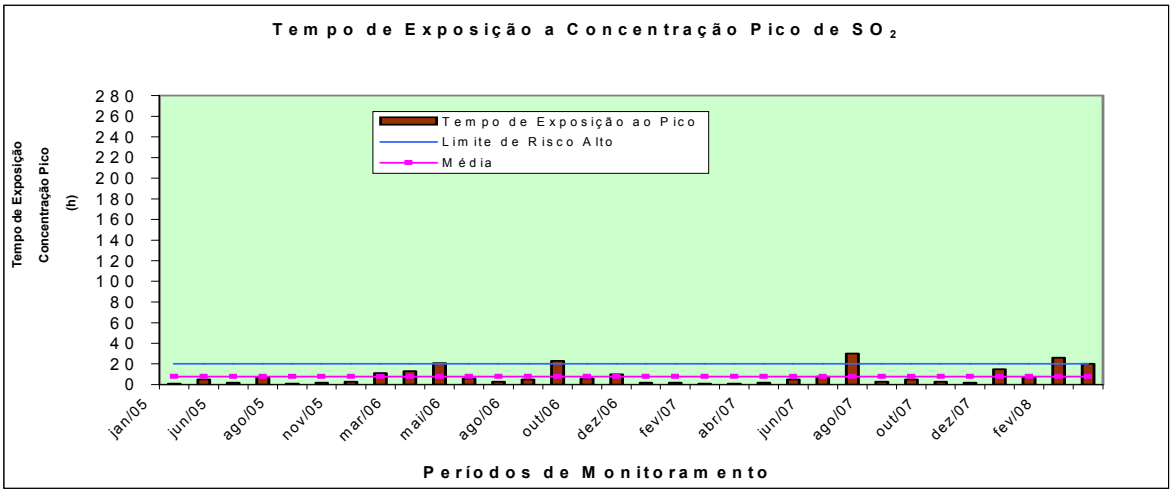


Figura 8: Tempo de exposição à concentração pico de SO_2 na estação amostral de Canoas (EA9).

As classes de risco utilizadas neste estudo para a variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE) estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Classes de risco para a variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE).

Classe	**Pontos de Corte (UTE)**	**Classe de Risco**
1	$X < 10$	Baixo
2	$10 \leq X \leq 20$	Médio
3	$X > 20$	Alto

Os resultados da variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE) ou Potencial Tóxico de Exposição (PTE) para o período de estudo nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão em anexo na Tabela 3-a. Estudos apontam redução de crescimento de *L. multiflorum* quando estes foram submetidos a concentrações controladas de 50 $\mu g.m^{-3}$ de SO_2 por três semanas (aproximadamente 504 horas). Para este estudo definiu-se que as plantas do entorno da Refinaria sofreriam supostamente algum efeito com indício de risco alto quando submetidas a períodos de exposição de pico superiores a 20 horas, pois não é uma atmosfera controlada e o tempo de exposição a concentração pico pode variar de 1 hora a 720 horas (aproximadamente 30 dias de monitoramento). A média da variável explicativa UTE para o período de estudo, foi de 145 UTE para a EA4 e de 30 UTE para a EA9.

A partir da análise dos resultados verifica-se que a Unidade Tóxica de Exposição (UTE) na estação amostral de Esteio (EA4) foi superior a de Canoas (EA9), principalmente a partir do

mês de abril de 2007, período em que a EA4 foi submetida a maiores tempos de exposição à concentração pico (concentração superior a 80 $\mu g.m^{-3}$), conforme apresentado pela Figura 7. Os histogramas de freqüência para a variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE) das estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.

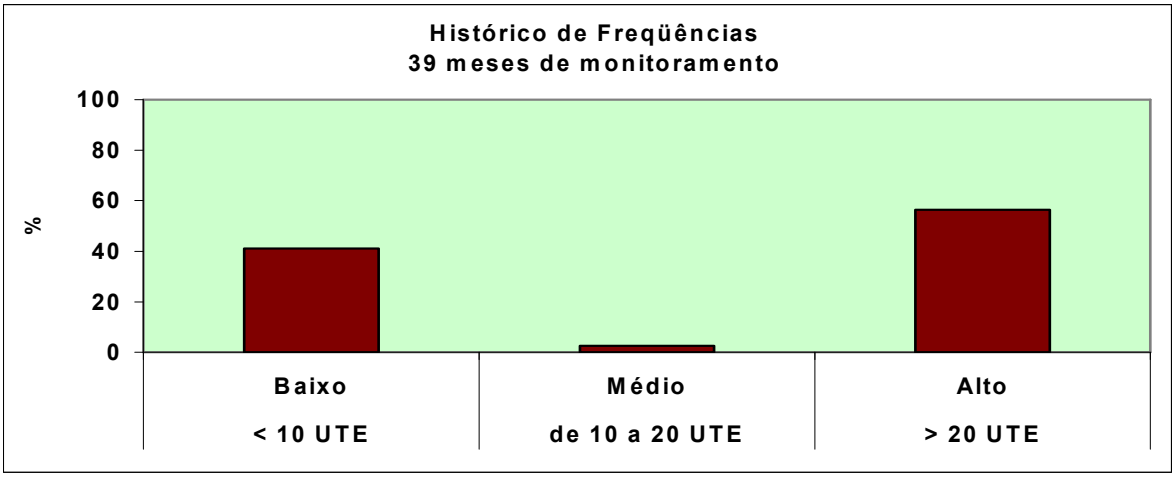


Figura 9: Histograma de freqüências para a Unidade Tóxica de Exposição (UTE) em Esteio (EA4).

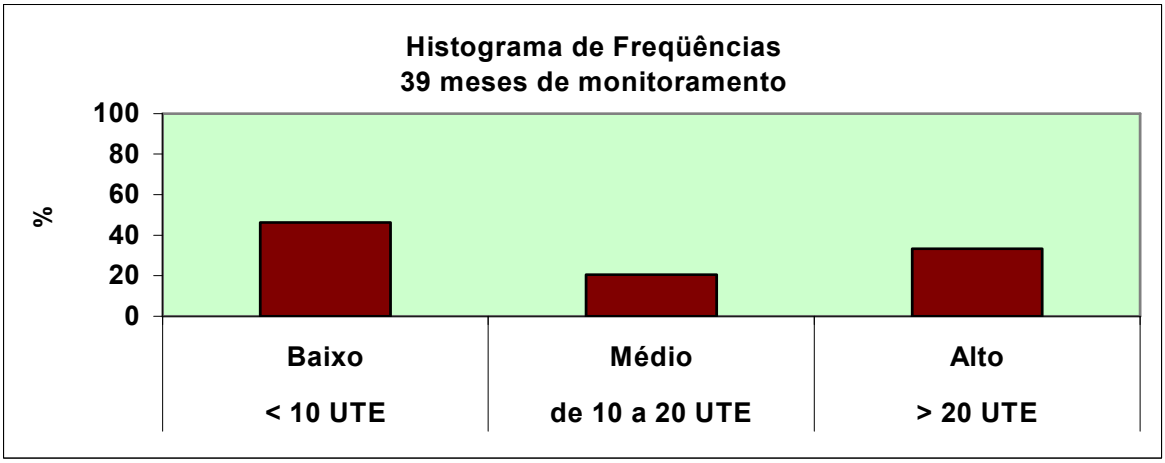


Figura 10: Histograma de freqüências para a Unidade Tóxica de Exposição (UTE) em Canoas (EA9).

O indício de risco para a UTE na estação amostral de Esteio (EA4) foi predominantemente de classe 3, nível alto. Os valores de UTE para esta estação amostral apresentaram classificação de risco baixo para 41% dos valores medidos, 3% de risco médio e 56% alto. Já a estação amostral de Canoas (EA9), apresentou percentuais de distribuição de 46% classificados como de indício de risco baixo, 21% médio e 33% alto.

4.3.1.4 TAXA DE SULFATAÇÃO

A categorização da variável taxa de sulfatação das estações amostrais de Canoas (EA4) e Esteio (EA9) foi realizada pelos tercis e histogramas de freqüência, pois esta variável não apresenta valores de referência ou "guidelines". Além disso, utilizou-se a comparação com os valores da estação de referência (EA10), cuja média e desvio-padrão da variável para o período de estudo, foi de 0,013 ± 0,006 mg $SO_3.dm^{-2}$ dia^{-1}, valor próximo ao limite de detecção do método, ou seja, 0,010 mg $SO_3.dm^{-2}$ dia^{-1} e situado entre os pontos de corte da classe de risco 1, categorizada como de risco baixo, como é de se esperar para a estação de referência (EA10), situada em local fora da área industrial e livre de contaminação por compostos gasosos de enxofre, conforme apresentado pela Figura 11.

Os pontos de corte, utilizados para a categorização das classes de risco da variável taxa de sulfatação, estão apresentados na Tabela 4.

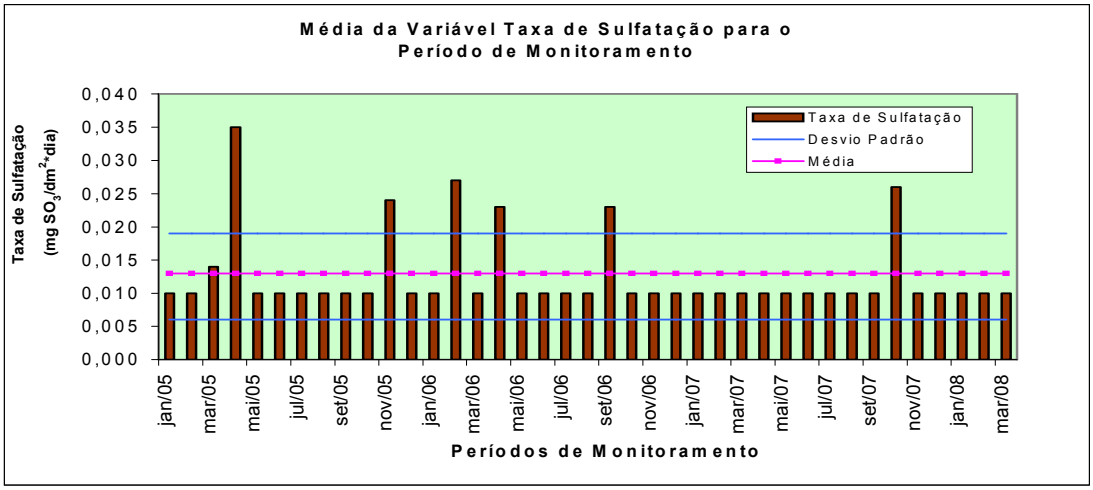


Figura 11: Média da variável taxa de sulfatação na EA10 para o período de monitoramento.

Tabela 4: Classes de risco para a variável taxa de sulfatação.

Classe	**Pontos de Corte ($mgSO_3.dm^{-2}.dia^{-1}$)**	**Classe de Risco**
1	$X < 0,016$	Baixo
2	$0,016 \leq X \leq 0,047$	Médio
3	$X > 0,047$	Alto

Os resultados da taxa de sulfatação para as EA´s 4 e 9 estão apresentados na Tabela 4-a em anexo. Verifica-se que a estação amostral de Esteio (EA4) apresentou um número maior de episódios de indícios de risco alto (classe 3) para a variável taxa de sulfatação, quando esta estação amostral foi comparada à estação de Canoas (EA9). Estes episódios predominaram entre

os anos de 2006, 2007, anos em que a Refinaria iniciou a partida e adequação de novos equipamentos construídos a partir de seu projeto de ampliação iniciado em 2002.

Os episódios de risco alto para a variável taxa de sulfatação, na EA4, também são justificados pela estação amostral estar localizada na direção predominante dos ventos (noroeste). Isto faz com que as espécies gasosas emitidas pela Refinaria e que estão presentes na atmosfera sejam dispersas na direção de Esteio a partir da capacidade de difusão dos gases. A média e o desvio-padrão da variável explicativa taxa de sulfatação para o período de estudo foi de 0,046 ± 0,031 mg $SO_3.dm^{-2}$ dia^{-1}na EA4 e de 0,030 ± 0,021mg $SO_3.dm^{-2}$ dia^{-1} na EA9.

A taxa de sulfatação, categorizada pelos tercis e histogramas de freqüência, está representada pelas Figuras 12 e 13.

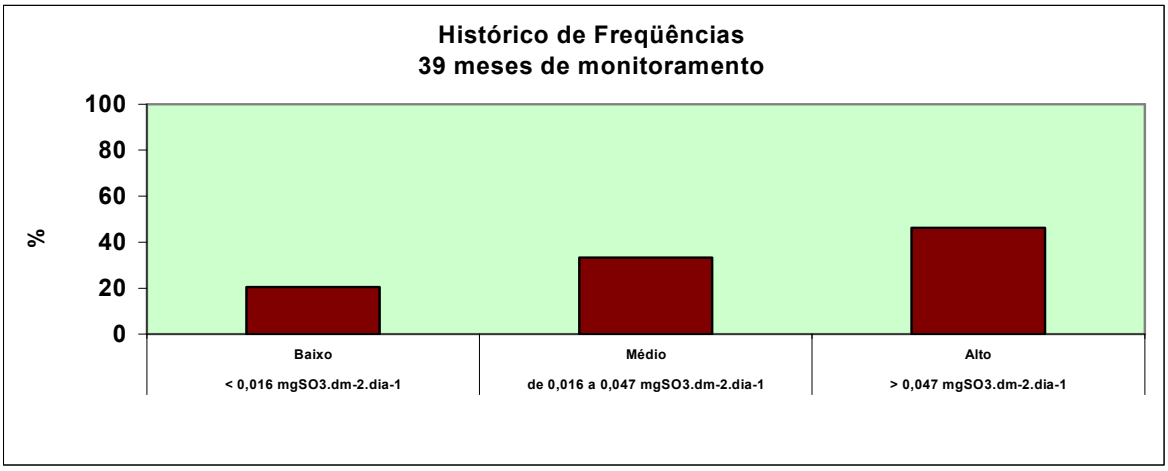


Figura 12: Histograma de freqüências para a taxa de sulfatação em Esteio (EA4).

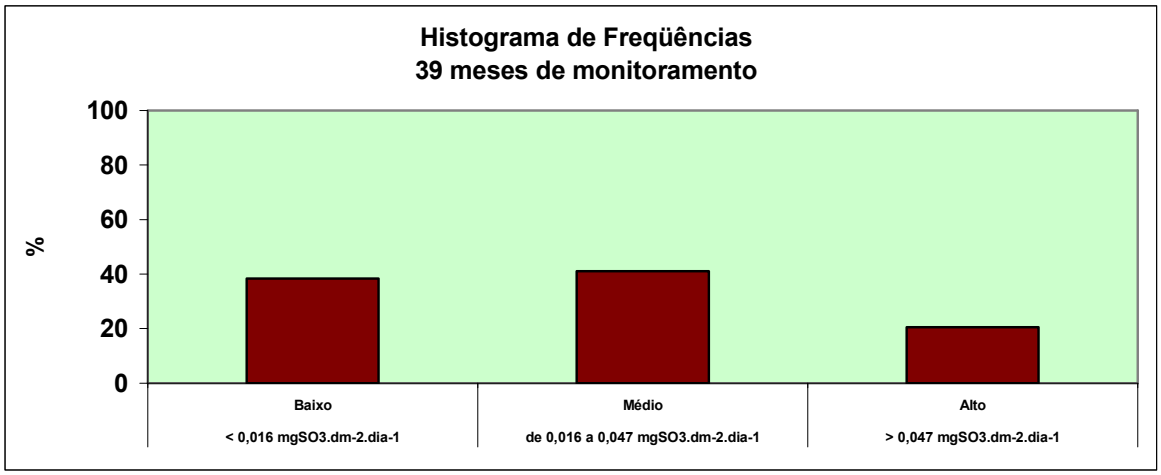


Figura 13: Histograma de freqüências para a taxa de sulfatação em Canoas (EA9).

Os indícios de risco para a taxa de sulfatação na estação amostral de Esteio (EA4) foram classificados como de risco baixo para 21% dos valores medidos, 33% de risco médio e 46% alto. Já a estação amostral de Canoas (EA9), apresentou percentuais de distribuição entre as categorias de 38% como indício de risco baixo, 41% médio e 21% alto.

4.3.2 VARIÁVEIS RESPOSTAS

4.3.2.1 TEOR DE ENXOFRE ACUMULADO NA PARTE AÉREA DAS PLANTAS

A determinação dos intervalos de corte para classificação do risco foi baseada nas classes de valores-limites deste composto, propostas por Klumpp *et al.*(2001) (Tabela 5). A partir da classificação proposta por Klumpp *et al.* (2001), foram determinadas as classes de risco utilizadas neste estudo, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 5: Classes de valores-limite para teor de enxofre na cultura padronizada da gramínea *L. multiflorum*, segundo Klumpp *et al.*(2001).

Classe	% em peso seco	Poluição por compostos de enxofre
1	< 0,292	Muito baixa
2	0,293-0,450	Baixa
3	0,451-0,490	Média
4	0,491-0,520	Alta
5	> 0,520	Muito Alta

Tabela 6: Classes de risco para o teor de enxofre acumulado na parte aérea da cultura padronizada da gramínea de *L. multiflorum*.

Classe	Pontos de Corte (% em peso seco)	Classes de Risco
1	$X < 0,292$	Baixo
2	$0,292 \leq X \leq 0,490$	Médio
3	$X > 0,490$	Alto

Os resultados do teor de enxofre acumulado na parte aérea do bioindicador *L. multiflorum* para o período de estudo nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão em anexo na Tabela 5-a.

Os dados do teor de enxofre acumulado na parte aérea do bioindicador *L. multiflorum* (enxofre foliar) (Tabela 5-a) e as classes de risco adotadas, neste estudo (Tabela 6) indicam que os episódios de risco alto, nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) ocorreram, predominantemente, entre os anos de 2006 e 2007. A média e o desvio-padrão da variável

explicativa enxofre foliar para o período de estudo foi de 0,519 ± 0,276 % na EA4 e de 0,448 ± 0,235% na EA9.

Estes resultados acompanharam a tendência de risco alto observada nas variáveis, Unidade Potencial Tóxica (UPT), Unidade Tóxica de Exposição (UTE) e Taxa de Sulfatação para o período entre os anos de 2006 e 2007, anos em que a Refinaria iniciou a partida e adequação de novos equipamentos. Os histogramas de freqüência do teor de enxofre acumulado na parte aérea do bioindicador *L. multiflorum* para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9), estão apresentados nas Figuras 14 e 15.

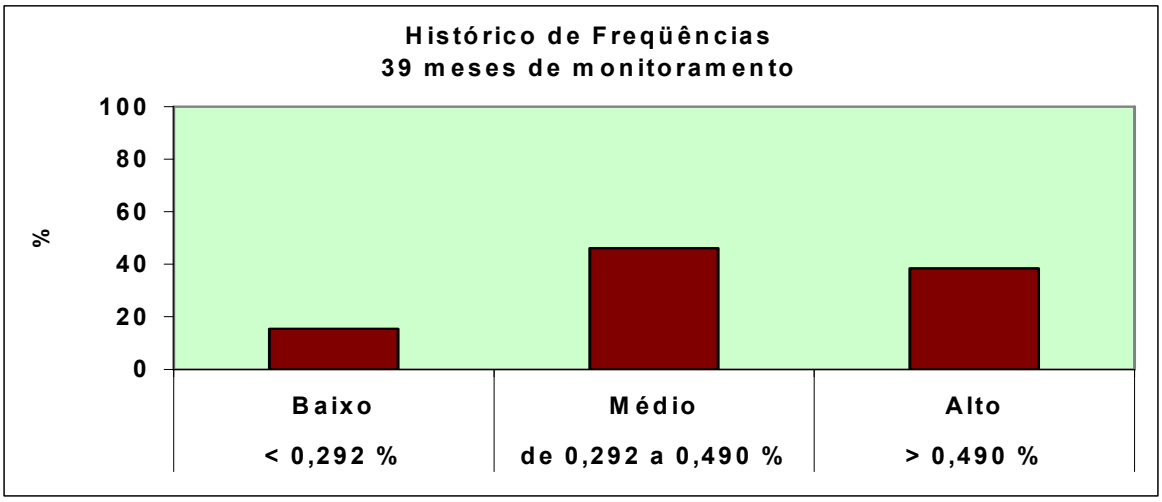


Figura 14: Histograma de freqüências para o teor de enxofre acumulado na parte aérea das folhas em Esteio (EA4).

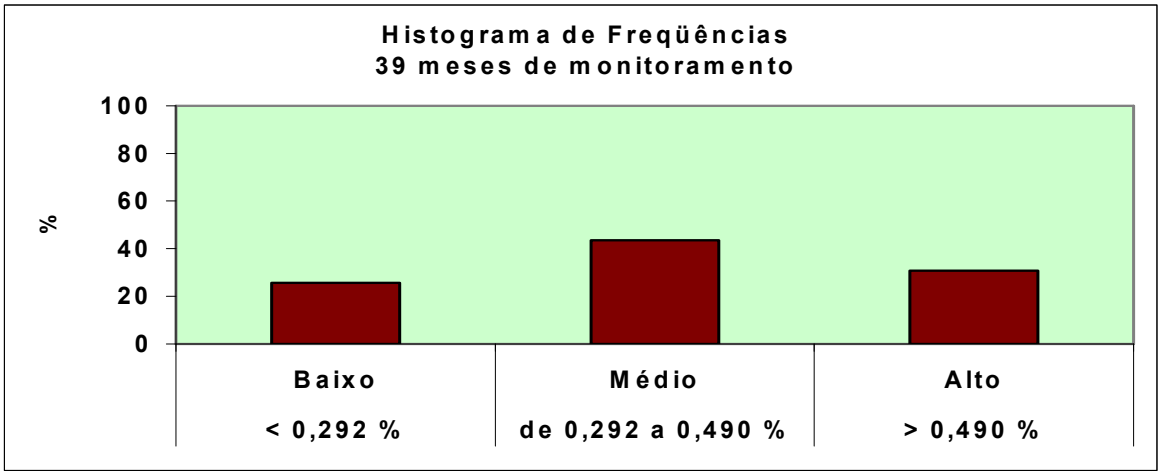


Figura 15: Histograma de freqüências para o teor de enxofre acumulado na parte aérea das folhas em Canoas (EA9).

Para o período avaliado, janeiro de 2005 a março de 2008, verificou-se um equilíbrio entre a distribuição dos percentuais das categorias de risco do enxofre acumulado nas plantas bioindicadoras. No total de meses avaliados no estudo, 39 meses, a estação amostral de Esteio (EA4) teve 15% dos valores de enxofre acumulado na parte aérea das folhas, classificado como de nível baixo, ou seja, tiveram valores inferiores a 0,292% (em peso seco), 46% como de nível médio e 38% como alto, ou seja, foram superiores a 0,490% (em peso seco). Para a estação amostral de Canoas (EA9), os percentuais obtidos foram 26% de risco baixo, 44% médio e 31% alto.

4.3.2.2 TEOR DE CLOROFILA *a*

A categorização do teor de clorofila *a* das estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) foi realizada pelos tercis e histogramas de freqüência, pois esta variável não apresenta valores de referência ou "guidelines" que aponte indícios de risco para a vegetação.

Além disso, utilizou-se a comparação com os valores obtidos na estação de referência, (EA10), localizada no Campus do Vale da UFRGS, POA, RS, Brasil cuja média e desvio-padrão para o período de estudo foi de 5,804 ± 2,258 $mg.g^{-1}$, conforme apresentado na Figura 16. Observa-se que os valores médios obtidos situaram-se entre os pontos de corte das classes de risco 2 e 3, classificação de risco médio e baixo, respectivamente, conforme os pontos de corte, utilizados para a categorização das classes de risco da variável teor de clorofila *a*, apresentados na Tabela 7. Embora a classificação de risco médio para locais fora da área industrial (livre de emissões de SO_2) não seja a classificação esperada para este ambiente, verifica-se clara distinção entre o indício de risco alto e baixo para a variável resposta teor de clorofila *a*, porém verifica-se a necessidade de revisão dos intervalos de corte adotados para esta variável.

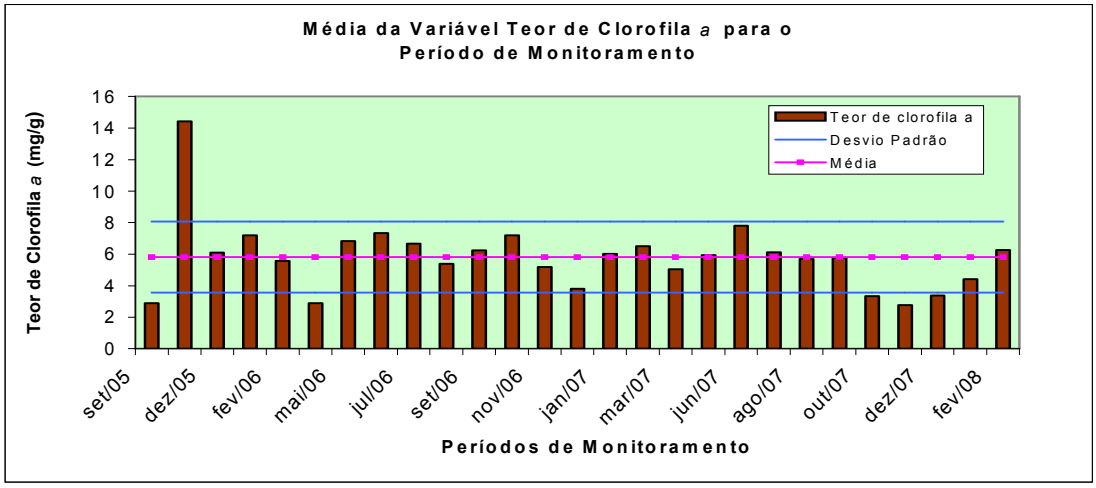


Figura 16: Média da variável teor de clorofila *a* em $mg.g^{-1}$ na EA10 para o período de monitoramento.

Tabela 7: Classes de risco para variável teor de clorofila *a*.

Classe	Pontos de Corte ($mg.g^{-1}$)	Classe de Risco
1	$X < 4,599$	Alto
2	$4,599 \leq X \leq 6,288$	Médio
3	$X > 6,288$	Baixo

Os dados do teor de clorofila *a* do bioindicador *L. multiflorum* obtidos nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão apresentados na Tabela 6-a em anexo. Os dados da Tabela 6-a em anexo mostram que os períodos amostrais de indício de risco alto para o teor de clorofila *a*, situaram-se predominantemente no ano de 2005, período em que a Refinaria passou

por obras de ampliação. A média e o desvio-padrão da variável resposta teor de clorofila *a* para o período de estudo foi de 4,886± 1,763 $mg.g^{-1}$ na EA4 e de 5,346 ± 2,106 $mg.g^{-1}$ na EA9.

As Figuras 17 e 18 apresentam os histogramas de freqüência para a variável, teor de clorofila *a,* que indicam os indícios de risco para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

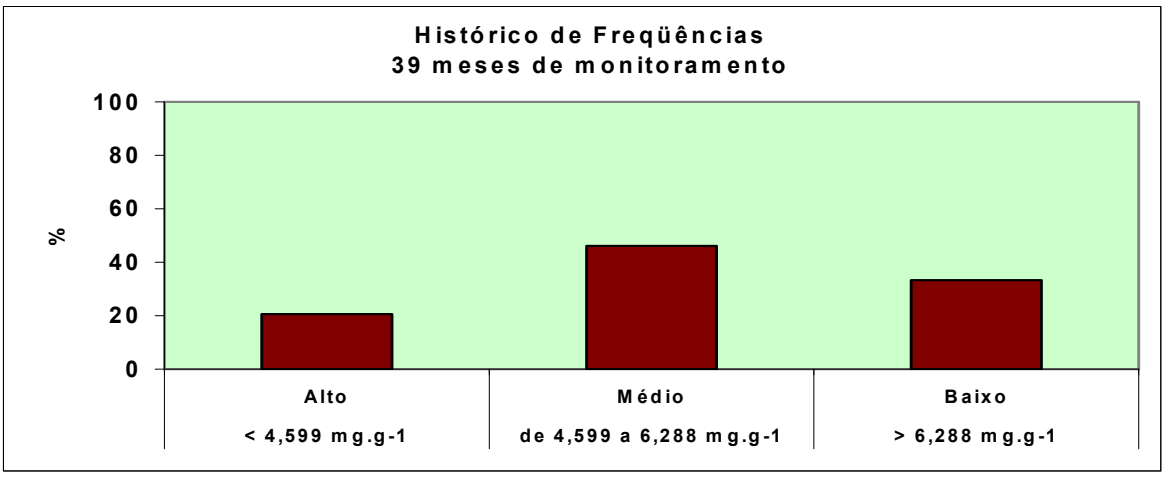


Figura 17: Histograma de freqüências para o teor de clorofila *a* em Esteio (EA4).

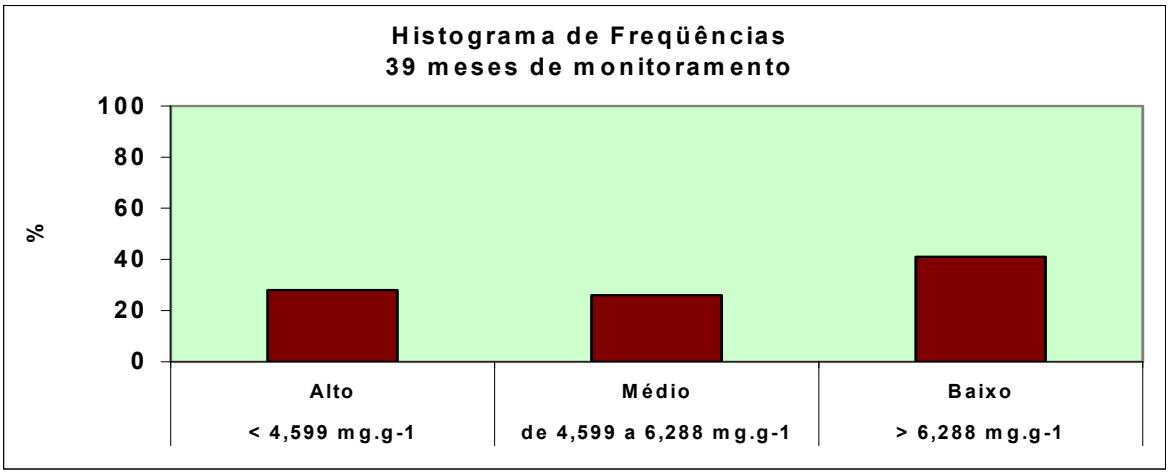


Figura 18: Histograma de freqüências para o teor de clorofila *a* em Canoas (EA9).

Para as duas estações amostrais estudadas, Esteio (EA4) e Canoas (EA9), os indícios de risco para a variável, teor de clorofila *a*, nas EA4 e EA9, foram os que seguem: de 21% de indício de risco alto, 46% médio e 33% baixo e para a estação amostral de Canoas (EA9) os percentuais obtidos foram 28% de risco alto, 26% médio e 41% baixo.

4.3.2.3 GANHO DE BIOMASSA

A categorização do ganho de biomassa das estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) foi realizada pelos tercis e histogramas de freqüência, pois esta variável não apresenta valores de referência ou "guidelines" que aponte indícios de risco para a vegetação.

Além disso, utilizou-se a comparação com os valores obtidos na estação de referência, (EA10), localizada no Campus do Vale da UFRGS, POA, RS, Brasil cuja média e desvio-padrão

para o período de estudo foi de 2,050 ± 1,632 g, conforme apresentado na Figura 19. Observa-se, nesta figura, que os valores médios obtidos situaram-se entre os pontos de corte das classes de risco 2 e 3, classificação de risco médio e baixo, respectivamente, conforme os pontos de corte, utilizados para a categorização das classes de risco da variável ganho de biomassa, apresentados na Tabela 8. Embora a classificação de risco médio para locais fora da área industrial (livre de emissões de SO_2) não seja a classificação esperada para este ambiente, verifica-se clara distinção entre o indício de risco alto e baixo para a variável resposta ganho de biomassa, porém verifica-se a necessidade de revisão dos intervalos de corte adotados para esta variável.

Salienta-se também que houve um forte decréscimo de ganho de biomassa na estação de referência (Figura 19) a partir de junho de 2007, acredita-se que isto se deva a baixa capacidade de germinação da semente utilizada neste período, bem como a sazonalidade do *L. multiflorum* que é caracterizada por ser uma cultura de inverno.

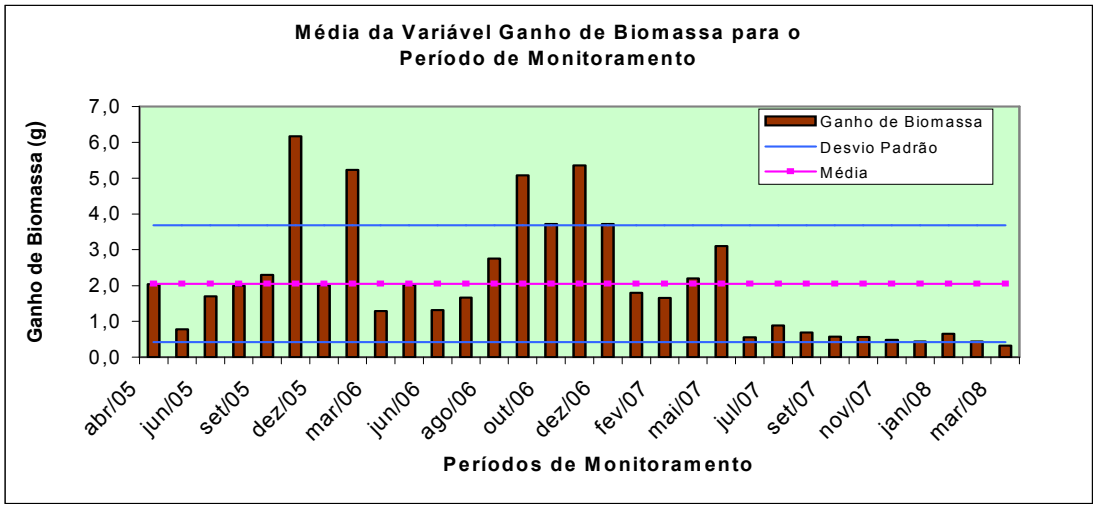


Figura 19: Média da variável ganho de biomassa na EA10 para o período de monitoramento.

Tabela 8: Classes de risco para a variável ganho de biomassa.

Classe	**Pontos de Corte (g)**	**Classes de Risco**
1	$X < 1,018$	Alto
2	$1,018 \leq X \leq 2,956$	Médio
3	$X > 2,956$	Baixo

Os dados do ganho de biomassa do bioindicador *L. multiflorum* obtidos nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9) estão apresentados na Tabela 7-a em anexo. Os dados da Tabela 7-a mostram que os períodos amostrais de indício de risco alto para o ganho de biomassa, situaram-se predominantemente no ano de 2007, ano em que a Refinaria iniciou a instalação e adequação de novos equipamentos. Esta característica de indício de risco alto, foi observada nas duas estações amostrais, Esteio (EA4) e Canoas (EA9), confirmando os indícios de risco alto obtidos, neste mesmo período, para as variáveis explicativas, teor de SO_2 no ar, UPT e UTE. A média e o desvio-padrão da variável resposta ganho de biomassa para o período de estudo foi de 2,477± 1,991 g na EA4 e de 2,151 ± 1,583 g na EA9.

As Figuras 20 e 21 apresentam os histogramas de freqüência para a variável, ganho de biomassa que indicam os indícios de risco para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

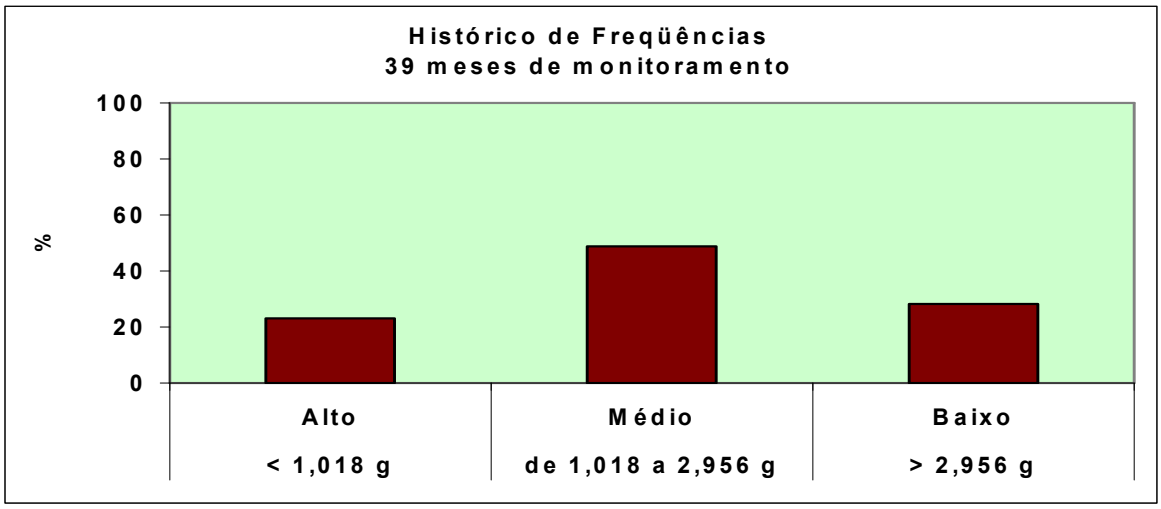


Figura 20: Histograma de freqüências para o ganho de biomassa em Esteio (EA4).

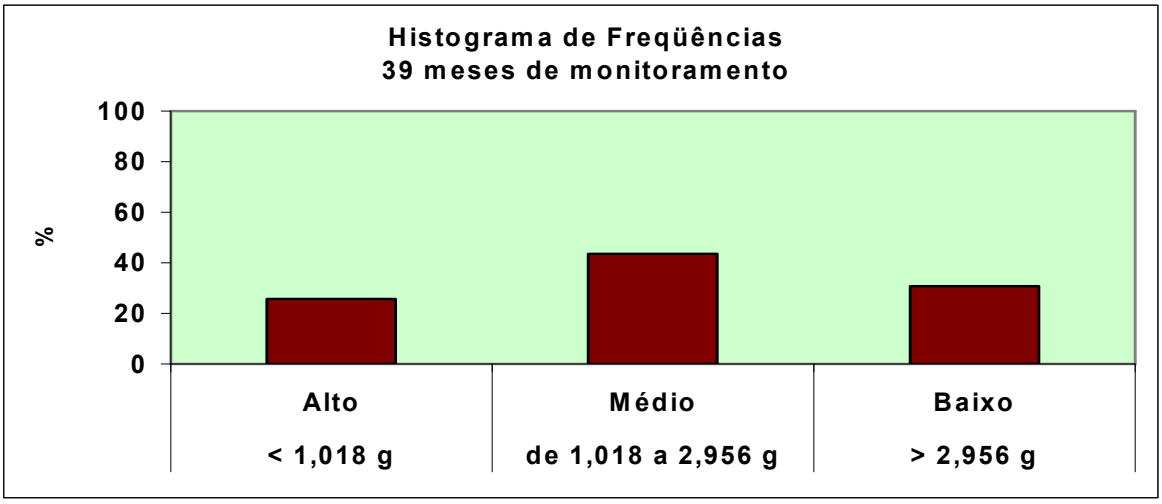


Figura 21: Histograma de freqüências para o ganho de biomassa em Canoas (EA9).

Para as duas estações amostrais estudadas, Esteio (EA4) e Canoas (EA9), os valores que definiram os indícios de risco para a variável ganho de biomassa se mostraram distribuídos ao

longo das três classes. A distribuição entre as categorias na estação amostral de Esteio (EA4) foi de 23% de indício de risco alto, 49% médio e 28% baixo. Para a estação amostral de Canoas (EA9) os percentuais obtidos foram 26% de risco alto, 44% médio e 31% baixo.

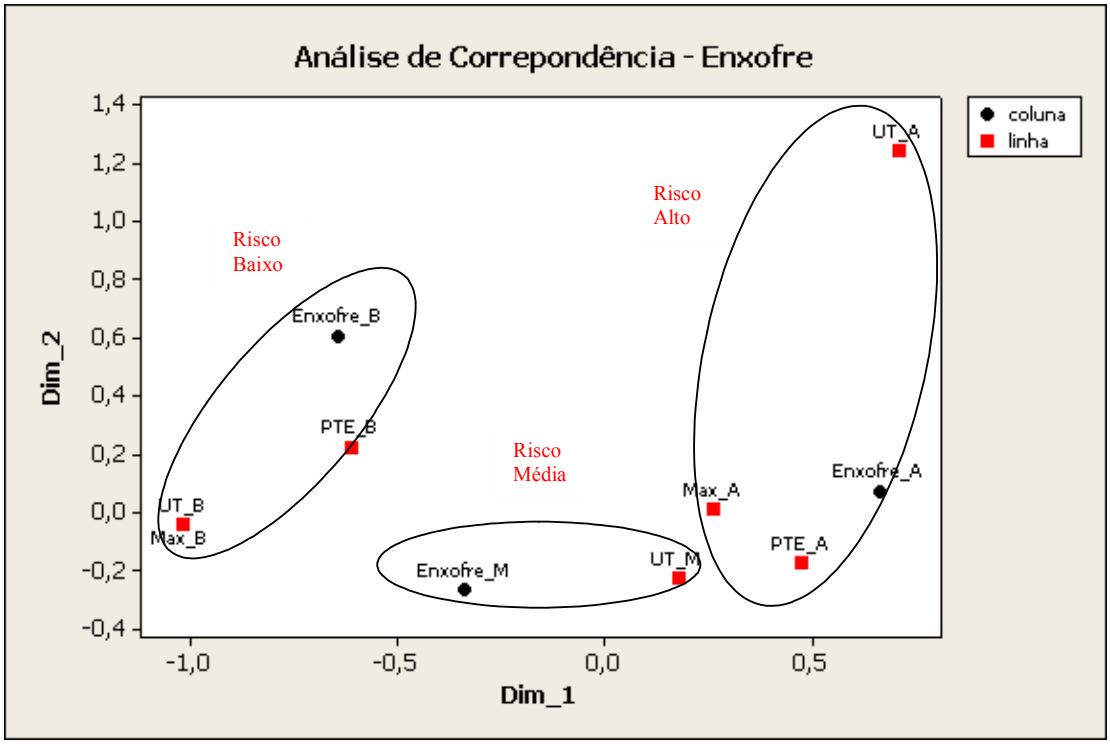
4.3.3 VALIDAÇÃO DO MODELO DE ANÁLISE DE RISCO ECOLÓGICO ASSOCIADO A EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM AMBIENTES INDUSTRIAIS

A categorização das classes de risco, estabelecida para as variáveis explicativas teor de SO_2 no ar, UPT, UTE e taxa de sulfatação, bem como das variáveis respostas teor de enxofre acumulado na parte aérea das plantas (enxofre foliar), teor de clorofila *a* e ganho de biomassa permitiu que estas fossem integradas a partir da análise estatística multivariada de correspondência através do uso do *software* SPSS, versão 13.0 *for Windows*.

A integração das variáveis explicativas e respostas, obtidas pela análise estatística de correspondência, proporcionou o agrupamento destas em três diferentes classes de risco, quais sejam: grupo com indício de risco baixo, médio e alto. A formação de grupos distintos, a partir da integração destas variáveis, é a chave que comprova a validação do modelo proposto o qual visa avaliar os efeitos danosos da poluição atmosférica por compostos gasosos de enxofre sobre a vegetação do entorno de localidades industriais.

Os efeitos da emissão dos compostos gasosos de enxofre sobre vegetação do entorno da Refinaria, estão apresentados nas Figuras de 22 a 27 que representam graficamente a integração e o agrupamento das variáveis explicativas e respostas na formação dos grupos que representam as diferentes classes de risco. As Figuras 28 e 29 apresentam a integração das variáveis respostas,

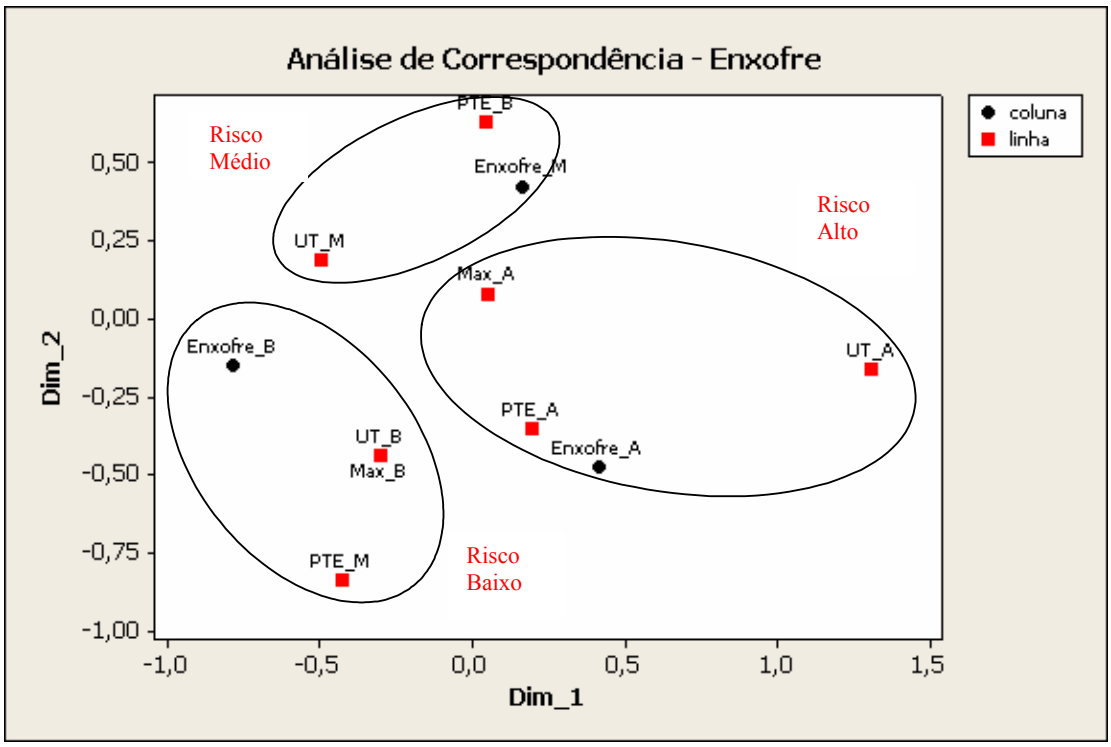
Unidade Potencial Tóxica (UPT), Unidade Tóxica de Exposição (UTE) e taxa de sulfatação. Este trabalho buscou apresentar a integração das variáveis UPT e UTE, variáveis dependentes do SO_2 do ar medido pelo monitoramento automático, com a variável taxa de sulfatação, medida através da exposição de filtros impregnados com K_2CO_3. Esta integração visou apresentar a variável resposta, taxa de sulfatação, como uma alternativa ao monitoramento automático da qualidade do ar, uma vez que o monitoramento realizado a partir desta variável apresenta baixos custos para implantação e manutenção.



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Enxofre= enxofre foliar (% peso seco)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 22: Representação gráfica da integração da variável resposta, enxofre foliar acumulado na gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Enxofre= enxofre foliar (% peso seco)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

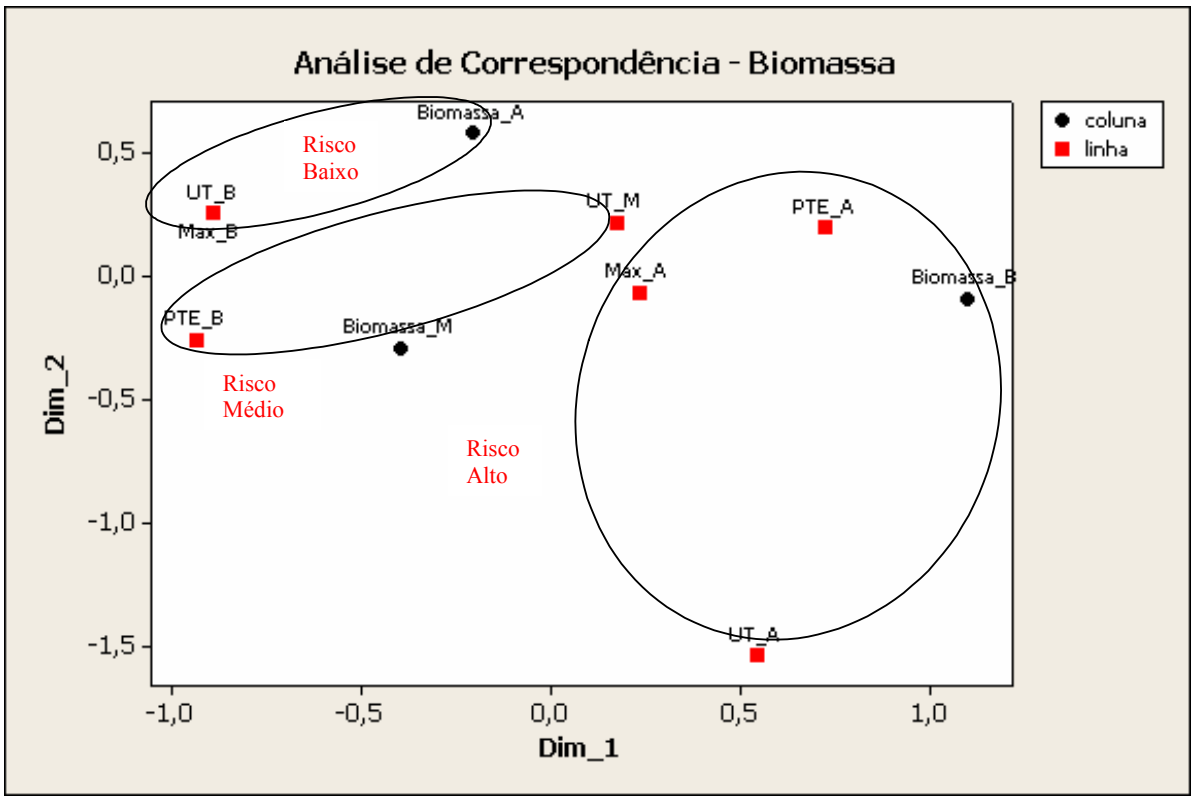
Figura 23: Representação gráfica da integração da variável resposta, enxofre foliar acumulado na gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

A partir da análise das Figuras 22 e 23 observa-se que houve correspondência entre as variáveis explicativas (UPT e UTE) e a variável resposta (enxofre foliar). Verifica-se que no grupo formado por indício de risco alto, os episódios que apresentaram maiores concentrações de SO_2 no ar, ou seja, concentrações superiores a 80 $\mu g.m^{-3}$ apresentaram valores de UPT e UTE enquadrados como de classe de risco 3 (risco alto). Neste agrupamento também foi verificado que

a variável resposta, teor de enxofre foliar, se enquadrou na classe de risco 3 (risco alto), pois o percentual de enxofre acumulado na parte aérea dos bioindicadores, nestas condições, foi superior a 0,490, valor utilizado para intervalo de corte da classificação do risco baseada nas classes de valores-limites propostas por Klumpp *et al.* (2001).

As Figuras 22 e 23 também apresentam grupos formados para as classes de risco baixo, categorizada por valores inferiores à classe de risco 1 e grupo de classe de risco médio, categorizada por valores intermediários entre as classes de risco baixo e alto. Verifica-se na Figura 23 que a variável explicativa, UTE para as classes de risco médio e baixo não acompanhou integralmente o agrupamento formado. Salienta-se, porém que houve clara distinção entre os grupos formados para as classes extremas de risco, ou seja, baixo e alto. Julga-se que a dificuldade para o agrupamento da UTE das classes de risco baixo e médio se deva ao pequeno intervalo adotado entre estas classes para a definição dos pontos de corte, uma vez que esta variável não apresenta valores de "guidelines" (referência).

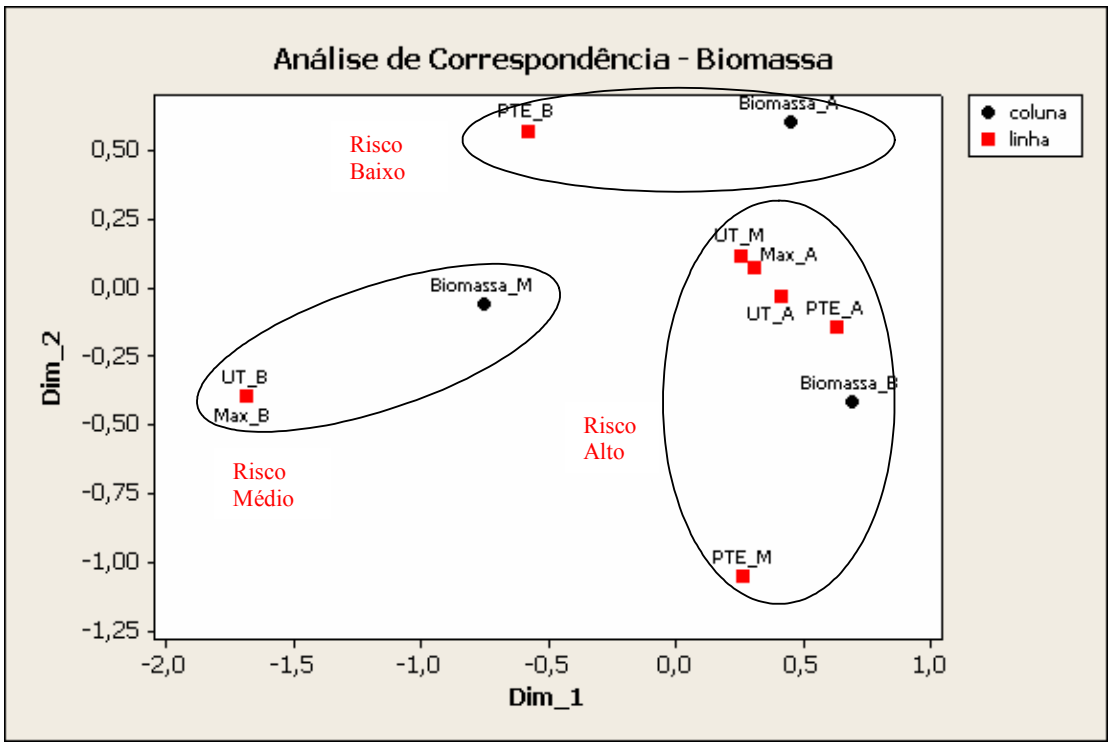
As Figuras 24 e 25 apresentam a integração da variável resposta, ganho de biomassa, com as variáveis explicativas, Unidade Potencial Tóxica (UPT) e Unidade Tóxica de Exposição (UTE) para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9), respectivamente.



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Biomassa= ganho de biomassa (g)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 24: Representação gráfica da integração da variável resposta, ganho de biomassa da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Biomassa= ganho de biomassa (g)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

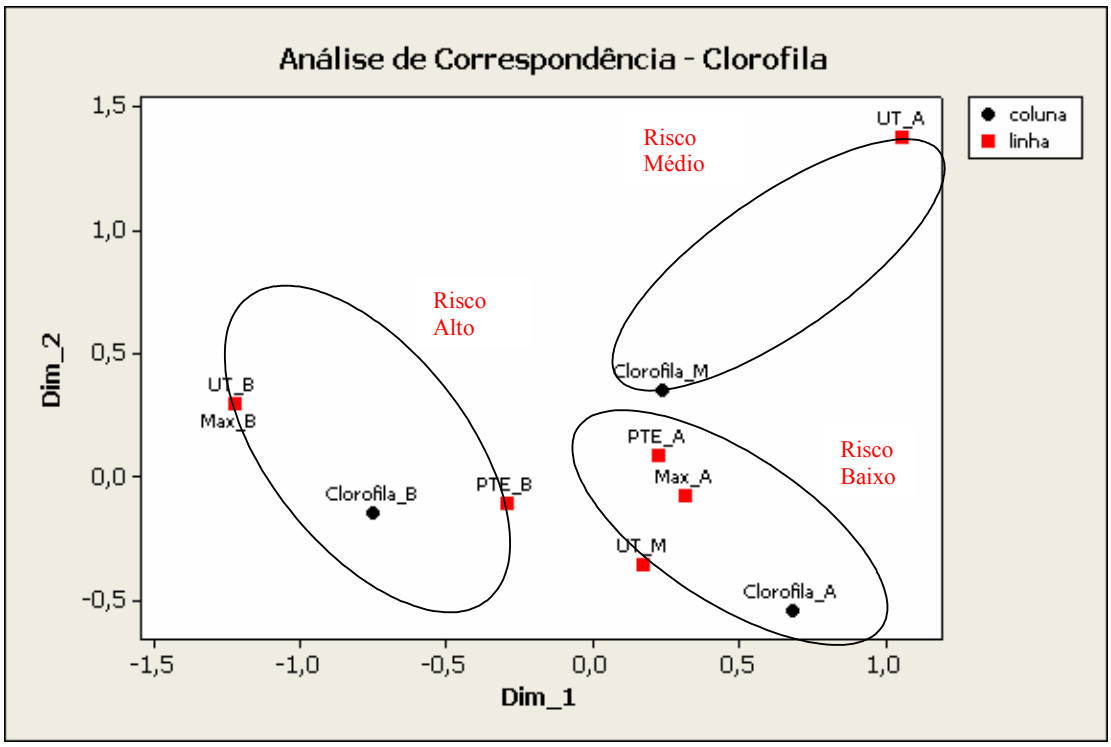
Figura 25: Representação gráfica da integração da variável resposta, ganho de biomassa da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

A partir da análise das Figuras 24 e 25 observa-se que houve correspondência entre as variáveis explicativas (UPT e UTE) e a variável resposta (ganho de biomassa). Verifica-se que no grupo formado por indício de risco alto, os episódios que apresentaram maiores concentrações de SO_2 no ar, ou seja, concentrações superiores a 80 $\mu g.m^{-3}$ apresentaram valores de UPT e UTE enquadrados como de classe de risco 3 (risco alto). Neste agrupamento também foi verificado que

a variável resposta, ganho de biomassa, se enquadrou na classe de risco 1 (risco alto), pois foi observada uma redução no ganho de biomassa da cultura padronizada *de L. multiflorum*, quando esta foi submetida a concentrações de SO_2 superiores ao padrão primário de qualidade do ar, neste caso, apresentaram peso inferior a 1,018 g, valor estimado a partir do método estatístico dos tercis, histogramas de freqüência e comparação com a Estação de Referência (EA10).

As Figuras 24 e 25 também apresentam grupos formados para as classes de risco baixo, categorizada por valores de ganho de biomassa elevado, ou seja, superiores a 2,956 g e episódios de concentração de SO_2 do ar inferiores a 40 $\mu g.m^{-3}$ O grupo de risco médio foi formado para valores intermediários entre as classes de risco baixo e alto. Verifica-se nas Figuras 24 e 25 que as variáveis UPT e UTE para a classe de risco médio, não acompanharam integralmente o agrupamento formado. Salienta-se, porém que houve clara distinção entre as classes de risco baixo, médio e alto da variável resposta biomassa a partir da integração com as variáveis explicativas UPT e UTE.

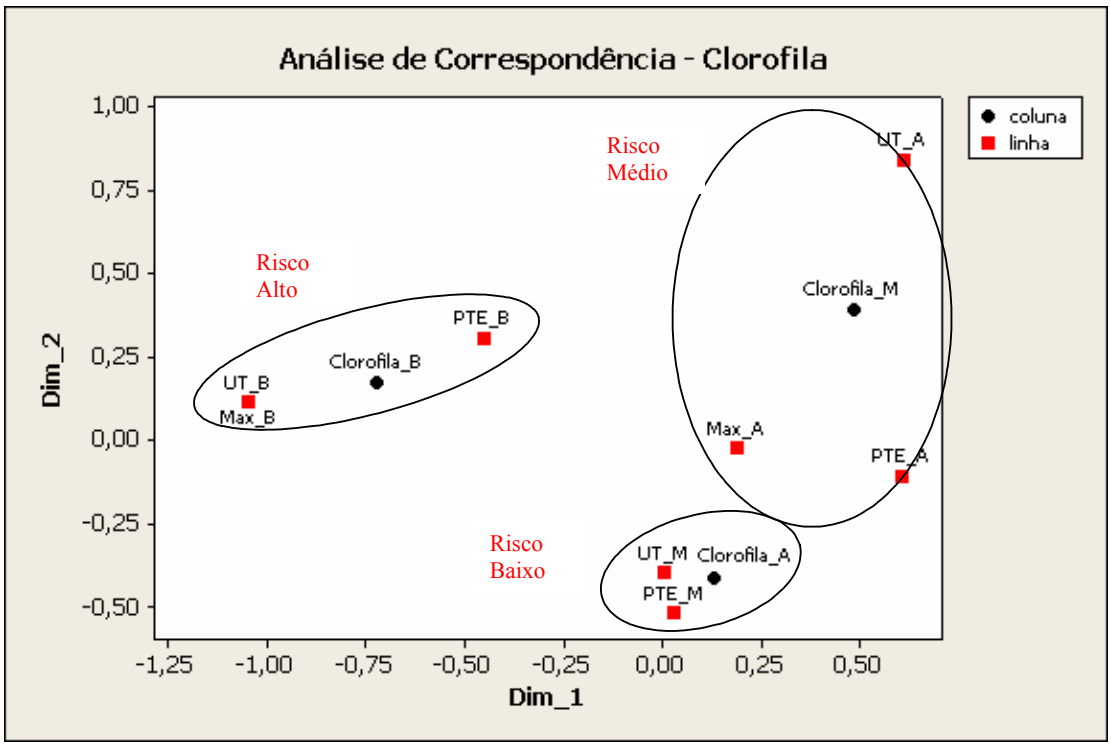
As Figuras 26 e 27 apresentam a integração da variável resposta, teor de clorofila *a*, com as variáveis explicativas, Unidade Potencial Tóxica (UPT) e Unidade Tóxica de Exposição (UTE) para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9), respectivamente.



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Clorofila= Teor de Clorofila *a* ($mg.g^{-1}$)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 26: Representação gráfica da integração da variável resposta, teor de clorofila *a* da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).



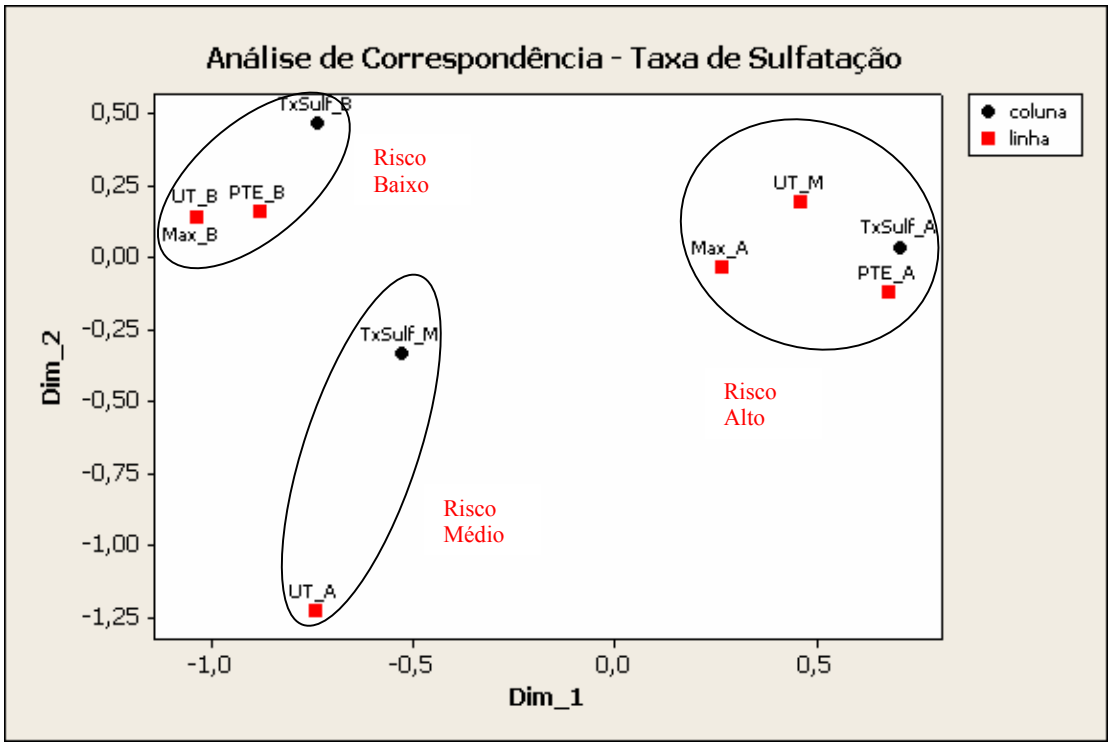
LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT)
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Max= máximo valor de SO_2 no período
Clorofila= Teor de Clorofila *a* ($mg.g^{-1}$)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 27: Representação gráfica da integração da variável resposta, teor de clorofila *a* da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

A partir da análise das Figuras 26 e 27 observa-se que o teor de clorofila *a* foi a variável que apresentou agrupamento não representativo da categorização das classes de risco adotadas neste estudo, ou seja, não houve correspondência entre as variáveis explicativas (UPT e UTE) e a variável resposta (teor de clorofila *a*). Julga-se que a dificuldade para o agrupamento das variáveis explicativas com a variável resposta se deva ao pequeno intervalo adotado entre as classes de risco que definiram os pontos de corte, uma vez que esta variável não apresenta valores de "guidelines" (referência) as classes de risco foram determinadas a partir do método estatístico dos tercis, histogramas de freqüência e comparação com a Estação de Referência (EA10).

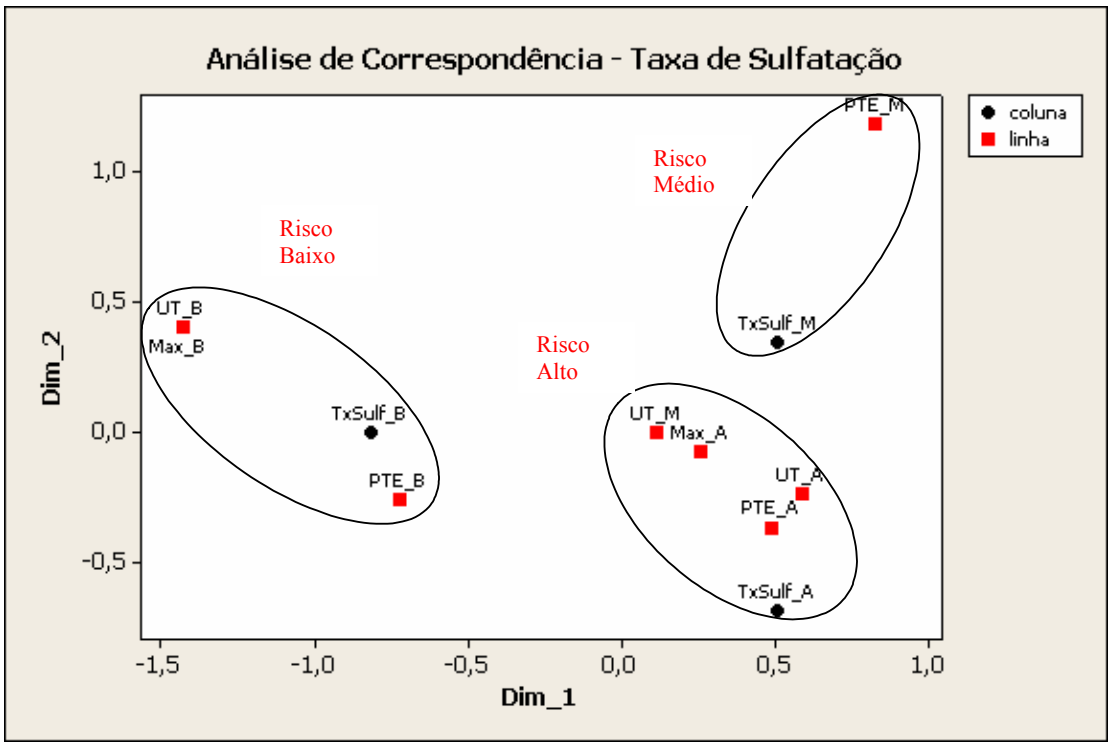
As Figuras 28 e 29 apresentam a integração das variáveis explicativas, taxa de sulfatação, Unidade Potencial Tóxica (UPT) e Unidade Tóxica de Exposição (UTE) para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9), respectivamente.



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT) Max= máximo valor de SO_2 no período
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Taxa de Sulfatação= Taxa de Sulfatação ($mgSO_3.dm^{-2}.dia^{-1}$)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 28: Representação gráfica da integração da variável explicativa, taxa de sulfatação, da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Esteio (EA4).



LEGENDA:
UT= Unidade Tóxica= Unidade Potencial Tóxica (UPT) Max= máximo valor de SO_2 no período
PTE= Potencial Tóxico de Exposição= Unidade Tóxica de Exposição (UTE)
Taxa de Sulfatação= Taxa de Sulfatação ($mgSO_3.dm^{-2}.dia^{-1}$)

Índice A= Risco Alto Índice M= Risco Médio Índice B= Risco Baixo

Figura 29: Representação gráfica da integração da variável explicativa, taxa de sulfatação, da gramínea padronizada de *L. multiflorum* com as variáveis explicativas, UPT e UTE na estação amostral de Canoas (EA9).

A partir da análise das Figuras 28 e 29 observa-se que houve correspondência entre as variáveis explicativas (UPT, UTE e taxa de sulfatação). O grupo com indício de risco alto, enquadrado como de classe 3, foi formado por episódios de concentração de SO_2 elevados, ou seja, concentrações superiores a 80 $\mu g.m^{-3}$. O agrupamento com indício de risco alto apresentou correspondência com valores de UPT superiores a quatro e valores de UTE superiores a 20

enquadrados, neste estudo, como valores que representam a classe de risco alto. Salienta-se a correspondência da variável explicativa, taxa de sulfatação, com as variáveis UPT e UTE, pois embora não haja valores de "guidelines" (referência) para taxa de sulfatação, estudos apontam correlação significativa desta variável com a concentração de SO_2 do ar (Divan Junior, 1994). As Figuras 28 e 29 também apresentam grupos formados para as classes de risco baixo, categorizada por valores inferiores à classe de risco 1 e grupo de classe de risco médio, categorizada por valores intermediários entre as classes de risco baixo e alto.

A análise dos gráficos das Figuras de 22 a 29 permite avaliar que houve concordância na classificação de risco das variáveis estudadas nas duas estações amostrais, Esteio (EA4) e Canoas (EA9). Cabe ressaltar que as variáveis que apresentam valores de "guidelines" (referência), tais como SO_2 do ar, enxofre foliar e UPT ou ainda, taxa de sulfatação, que mesmo não apresentando valor referência, tem correlação com a concentração de SO_2 do ar, apresentaram maior distinção entre os grupos formados nas diversas classes de risco. As variáveis UTE, ganho de biomassa e teor de clorofila *a*, variáveis que não apresentam valores de "guidelines*",* não apresentaram agrupamento plenamente representativo da categorização das classes de risco adotadas, neste estudo, ou seja, não houve plena correspondência entre as variáveis explicativas e respostas.

O agrupamento não representativo de algumas variáveis foi observado para um período de monitoramento da qualidade do ar de trinta e nove meses, verifica-se a importância de ampliar o monitoramento das variáveis que não possuem "guidelines" (referência), a fim de estabelecer os pontos de corte que definirão as classes de risco. Contudo, esta classificação caracterizou os indícios de risco à vegetação do entorno da refinaria quando as concentrações de SO_2 emitidas ultrapassaram o padrão primário (80 $\mu g.m^{-3}$), valor de referência nacional, segundo a Resolução

CONAMA 03/90. Isso indica que o modelo conceitual desenvolvido para análise de risco ecológico associado a emissões atmosféricas em ambientes industriais pode ser um método simples e útil de indicação de risco ecológico à cobertura vegetal localizada em áreas industriais.

A validação do modelo proposto comprova que este pode ser utilizado para diagnóstico inicial e mapeamento das áreas que apresentam maiores efeitos provocados por emissões atmosféricas industriais sobre a vegetação, podendo ser aplicado em locais onde não haja o monitoramento automático da qualidade do ar, normalmente um método eficiente, porém bastante caro de monitoramento.

CONCLUSÃO

Com relação ao objetivo proposto neste trabalho, ou seja, classificar os riscos ecológicos associados às emissões atmosféricas para a vegetação do entorno de áreas industriais a partir da aplicação de um modelo semelhante utilizado para análise de risco ecológico em ambientes aquáticos (Parkhurst, 1996) pode-se afirmar que:

- Os resultados expostos no presente estudo, indicam que é possível aplicar os princípios da análise de risco ecológico (ARE) aplicado a ambientes aquáticos para caracterizar os riscos ecológicos associados a emissões atmosféricas industriais a partir da avaliação do efeito dos estressores (compostos de enxofre) sobre os organismos (*L. multiflorum*), uma vez que houve correspondência entre as variáveis explicativas e respostas.

- Os períodos amostrais em que houve maiores indícios de risco para a vegetação local, foram predominantemente os períodos entre os anos de 2006 e 2007, anos em que a Refinaria passou por obras de ampliação para aumento de sua capacidade de processamento de petróleo, além da instalação e adequação de novos equipamentos. Citam-se as novas unidades construídas a partir do projeto de ampliação: Unidade de Craqueamento Catalíico Fluido de Rsíduo (URFCC), Unidade de Hidrotratamento de Instáveis do Diesel (UHDT), Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH), Unidade de Coqueamento Retardado (UCR), duas Unidades de Recuperação de Enxofre (UREs) e a nova Estação de Tratamento de Efluentes.

- A validação do modelo proposto foi confirmada pela análise de correspondência das variáveis explicativas e respostas estudadas. A partir desta integração, foi possível verificar, principalmente, os efeitos de redução do ganho de biomassa nos bioindicadores vegetais quando a Unidade Potencial Tóxica (UPT) foi maior do que a unidade.

- Entre as variáveis que apresentaram maior distinção entre os grupos formados nas diversas classes de risco (baixo, médio ou alto), citam-se o enxofre foliar, UPT, UTE e taxa de sulfatação. As variáveis que não apresentam agrupamento plenamente representativo da categorização das classes de risco adotadas, neste estudo, ou seja, não houve plena correspondência entre as variáveis explicativas e respostas são as que seguem: teor de clorofila *a* e ganho de biomassa.

- As plantas de *L. multiflorum* apresentam sazonalidade, caracterizam-se por ser uma cultura de inverno. Neste sentido, observa-se que a utilização do bioindicador *L. multiflorum* não seria adequada para todo o período de monitoramento, visto que há períodos em que ocorreram baixa

taxa de crescimento do bioindicador com a conseqüente redução nos teores de biomassa e clorofila *a*.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e aplicar um modelo de Análise de Risco Ecológico (ARE) com vistas a classificar os riscos associados às emissões atmosféricas em áreas industriais a partir da utilização do bioindicador vegetal *Lolium multiflorum* e da aplicação dos princípios de análise de risco ecológico utilizado em ambientes aquáticos e solos contaminados.

Os locais selecionados para a realização deste trabalho foram duas estações amostrais situadas no entorno da área industrial da Refinaria Alberto Pasqualini no período de janeiro de 2005 a março de 2008. A área do entorno da Refinaria foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, pois é uma fonte emissora praticamente constante de poluentes atmosféricos, como gases de enxofre e material particulado, provenientes da queima de combustíveis em fornos e caldeiras, e também por possuir redes de monitoramento químico e biológico das emissões de compostos gasosos de enxofre o que possibilitou a integração dos dados destes monitoramentos para a aplicação do modelo de análise de risco ecológico (ARE).

No capítulo 3 foram apresentadas as etapas do modelo de análise de risco proposto para emissões atmosféricas. O modelo utilizado associou as informações provenientes do efeito dos estressores, oriundos das emissões atmosféricas de compostos de enxofre, nos receptores, ou seja, o tecido do bioindicador vegetal que tende a acumular poluentes, como o enxofre, na sua parte aérea. Foram avaliados os seguintes parâmetros nos bioindicadores vegetais: concentração de enxofre acumulado nas plantas (enxofre foliar), teor de clorofila *a* e ganho de biomassa, classificados neste estudo como variáveis respostas.

Outro aspecto importante foi a adoção das seguintes definições: Potencial Tóxico Agudo, Potencial Tóxico Crônico, Unidade Potencial Tóxica (UPT) e Unidade Tóxica de Exposição (UTE). Estes índices indicaram as concentrações ambientais de SO_2 que podem afetar as plantas bioindicadoras.

No capítulo 4 foram apresentados os resultados oriundos da aplicação do modelo proposto. Foram integrados aos dados de concentração de SO_2 da atmosfera, que deram origem as variáveis explicativas, Unidade Potencial Tóxica (UPT), Unidade Tóxica de Exposição (UTE) e taxa de sulfatação. A partir dos dados de qualidade ambiental "guidelines" e dos histogramas de freqüência foram definidas as seguintes classes de risco: baixo, médio ou alto. A integração dos resultados obtidos das variáveis explicativas e respostas foi realizada a partir da análise estatística multivariada de correspondência que demonstrou claros indícios de risco à vegetação do entorno da refinaria quando estas foram submetidas a UPT maiores do que a unidade.

Com relação aos objetivos propostos neste trabalho, quais sejam:

1- Elaborar um modelo conceitual do local, com a identificação dos riscos perceptíveis, levantamento das emissões provenientes da refinaria, identificação dos alvos fisiológicos, principais receptores e vias de exposição.

2- Integrar os dados do monitoramento químico e biológico existentes na área industrial para a aplicação do modelo de análise de risco ecológico (ARE). Foi possível concluir que:

- Os resultados expostos no presente estudo, indicam que é possível aplicar os princípios da análise de risco ecológico (ARE) aplicado a ambientes aquáticos para caracterizar os riscos ecológicos associados a emissões atmosféricas industriais a partir da avaliação do efeito dos

estressores (compostos de enxofre) sobre os organismos (*L. multiflorum*), uma vez que houve correspondência entre as variáveis explicativas e respostas.

- A validação do modelo proposto foi confirmada pela análise de correspondência entre as variáveis explicativas e respostas. Foi possível verificar, principalmente, os efeitos de redução do ganho de biomassa nos bioindicadores vegetais quando a Unidade Potencial Tóxica (UPT) foi maior do que a unidade.

- As variáveis que possuem valores de "guidelines" (referência), apresentaram maior distinção entre os grupos formados nas diversas classes de risco (baixo, médio ou alto). As variáveis que não possuem "guidelines*",* não apresentaram agrupamento plenamente representativo da categorização das classes de risco adotadas.

- Entre as variáveis que apresentaram maior distinção entre os grupos formados nas diversas classes de risco (baixo, médio ou alto), citam-se o enxofre foliar, UPT, UTE e taxa de sulfatação. As variáveis que não apresentam agrupamento plenamente representativo da categorização das classes de risco adotadas, neste estudo, ou seja, não houve plena correspondência entre as variáveis explicativas e respostas são as que seguem: teor de clorofila *a* e ganho de biomassa.

- Verifica-se a importância de ampliar o monitoramento das variáveis que não possuem "guidelines" (referência), a fim de estabelecer os pontos de corte que melhor definirão as classes de risco.

- Verifica-se que a utilização dos valores médios de SO_2 do ar praticamente não apresentaram indícios de risco, porém quando avalia-se a "concentração pico" de SO_2 do ar os indícios de risco são classificados como de intensidade média e alta. Neste sentido, não há interesse neste modelo de avaliar valores médios e sim os picos de concentração, pois as plantas do entorno estão presentes por todo o tempo e recebem esta concentração elevada.

- Este estudo traz relevância aos trabalhos de biomonitoramento da qualidade do ar uma vez que comprova-se que este pode ser utilizado em substituição aos monitoramentos automáticos, geralmente bastante onerosos. A variável explicativa, taxa de sulfatação, comprovou correspondência com as variáveis UPT e UTE, variáveis dependentes do monitoramento automático da qualidade do ar. Logo um programa de biomonitoramento da qualidade do ar poderá ser facilmente ampliado para um monitoramento mais abrangente de uma determinada região, utilizando-se a variável explicativa, taxa de sulfatação com as variáveis respostas, biomassa e/ou clorofila *a*.

- Ressalta-se também a necessidade de ajustes ao modelo proposto ma vez que a cultura padronizada de *L. multiflorum* se caracteriza pela sazonalidade. Neste sentido, observa-se que a utilização do bioindicador *L. multiflorum* não seria adequada para todo o período de monitoramento, visto que há períodos em que ocorreram baixa taxa de crescimento do bioindicador com a conseqüente redução nos teores de biomassa e clorofila *a*.

- O modelo desenvolvido pode ser aplicado para avaliação dos efeitos danosos da poluição atmosférica sobre a vegetação de localidades industriais com características semelhantes. Neste sentido, torna-se possível interpretar a significância destes para toda a biota do entorno.

Cabe ressaltar que para futuros estudos, sugere-se a realização de pesquisas similares a esta que envolvam outras variáveis respostas, tais como atividade fotossintética, assimetria flutuante das folhas, atividade da *redutase* do nitrato, determinação da acumulação de metais entre outras variáveis que podem ser utilizadas em projetos de biomonitoramento ambiental da qualidade do ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIHL – Air and Industrial Hygiene Laboratory, 1971. The Alkaline Plate Method for Determination of Total Sulfatation. State of California, USA.

ARNDT, U., SCHWEIZER, B., 1991.The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. In: Ellenberg, H. *et al*. Biological Monitoring: Signals from the environment. Braunschweig: Vieweg, 318p.

ARNDT, U., FLORES, F., WEINTEIN, L., 1995. Efeitos do flúor sobre as plantas: diagnose de danos na vegetação do Brasil. 1^0 Ed., UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 155p.

ASHENDEN, T. W., WILLIAMS, I. A. D., 1980, Growth reductions in *Lolium multiflorum* LAM. and *Phleum pratense* L. as a result of SO_2 and NO_2 pollution. *Environ. Pollut.*, 21: 131-139.

BATES, D. V., 1992. Health índices of the adverse effects of air pollution: the question of coherence. Environ. Res. *59*: 336-349.

BRAGA, B. *et al.*, 2002. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo, Prentice Hall,.305p.

BLACK, V. J., 1982. Effects of sulphur dioxide on physiological processes in plants. *In*: Effects of gaseous air pollution in agriculture and horticulture. Londres, Butterworths: UNSWORTH, M. H. & ORMROD, D. P., Eds.67-91.

BELTRAMI *et al*., 2008. Perfil da atividade mutagênica atmosférica de área urbana sob influência petroquímica no Rio Grande do Sul. *In*: X Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Bento Gonçalves – RS.

BOUROTTE, C. L. M., 2002. Caracterização de poluentes atmosféricos (metais traços e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) na interface atmosfera-solo em áreas urbana e natural do

estado de São Paulo. *Tese Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 251p.

CANTER, L. W., KNOX, R. C., 1990. Groundwater pollution control. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. Cap. 7, 263-293.

CARPENTER, R. A., 1995. Risk Assessment. In: Vanclay, F., Brostein, D. A. Eds Environmental and Social Impact Assessment. New York, John Wiley e Sons Ltda. Cap. 9, 193-219.

CASARINI, D., 1996. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. *In*: Workshop sobre biodegradação. Campinas: Embrapa, 21-38.

CORONAS, M. V.*et al*., 2008. Biomonitoramento humano e mutagenicidade de partículas inaláveis (PM10) em área sob influência de refinaria de petróleo. *In*: X Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Bento Gonçalves – RS.

CRITTENDEN, P. D. & READ, D. J., 1979. The effects of air pollution on plant growth with special reference to sulfhur dioxide. III Groth studies with *Lolium multiflorum* LAM. And *Dactylis glonerata* L. *New Phytol.*, *83*:645-651.

COLVILL, K. E. *et al.*, 1983. The use open-top chambers to study the effects of air pollutants, in particular sulphur dioxide, on the growth of ryegrass *Lolium perene L.* Part II- The long-term effect of filtering polluted air or adding SO_2 to rural air. Environ. Pollut. *31*: 35-55.

DIVAN JUNIOR, *et al.* 2007. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum* cv. Colonião. Ecotoxicology and Environmental Safety, *67*: 247-253.

DIVAN JUNIOR, A. M., OLIVA, M. A., FERREIRA, F. A., 2008. Dispersal pattern of aibone emissions from aluminion smeller in Ouro Preto, Brazil, as expressed by foliar fluoride accumulation in eight plant species. Ecological Indicators, *8*: 454-461.

DIVAN JUNIOR, A. M., 1994. *Uso do Lolium multiflorum lam.* (gramínease) como bioindicador de enxofre a partir das emissões de SO_2 atmosférico proveniente de uma refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DOMINGOS, M., KLUMPP, A., KLUMPP, G., 1998. Air pollution impact on the Atlantic forest in the Cubatão region, SP, Brazil. Ciência e Cultura *50*: 230-236.

DOMINGOS, M. *et al.,* 2004. Reaction of *Caesalpinia echinata Lam.*, a brazilian tree species, to urban air pollution stress, in: Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlang, Göttingen, 230-236.

GRUNWALD, C., 1998. Impact of acid precipitation on nitrogen and CO_2 fixation and biomass accumulation by soybean, *Environ. Pollut*, *53*: 430-431.

IBGE, 2007, *Banco de dados – Cidades*. http://www.ibge.gov.br.

KLUMPP, A., KLUMPP, G., DOMINGOS, M., 1994. Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near industrial complex of Cubatão, Brazil. Environ. Pollut. *85*: 109-116.

KLUMPP, A., DOMINGOS, M., KLUMPP, G., 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertilizer industries at Cubatão, Brazil. The Science of the Total Environmental *192*: 219-228.

KLUMPP, A. *et al*., 2001. *Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede européia para a avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras* (EuroBionet). *Revista Brasileira de Botânica*, *24*: 511-518.

KLUMPP, A., ANSEL, W., KLUMPP, G., 2004. Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlang, Göttingen, 392p.

KOLLURU, R., 1996. Risk Assessment and Management: a Unified Approach. In: Kolluru, R.; Bartell, S.; Pitblado, R.; Stricoff, S. Risk Assessment and Management Handbook: for Environmental, Health and Safety Professionals. Boston, Massachusetts: McGraw Hill, chap. 1, 1.3 - 1.41.

LARCHER, W., 2000. Ecofisiologia Vegetal. RIMA, São Carlos, 349-461.

LECO. 1994. Manual de Instruções do Analisador de Enxofre LECO SC-132 MODELO 781-400. FORM NO. 200-170.

LEITE, E. H. *et al*, 2003. Rio dos Sinos - RS. Qualidade das Águas Superficiais. *In*: 22° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Joinville – SC.

LEMOS, A. T. *et al*., 2008. Mutagenicidade de matéria particulado atmosférico (PM10) em área de petroquímica no Rio Grande do Sul (RS). *In*: X Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Bento Gonçalves – RS.

MINES, O. R. Jr., LACKEY, L. W. 2009. *Introduction to Environmental Engineering*. Prentice Hall, Saddle River, New Jersey, USA, 364p.

MORENO, J. A., 1961. Clima do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, 46p.

NIEMEYER, J. C. *et al.*. 2007. Desenvolvimento de um esquema para avaliação de risco ecológico em ambientes tropicais: estudo de caso da contaminação por metais em Santo Amaro de Purificação, Bahia, Brasil. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* 3: 263-267.

OLIVA, M. A., FIGUEIREDO, J. G., SOUZA, M. M., 1997. Bioindicação de flúor mediante gramíneas tropicais. In: Indicadores Ambientais (H. L. Matos & N. B. Maia, coord.) DCA-PUC, Sorocaba, 191-204.

OLIVA, M. A., FIGUEIREDO, J. G., 2005. Gramíneas bioindicadoras da presença de flúor em regiões tropicais. Revista Brasil. Bot., v. 28, 389-397.

PARKHURST, B. R. *et al*., 1996. Aquatic ecological risk assessment: a multi-tiered approach project 914-AER-1. USA.

PEDROZO, M. F. M. *et al*, 2002. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. Salvador: CRA. *Série Cadernos de Referência Ambiental*, v.12, 230p.

PERRY, C. T., 2007. Avaliação do potencial bioindicador de *Psidium guajava* e *Psidium cattleyanum* para avaliação da qualidade do ar em área industrial. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RAYA-RODRIGUEZ, M. T., 2000. O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do ar em Porto Alegre. In: Zurita, M. L. L. & Tolfo, A. M. (Eds). A qualidade do ar em Porto Alegre. Porto Alegre: SMAM, 103p.

RAYA-RODRIGUEZ, M. T. M. *et al*., 2003-a. Programa de Biomonitoramento do Ar na Área de Influência da REFAP, Canoas, RS - I Biomonitoramento Passivo. *In*: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar, v. 1, Canoas – RS.

RAYA-RODRIGUEZ, M. T. M *et al*; 2003-b. Bioacumulação de enxofre a partir das emissões atmosféricas de uma refinaria de petróleo. *In*: IX Congresso Brasileiro de Fisiologia Vegetal, *Braz. J. Plant Physiol*,. v. único, p. 322-322, Atibaia (SP).

RESOLUÇÃO CONAMA N°003, 1990. *Padrões de Qualidade do Ar*. http://www.mma.gov.br.

RODRIGUES, G. S., PIMENTEL, D., WEINSTEIN, L. H., 1997. Trandescantia biossays as monitoring systems for environmental mutagenesis: a review. Critical reviews in Plant Sciences. *16*: 325-359.

SANDRIN, C. Z., 2007. Variações na composição qualitativa e quantitativa de carboidratos em plantas de *Lolium multiflorum ssp. Italicum var.* Lema sob a influência de poluentes aéreos na cidade de São Paulo, SP. *Tese Doutorado*. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 147p.

SANT'ANA, S. M., RINALDI, M. C. S., DOMINGOS, M., 2004. Biomonitoring of air pollution in São Paulo city (Brazil) with *Lolium multiflorum ssp. Italicum "Lema", in:* Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G. (Eds), Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. Cuvillier Verlang, Göttingen, 303-308.

SESTÁK, Z., 1971. Determination of clorophylls A and B. *In*: Plant Phptosysthethic Production: Manual of Methods.

SILVA, M. & DICK, L.F.P., 2000. Development of a Coulometric Method for the Determination of Gaseous Sulfur Compounds in Urban Atmospheres. *J. Braz. Chem. Soc.*, *2*: 159-163.

SOUZA, J. P., 2005. Avaliação retrospectiva do risco ambiental: esquema de avaliação de risco para solos contaminados. *In*: I. Abrantes & S. Santos (eds), *Manual Prático para a Gestão Ambiental*. Verlag Dashofer, Lisboa.

SOUZA, M. P., 1998. Instrumentos de gestão de recursos hídricos: outros instrumentos de gestão. In: Simpósio Internacional sobre Recursos Hídricos. Anais Virtuais. Rio Grande do Sul.

TARAZONA, J. V. *et al.*, 2000. Assessing the potencial hazard of chemical substances for the terrestrial environment. Development of hazard classification criteria and quantitative environmental indicators. *The Science of the Total Environment*, *247*: 151-164.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1997, *Priorities for ecological protection:* an initial list and discussion document for EPA. Washington, DC: Office of Research and Development. EPA/600/S-97/002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1998. *Guidelines for Ecological Risk Assessment.* Washington, DC: Office of Research and Development. EPA/630/R-95/002F.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1989. *Risk assessment guidelines for superfund.* Human Health Evaluation Manual Part A. Washington, DC: Office of Research and Development. EPA/540/1-89/002.

ZIEGLER, I., 1975. The effect of SO_2 pollution on plant metabolism. *Residue* Review, 56*:* 79-105.

ANEXO

Tabela 1-a: Dados do teor de SO_2 médio para o período de estudo nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Ano	Período Amostral	Estação Amostral Esteio (EA4) ($\mu g.m^{-3}$)	Estação Amostral Canoas (EA9) ($\mu g.m^{-3}$)
2005	Janeiro	10	13
	Fevereiro	12	7
	Março	12	14
	Abril	13	10
	Maio	9	12
	Junho	9	11
	Julho	10	13
	Agosto	11	10
	Setembro	8	10
	Outubro	10	17
	Novembro	10	13
	Dezembro	11	10
2006	Janeiro	15	10
	Fevereiro	21	22
	Março	22	21
	Abril	10	19
	Maio	15	17
	Junho	12	12
	Julho	12	9
	Agosto	14	11
	Setembro	27	59
	Outubro	34	21
	Novembro	34	28
	Dezembro	31	16
2007	Janeiro	26	20

2007	Fevereiro	9	12
	Março	16	15
	Abril	26	14
	Maio	59	17
	Junho	69	15
	Julho	61	31
	Agosto	63	12
	Setembro	71	12
	Outubro	**91**	14
	Novembro	68	18
	Dezembro	57	22
2008	Janeiro	30	18
	Fevereiro	18	36
	Março	19	42

Tabela 2-a: Dados da variável Unidade Potencial Tóxica (UPT) para as estações amostrais de Esteio (EA4) E Canoas (EA9).

Ano	**Período Amostral**	**Estação Amostral Esteio (EA4) (UPT)**	**Estação Amostral Canoas (EA9) (UPT)**
2005	Janeiro	1,4	2,3
	Fevereiro	1,9	0,7
	Março	2,4	2,9
	Abril	1,9	1,5
	Maio	2,1	4,9
	Junho	1,9	2,4
2005	Julho	2,3	2,6
	Agosto	1,9	2,4
	Setembro	1,6	1,4

	Outubro	1,5	3,3
	Novembro	2,7	2,4
	Dezembro	2,6	1,9
2006	Janeiro	2,8	1,2
	Fevereiro	3,5	4,5
	Março	4,1	3,3
	Abril	2,2	3,1
	Maio	4,9	4,5
	Junho	2,9	2,7
	Julho	2,5	1,5
	Agosto	3,8	3,1
	Setembro	2,9	12
2006	Outubro	3,2	2,8
	Novembro	2,9	4,4
	Dezembro	3,3	2,1
2007	Janeiro	3,2	2,3
	Fevereiro	0,95	2,1
	Março	3,0	5,0
	Abril	3,5	2,1
	Maio	6,2	3,1
	Junho	5,4	3,7
	Julho	3,6	4,8
	Agosto	3,8	5,4
	Setembro	3,6	3,1
	Outubro	4,3	8,2
	Novembro	3,4	2,6
	Dezembro	3,8	3,0
2008	Janeiro	3,3	2,7
	Fevereiro	3,5	4,8
	Março	3,3	3,2

Tabela 3-a: Dados da variável Unidade Tóxica de Exposição (UTE) para as estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Ano	Período Amostral	Estação Amostral Esteio (EA4) (UTE)	Estação Amostral Canoas (EA9) (UTE)
2005	Janeiro	1,40	2,30
	Fevereiro	1,90	0,70
	Março	4,80	15,4
	Abril	1,98	1,50
2005	Maio	4,30	24,5
	Junho	1,93	4,70
	Julho	9,20	18,2
	Agosto	1,95	2,40
	Setembro	1,60	1,40
	Outubro	1,58	6,50
	Novembro	2,70	7,10
	Dezembro	7,70	1,90
	Janeiro	36,0	1,20
2006	Fevereiro	95,0	49,2
	Março	74,0	43,2
	Abril	2,20	64,6
	Maio	39,0	26,9
	Junho	8,60	8,20
	Julho	7,50	1,50
2006	Agosto	23,0	15,4
	Setembro	128	276
	Outubro	194	17,0
	Novembro	194	44,0
	Dezembro	143	4,20
	Janeiro	50,0	4,70

2007	Fevereiro	0,95	2,10
	Março	15,0	5,00
	Abril	112	4,30
	Maio	324	15,4
	Junho	432	29,7
	Julho	457	143
	Agosto	369	16,3
	Setembro	612	15,5
	Outubro	1133	24,6
	Novembro	540	5,20
	Dezembro	381	45,0
2008	Janeiro	113	19,0
	Fevereiro	63,0	125
	Março	52,0	64,0

Tabela 4-a: Dados da variável taxa de sulfatação para as estações amostrais de Esteio (EA4) E Canoas (EA9).

Ano	**Período Amostral**	**Estação Amostral Esteio (EA4) ($mgSO_3.dm^{-2}.dia^{-1}$)**	**Estação Amostral Canoas (EA9) ($mgSO_3.dm^{-2}.dia^{-1}$)**
2005	Janeiro	0,030	0,011
	Fevereiro	0,047	0,010
	Março	0,038	0,016
	Abril	0,024	0,039
	Maio	0,010	0,026
	Junho	0,016	0,010
	Julho	0,021	0,016
	Agosto	0,010	0,010
	Setembro	0,010	0,010

2005	Outubro	0,010	0,010
	Novembro	0,056	0,076
	Dezembro	0,010	0,010
2006	Janeiro	0,010	0,010
	Fevereiro	0,053	0,034
	Março	0,022	0,010
	Abril	0,056	0,076
	Maio	0,010	0,010
	Junho	0,014	0,013
	Julho	0,016	0,014
	Agosto	0,033	0,025
	Setembro	0,059	0,010
	Outubro	0,077	0,010
	Novembro	0,129	0,034
	Dezembro	0,070	0,015
2007	Janeiro	0,058	0,022
	Fevereiro	0,089	0,043
	Março	0,042	0,051
	Abril	0,025	0,048
	Maio	0,021	0,049
	Junho	0,056	0,029
	Julho	0,068	0,067
	Agosto	0,094	0,019
	Setembro	0,074	0,033
	Outubro	0,046	0,043
	Novembro	0,064	0,041
	Dezembro	0,056	0,041
2008	Janeiro	0,067	0,041
	Fevereiro	0,106	0,063
	Março	0,092	0,071

Tabela 5-a: Dados do teor de enxofre acumulado (%) na parte aérea do bioindicador *L. multiflorum* nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Ano	Período Amostral	Estação Amostral Esteio (EA4) (% em peso seco)	Estação Amostral Canoas (EA9) (%em peso seco)
2005	Janeiro	0,325	0,240
	Fevereiro	0,224	0,225
	Março	0,291	0,238
	Abril	0,230	0,292
	Maio	0,424	0,368
	Junho	0,483	0,300
	Julho	0,295	0,233
	Agosto	0,400	0,300
	Setembro	0,562	0,583
	Outubro	0,337	0,187
	Novembro	0,448	0,398
	Dezembro	0,212	0,220
2006	Janeiro	0,448	0,398
	Fevereiro	0,450	0,330
	Março	0,188	0,157
	Abril	0,413	0,192
	Maio	0,612	0,675
	Junho	0,604	0,592
	Julho	1,590	0,970
	Agosto	0,837	0,589
	Setembro	0,810	0,747
2006	Outubro	0,886	0,706
	Novembro	0,724	0,743
	Dezembro	0,470	0,479
	Janeiro	0,632	0,440

2007	Fevereiro	0,383	0,477
	Março	0,792	0,644
	Abril	0,448	0,398
	Maio	1,150	1,250
	Junho	0,511	0,604
	Julho	0,752	0,712
	Agosto	0,670	0,458
	Setembro	0,268	0,254
	Outubro	0,385	0,365
	Novembro	0,446	0,470
	Dezembro	0,366	0,429
2008	Janeiro	0,329	0,296
	Fevereiro	0,332	0,324
	Março	0,511	0,207

Tabela 6-a: Dados da variável teor de clorofila *a* em mg.g^{-}1 do bioindicador *L. multiflorum* nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Ano	**Período Amostral**	**Estação Amostral Esteio (EA4) (mg.g^{-1})**	**Estação Amostral Canoas (EA9) (mg.g^{-1})**
2005	Janeiro	1,649	1,894
	Fevereiro	1,302	1,072
	Março	1,781	1,653
	Abril	2,578	2,550
	Maio	2,176	3,390
	Junho	5,670	5,800
	Julho	6,177	6,090
	Agosto	3,658	3,266
	Setembro	3,420	2,743

	Outubro	4,680	6,307
	Novembro	5,158	6,017
	Dezembro	7,896	6,947
2006	Janeiro	6,506	6,287
	Fevereiro	6,098	4,583
	Março	4,721	6,329
	Abril	4,944	7,594
	Maio	7,110	7,112
	Junho	6,987	8,587
	Julho	7,235	7,205
	Agosto	5,677	6,451
	Setembro	3,667	5,894
	Outubro	7,240	4,978
	Novembro	5,237	5,432
	Dezembro	1,349	1,918
2007	Janeiro	6,196	6,629
	Fevereiro	5,158	6,376
	Março	5,220	5,610
	Abril	5,158	6,017
	Maio	6,288	9,056
	Junho	4,638	7,088
	Julho	4,227	6,436
	Agosto	7,154	6,358
	Setembro	6,756	7,596
	Outubro	4,599	5,843
	Novembro	5,514	3,613
	Dezembro	4,210	4,775
2008	Janeiro	3,188	0,240
	Fevereiro	3,931	6,017
	Março	5,417	6,743

Tabela 7-a: Dados dos indícios de risco para o ganho de biomassa para o período de estudo nas estações amostrais de Esteio (EA4) e Canoas (EA9).

Ano	Período Amostral	Estação Amostral Esteio (EA4) (g)	Estação Amostral Canoas (EA9) (g)
2005	Janeiro	1,990	1,642
	Fevereiro	1,990	1,642
	Março	1,990	1,642
	Abril	2,827	2,920
	Maio	1,272	0,930
	Junho	5,617	3,709
	Julho	1,401	1,462
	Agosto	1,990	1,642
	Setembro	2,121	1,716
	Outubro	6,672	7,344
	Novembro	1,990	1,642
	Dezembro	2,496	2,113
2006	Janeiro	1,990	1,642
	Fevereiro	3,863	2,905
	Março	2,670	3,965
	Abril	3,561	3,000
	Maio	1,856	1,570
	Junho	1,204	0,994
	Julho	1,859	1,256
	Agosto	2,935	2,621
	Setembro	3,827	3,080
	Outubro	4,508	3,563
	Novembro	3,683	3,963
	Dezembro	10,24	6,896
2007	Janeiro	4,882	2,901

2007	Fevereiro	3,052	3,484
	Março	4,373	3,484
	Abril	1,990	1,642
	Maio	1,016	0,927
	Junho	0,953	0,904
	Julho	1,187	0,996
	Agosto	0,724	0,681
	Setembro	0,744	0,474
	Outubro	1,090	1,019
	Novembro	0,394	0,555
	Dezembro	0,598	0,829
2008	Janeiro	0,431	0,770
	Fevereiro	0,358	0,918
	Março	0,266	0,463

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo