

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da correlação entre análise granulométrica e elementos tóxicos em solo de um posto de serviço e revenda de combustíveis.

AUTORES:

Eduardo Philipp Medeiros Coelho; Rina Lourena da Silva Medeiros; Adriana Margarida Zanbotto Ramalho; Tarcila Maria Pinheiro Frota; Shirley Feitosa Machado; Djalma Ribeiro da Silva.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Avaliação da correlação entre a análise granulométrica e elementos tóxicos em solo de um posto de serviço e revenda de combustíveis

Abstract

Today a major responsibility for the contamination of soil and groundwater and surface water are establishments known as gas stations of fuel which has attracted increasing attention from both the general population as the state agencies of environmental control due to leaks in storage tanks and mainly to disruption of pipe corrosion of tanks and pumping. These leaks can cause or waste produced, and the contamination of aquifers, serious health problems and public safety, since most of these stations located in urban areas. Based on this, the work was to evaluate soil contamination of a particular service station and fuel sales in the city of Natal, through the quantification of heavy metals like Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn using techniques such as ICP OES, and still characterize the soil through particle size analysis. Samples were taken at 19 points collected at different times. The results presented analytical soil samples in the study area showed that the concentration of toxic elements was below the reference values of Resolution No. 420 of December 28, 2009 CONAMA, characterizing a possible metal contamination.

Introdução

Atualmente, no Brasil, tem-se verificado que em muitos postos de vendas de combustíveis, ocorrem vazamentos em tubulações e tanques ocasionados pela corrosão interna ou externa. Serviços como, troca de óleo e lavagem de automóveis, também são motivos de preocupação. Os vazamentos ou resíduos produzidos podem causar, além da contaminação de aquíferos, graves problemas de saúde e de segurança pública, visto que a maioria destes postos localiza-se em áreas urbanas. Os contaminantes podem ser carregados pelas chuvas para as galerias de águas pluviais e rede de esgotos acarretando riscos de contaminação ao meio ambiente.

Desta forma, a contaminação do solo, águas subterrâneas e superficiais por postos de revenda de combustíveis vem merecendo cada vez mais destaque tanto da população em geral como dos órgãos de controle ambiental e Ministério Público. O elevado número de postos com contaminações decorre da grande quantidade de empreendimentos, da estocagem de produtos orgânicos perigosos e altamente tóxicos, que mesmo quando derramados em pequenas quantidades ao longo do tempo pode formar plumas dissolvidas de contaminantes no solo, na água ou em fase livre.

Associado a estes contaminantes orgânicos podem-se encontrar as espécies metálicas, denominado por alguns autores de metais pesados, que poderão ser encontrados naturalmente nos solos como elementos traços. Um aumento no teor destes apresenta efeitos significativos sobre a qualidade ambiental. Muitos poluentes inorgânicos tóxicos ocorrem em solos e podem ser de origem natural, quando advêm do intemperismo da rocha de origem, ou devido à contribuição antrópica (ação direta ou indireta do homem). Alguns deles são tóxicos, mesmo em quantidades-traços, e sua toxicidade aumenta com o acúmulo no solo.

A poluição do solo por espécies metálicas pode está ligado aos lubrificantes sintéticos, que após o período de uso recomendado pelos fabricantes, deterioram-se parcialmente formando compostos como ácidos orgânicos, aromáticos polinucleares, potencialmente cancerígenos. Esses lubrificantes contêm elevados níveis de hidrocarbonetos e metais pesados, sendo os mais representativos: Chumbo, Zinco, Cobre, Níquel, Cadmio e Outros (MARQUES *et al.*, 2005).

Metodologia Experimental

Amostragem

Através de sondagem a trado, foram coletadas 19 amostras de solo em duplicata de um posto de revenda de combustíveis localizado em área urbana no município de Natal/RN. Essas amostras foram mantidas a 4°C até o preparo das amostras.

Metodologias

As amostras foram previamente secas em estufa até secar total e peneiradas em peneira de aço inoxidável com malhas de 1mm (para a retirada dos cascalhos). Em seguida, as amostras foram pesadas (0,5 g de cada amostra, aproximadamente) e colocadas em um vaso digestor de teflon, adicionando uma solução na proporção de 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 e colocado em um forno de microondas. Após digestão, as amostras foram filtradas e avolumadas, à 30mL com água ultra-pura e então analisadas no ICP-OES. O método utilizado foi adaptado do 3051A da *United States Environmental Protection Agency* (US EPA).

A quantificação das frações granulométricas nas amostras de solo foi determinada pelo método clássico de peneiramento fracionado, onde as amostras, previamente secas e peneiradas, foram desagregadas em água utilizando-se um aparelho de ultrassom para promover a dispersão das partículas. A análise granulométrica foi realizada em um analisador de diâmetro de partículas por laser.

Reagentes e instrumento

- ✓ Solução de ácido nítrico 1:1;
- ✓ Solução padrão multielementar 100 mg/L;
- ✓ Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), modelo iCAP 6300 duo, da marca Thermo Analítica

Calibração do equipamento

O equipamento usado nesta pesquisa foi um ICP-OES que realiza medições sequenciais, com visão axial, para determinar os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. A curva analítica foi preparada a partir de uma solução padrão mista certificada, contendo esses elementos, cujas concentrações foram de 10, 25, 50, 100, 500 e 1000 µg/L. Os coeficientes de correlação, comprimentos de onda, limites de detecção e limites de quantificação estão mostrados na **Tabela 1**. As amostras foram analisadas em triplicatas.

Tabela 1: Comprimentos de onda, limites de detecção e quantificação, coeficientes de correlação dos elementos determinados por ICP OES.

Elementos	λ	LD (mg Kg ⁻¹)	LQ (mg Kg ⁻¹)	R
Cd	214,4	0,600	1,800	0,9998
Cr	359,3	1,500	4,500	0,9993
Cu	327,3	1,500	4,500	0,9995
Ni	216,5	1,500	4,500	0,9998
Pb	220,3	1,500	4,500	0,9997
Zn	206,2	1,500	4,500	0,9997

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na caracterização granulométrica e a quantificação das espécies metálicas nas amostras de solos coletados no posto de revenda e serviços de combustíveis estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Granulometria

A **Tabela 2** mostra a classificação granulométrica dos solos, segundo a Resolução Nº 344, de 25 de março de 2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e os resultados obtidos das análises granulométricas dos solos, respectivamente.

Tabela 2 - Classificação granulométrica dos solos, segundo a resolução 344/2004 do CONAMA.

Classificação	Phi (Φ)*	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

*Phi (Φ) – Corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do solo / sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm).

Fonte: Resolução 344/04 do CONAMA.

Estudos realizados por Medeiros (2009) e Simão (2001) mostraram que frações com diâmetro de até 0,0625 mm (argila e silte) têm maior tendência de adsorver metais devido à maior razão área superficial/tamanho do grão. De acordo com essa observação, pode-se inferir que todas as

amostras têm capacidade de adsorção de metais, pois apresentaram uma certa fração de granulometria do tipo silte, conforme **Tabela 3**.

Tabela 3 - Resultado das análises granulométricas e classificação dos solos segundo a Resolução 344/04 do CONAMA.

Amostras	Classificação	Amostras	Classificação
P1	Areia grossa Silte	P11	Areia grossa Silte
P2	Areia grossa Silte	P12	Areia grossa Silte
P3	Areia grossa Silte	P13	Areia grossa Silte
P4	Areia grossa Silte	P14	Areia grossa Silte
P5	Areia grossa Silte	P15	Areia grossa Silte
P6	Areia grossa Silte	P16	Areia grossa Silte
P7	Areia grossa Silte	P17	Areia grossa Silte
P8	Areia grossa Silte	P18	Areia grossa Silte
P9	Areia grossa Silte	P19	Areia grossa Silte
P10	Areia grossa Silte		

Espécies Metálicas

As espécies metálicas podem ser encontradas em diferentes níveis de concentrações no solo. O chumbo encontra-se normalmente na faixa de concentração que vai de 10 a 84mg/kg; o cobre de 6 a 80mg/kg; o zinco de 17 a 125mg/kg e o cromo de 7 a 221mg/kg. (SIMÃO, 2001).

O cádmio se associa principalmente com carbonatos e óxidos de Fe e Mn. Em termos químicos o Cd é muito similar ao zinco, mas é muito menos abundante. Estes dois elementos frequentemente sofrem processos geoquímicos juntos. Não foi possível determinar as concentrações de Cd, pois suas concentrações situaram-se abaixo do limite de detecção, que é de 0,600 mg.Kg⁻¹.

A maior concentração de chumbo (**Tabela 4**) foi verificada no ponto P13 com uma concentração de 4,92 mg.Kg⁻¹. Quando comparado com a Resolução N° 420 do CONAMA (300,00 mg.Kg⁻¹), as concentrações obtidas foram menores, descaracterizando uma deposição

de Pb no solo, sendo equivalentes com o tipo de granulometria encontrado (silte). Os demais pontos também ficaram abaixo dos valores orientadores.

O zinco é um componente importante do bronze, latão, outras ligas, borracha e pinturas. O fato das maiores concentrações terem sido verificadas na área urbana pode estar associado ao descarte desses materiais que são importantes fontes antrópicas. Além disso, é necessário considerar que parte das tubulações, usadas no sistema de distribuição de água e dos tanques de armazenamento de combustíveis são antigas. Essas tubulações são galvanizadas contendo zinco como seu principal componente (ATSDR, 2002). O ponto P02 apresenta a maior concentração, 163,28 mg.Kg⁻¹ estando, porém, abaixo do valor de investigação (300,00 mg.Kg⁻¹) da Resolução Nº 420 do CONAMA.

A maior concentração de cromo foi encontrada no ponto P17 (6,96 mg.Kg⁻¹). Para o ponto P16 a maior concentração de cobre foi de 3,14 mg.Kg⁻¹. Já para níquel, a maior concentração foi no ponto P19 (1,72 mg.Kg⁻¹).

Tabela 4 - Resultados das concentrações dos elementos estudados nas amostras de solo, em mg.Kg⁻¹.

Pontos	Cd (mg.Kg ⁻¹)	Cr (mg.Kg ⁻¹)	Cu (mg.Kg ⁻¹)	Ni (mg.Kg ⁻¹)	Pb (mg.Kg ⁻¹)	Zn (mg.Kg ⁻¹)
P 01	<LD	2,94	0,66	0,74	2,19	10,04
P 02	<LD	2,34	<LD	0,73	2,59	163,28
P 03	<LD	5,89	<LD	0,87	3,71	11,29
P 04	<LD	2,69	<LD	<LD	2,38	4,44
P 05	<LD	6,40	<LD	1,23	2,57	3,76
P 06	<LD	5,26	<LD	0,69	2,36	6,64
P 07	<LD	5,13	<LD	<LD	2,67	17,36
P 08	<LD	3,06	<LD	<LD	2,37	15,46
P 09	<LD	3,12	<LD	1,43	2,53	11,42
P 10	<LD	2,96	<LD	<LD	2,26	2,90
P 11	<LD	3,76	<LD	<LD	2,31	2,60
P 12	<LD	5,61	<LD	<LD	2,17	1,95
P 13	<LD	3,29	<LD	0,84	4,92	3,33
P 14	<LD	2,18	<LD	<LD	1,88	2,14
P 15	<LD	3,08	1,50	1,10	2,85	26,57
P 16	<LD	3,69	3,14	<LD	1,85	5,93
P 17	<LD	6,96	0,98	1,42	3,79	5,61
P 18	<LD	5,10	<LD	0,84	2,85	3,59
P 19	<LD	4,15	0,87	1,72	2,54	8,58

Nesse trabalho, as concentrações das espécies metálicas determinadas foram comparadas com a Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação entre as concentrações da Resolução N° 420 do CONAMA e dos valores encontrados nas amostras de solo (em mg Kg⁻¹).

Áreas	Cd (mg.Kg ⁻¹)	Cr (mg.Kg ⁻¹)	Cu (mg.Kg ⁻¹)	Ni (mg.Kg ⁻¹)	Pb (mg.Kg ⁻¹)	Zn (mg.Kg ⁻¹)
Valores de Prevenção ¹	1,30	75,00	60,00	30,00	72,00	300,00
Valores de Investigação ²	8,00	300,00	400,00	100,00	300,00	1000,00
Valores determinados ³	<0,60	6,96	3,14	1,72	4,92	163,28

^{1,2} Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009 do CONAMA;

³ Este trabalho, 2011.

Conclusões

Os resultados analíticos determinados nas amostras de solo na área estudada mostraram que as concentrações das espécies metálicas ficaram abaixo dos valores de prevenção da Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009 do CONAMA, mesmo o solo tendo apresentado uma fração do tipo silte. Como esse posto apresentou contaminação por compostos orgânicos no solo, uma possível explicação para interpretação destes resultados é que durante o período chuvoso o solo é lixiviado pelas águas da chuva e as espécies metálicas pouco adsorvidas nesse tipo de solo são carregadas pela corrente de água, enquanto que os compostos orgânicos permanecem adsorvidos no solo.

Referência Bibliográfica

ATSDR.; ARS DR's **Toxicological profiles on CD ROM**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service. CRC Publishers, 1997.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Resolução n. 420 de 28 de dezembro de 2009. Disponível em:

< <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>, Acesso em: 25 abr. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Resolução n. 421 de 03 de fevereiro de 2010. Disponível em:

< <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=621>>, Acesso em: 01 mai. 2011.

Examination of Water and Wastewater. 21.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

MARQUES, C. E. M.; PUGAS, C. G. S.; SILVA, F. F. E MACÊDO, M. H. A., O Licenciamento Ambiental dos Postos de Revenda Varejista de Combustível de Goiana. Universidade Católica de Goiás, Departamento de Engenharia de Goiânia. GO, 2005.

MEDEIROS, R. L. S.; **Avaliação das Condições Química e Física dos Sedimentos do Estuário Jundiá-Potengi**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2009.

SIMÃO, João Batista Pavesi; SIQUEIRA, José Oswaldo. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.22, n.210, p.18-26, mai/jun.2001.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (2007). **Method 3051A - Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>, Acesso em: 30 abr. 2011.