



INVESTIGAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS E METAIS NO SOLO DE ESTACIONAMENTO DE CAMINHÕES NA REGIÃO METROPOLITANA DE POA-RS

Thieli Ferreira da Rosa – thielli_fr@hotmail.com
Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre
Rua Mal. José Inácio da Silva, 355 – Passo d'Areia
90520 - 290 – Porto Alegre - RS

Isabel C. Damin – isabeldamin@gmail.com
Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre

Márcia Messias da Silva – marcia.messias@ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Heldiane dos Santos – heldianedossantos@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo: *O estudo de áreas contaminadas é de interesse crescente entre os pesquisadores da área ambiental. O objetivo deste trabalho é investigar se as manchas de óleo sobre o solo são uma contaminação significativa. Para otimização do método foram realizadas extrações de óleos e graxas, utilizando o método de extração Soxhlet com Hexano, em diferentes tempos para verificar a maior eficiência da extração. Para verificação da contaminação foi avaliada uma amostra considerada branca e outra contaminada. Constatou-se que a concentração máxima, foi extraída com 25 ciclos, obtendo-se 47,15 g óleos e graxas/kg de solo. Para as amostras de solo branco foram obtidas 0,9440 g óleos e graxas/kg solo, ou seja, o solo branco apresenta 2% do teor de óleos e graxas em relação ao solo contaminado. Para verificação da qualidade do solo em relação a presença de metais, foram investigados a presença de Cu, Ni, Pb, Zn, Cr e V realizando extrações por sonda ultrassônica. Os melhores resultados obtidos foram com a 40% durante 7 minutos com uma solução extratora de HNO₃ à 10%. Comparando os resultados obtidos com a Portaria 085/2014 da Fepam, que estabelece valores de referência de qualidade dos solos para 9 elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/ geológicas do RS. A amostra do solo do estacionamento esta acima do limite para Zn e Pb, enquanto que para o solo branco apresentou os valores de Ni e Cu superiores ao VRQ.*

Palavras-chave: *contaminação do solo, hidrocarbonetos, metais pesados.*



FOR OIL POLLUTION RESEARCH AND METALS IN TRUCKS PARKING SOIL IN THE METROPOLITAN REGION OF PORTO ALEGRE

Abstract: *The study of contaminated areas is growing interest among researchers in the environmental area. The objective of this study is to investigate whether the oil stains on the ground are a significant contamination. To optimize the method of oil and grease extractions were performed using the Soxhlet extraction method with Hexane at different times to verify the greater efficiency of extraction. For verification of the contamination has been considered a sample white and the other contaminated. It was found that the maximum concentration was extracted with 25 cycles, yielding 47.15 g oils and greases / kg soil. To the white soil samples were obtained from oils and greases 0.9440 g / kg soil, or white soil is 2% of the oils and grease content in relation to the contaminated soil. To check the quality of the soil in relation to the presence of metals were investigated in the presence of Cu, Ni, Pb, Zn, Cr and V ultrasonic probe performing extractions. The best results were obtained with 40% for 7 minutes with an extraction solution of HNO₃ at 10%. Comparing the results with the Ordinance 085/2014 of Fepam establishing soil quality reference values for 9 chemicals naturally present in different geomorphological / geological provinces of RS. The parking soil sample is above the threshold for Zn and Pb, while for the background soil showed the values Ni and Cu exceed the VRQ.*

Keywords: *soil contamination, hydrocarbons, heavy metals*

1. INTRODUÇÃO

Solos são materiais que resultam do intemperismo das rochas, por desintegração mecânica ou decomposição química. Do ponto de vista de engenharia, solo é qualquer reunião de partículas minerais soltas, ou fracamente unidas. Atualmente um dos problemas de relevância ambiental é a contaminação dos solos, devido a sua importância para a vida e manutenção do meio ambiente. Os solos modificados pela ação antrópica prejudicam o equilíbrio dos ecossistemas e afetam a qualidade deste recurso natural que é utilizado como base para o desenvolvimento da sociedade. Pois é sobre o solo que são elaboradas todas as obras de engenharia e cultivos dos alimentos de todas as espécies.

Manter o solo sob condições naturais é inviável na área urbana, onde há necessidade de impermeabilização para construções e diversas utilidades. No entanto, deve-se ter cuidados em sua preservação visando reduzir o impacto ambiental causado pela ação antrópica, uma vez que os lençóis freáticos são reabastecidos pela precipitação que infiltra no solo. Pois, ainda nos dias de hoje parte da população usufrui deste recurso para suas necessidades básicas. Pontes e Oliveira (2014) apontam que, de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 63% das áreas contaminadas em São Paulo são originadas por problemas nos tanques de combustível dos postos de abastecimento.

Compostos provenientes de óleo diesel possuem cadeias mais longas, contribuindo para menor mobilidade e solubilidade em água, em comparação à gasolina. Entretanto os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's), presentes no diesel, são considerados de potencial carcinogênicos e mutagênico, tanto pelo efeito de bioacumulação, bem como pela difícil remoção e tratamento, podendo provocar graves problemas em caso de vazamento no solo. Estes podem causar efeitos toxicológicos relacionados ao crescimento, metabolismo e reprodução de microorganismos, plantas e animais, onde seus efeitos podem associar-se à formação de tumores, toxicidade aguda, bioacumulação e danos à pele de diversas espécies de animais, incluindo os seres humanos. O



comportamento, transporte e destino dos PAH's no meio ambiente dependem de suas características físico-químicas e bioquímicas.

Devido a extrema importância discutida anteriormente a pesquisa deste trabalho e investigação de contaminação do solo por hidrocarbonetos ocorrerá na região metropolitana de Porto Alegre, em um estacionamento de veículos de motor a diesel. Onde a perda de óleos e graxas ocasiona manchas escuras sobre os paralelepípedos. Por se tratar de uma localidade de ampla atividade industrial e operações logísticas acredita-se que esta situação ocorra em diversos empreendimentos da região. Além disso, será avaliada a possibilidade de contaminação por metais (Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Vanádio (V) e Zinco (Zn)) neste solo.

Este estudo tem como objetivo principal investigar a contaminação por óleos lubrificantes em solo de estacionamento de veículos de grande porte. Bem como classificar o solo da área de estudo, quanto a sua tipologia e granulometria. Estabelecendo um paralelo com os valores de referência de qualidade do solo determinados pela Portaria 085/2014 da Fepam (Fundação Estadual de Proteção Ambiental).

2. SOLO

O Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS) (EMBRAPA, 2006) define solo como uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos, que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta. Sendo um recurso lentamente renovável, encontrado na superfície terrestre que resulta da alteração de rochas e sedimentos pela ação das variações climáticas. A formação dos solos de uma região, portanto, depende da combinação de fatores endógenos que originam a rocha e de um conjunto de fatores exógenos desencadeados pelo clima, relevo e pelos organismos vivos (BECKER, 2008).

Os processos de contaminação no solo ocorrem de maneira lenta e geralmente sem graves consequências imediatas, no entanto a longo prazo podem ter sérios efeitos, como a deterioração das águas subterrâneas. O movimento de poluentes no solo é um processo muito lento, portanto o tempo necessário para atingir as reservas de água subterrâneas pode variar de anos até séculos (BOSCOV, 2008).

A presença de metais no solo e nos recursos hídricos necessitam de uma atenção especial devido a sua toxicidade. Podem ocasionar um impacto ambiental a curto e longo prazo, caracterizado pela concentração ou atividade no ambiente e pela bioacumulação, devido ao fato de que os metais não são facilmente degradados (PUSCH; GUIMARÃES; GRASSI, 2007).

Segundo Júnior (2014) o solo contaminado pode ser definido como aquele que apresenta concentrações de determinado elemento acima da concentração natural, entretanto, sem causar dano óbvio aos organismos vivos. Poluição, por sua vez, ocorre quando a concentração do elemento é superior ao observado naturalmente, chegando a afetar os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo a funcionalidade e sustentabilidade. A contaminação do solo por metais pesados acarreta sérias consequências sobre os componentes funcionais dos ecossistemas, por exercerem efeitos negativos à saúde humana e demais seres vivos. Os principais problemas associados à saúde do Homem são câncer, lesões na pele, retardamento físico e mental, disfunções motoras, dificuldade de aprendizagem, danos ao sistema nervoso, fígado e rins.

3. LEGISLAÇÃO

A Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, CONAMA - 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.

Define contaminação como a presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atuais ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

No atendimento desta resolução a Fundação Estadual de Proteção ao Meio Ambiente (FEPAM) publicou em 5 de setembro de 2014 a Portaria nº 85/2014 que Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul.

Este documento determina as concentrações dos metais Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co, V e Hg, para cinco grupos de solos originados nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado, ilustradas na figura 1.

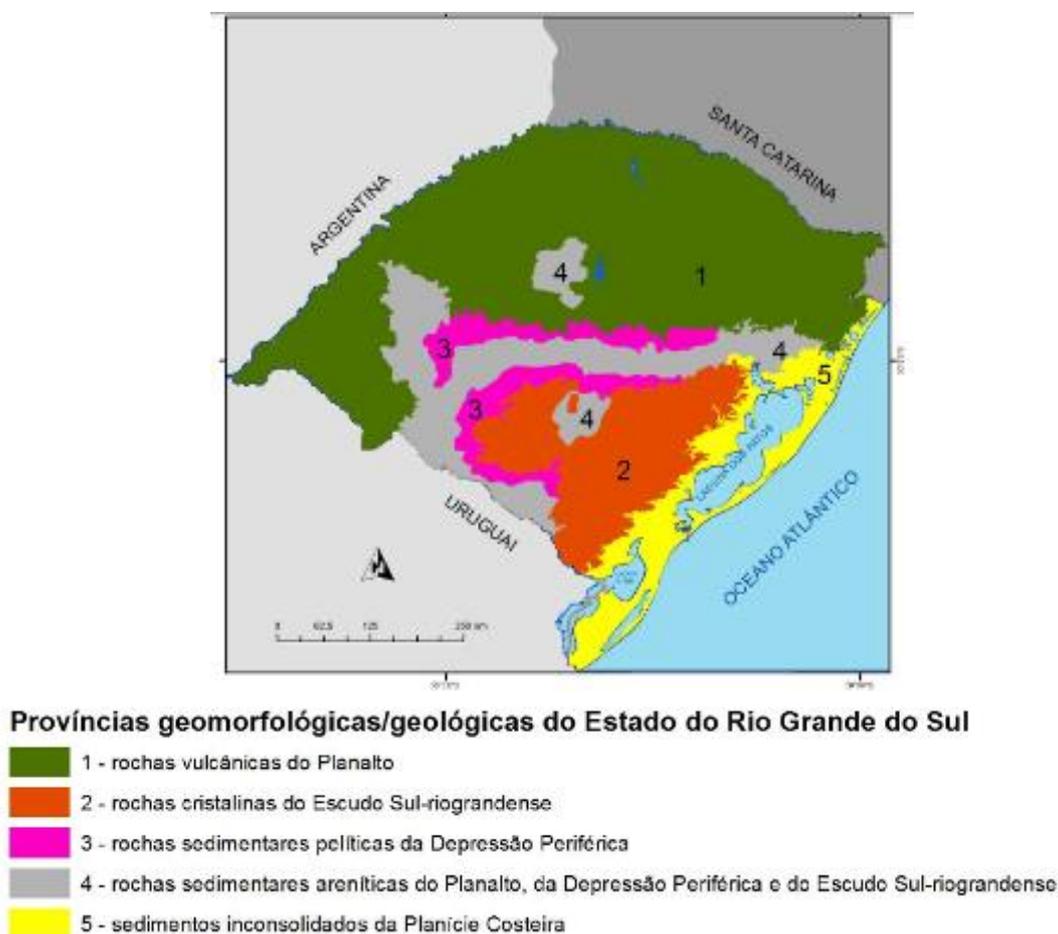


Figura 1: Mapa das Províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul.

Fonte: FEPAM - Portaria 85/2014

4. AMOSTRAGEM

O solo investigado neste estudo foi coletado em uma empresa com sede em Cachoeirinha. Cidade estrategicamente localizada a 17 km de Porto Alegre, capital do Rio Grande do Sul – Brasil.



As amostras do solo com suspeita de contaminação foram retiradas da região do estacionamento, onde os veículos ali estacionados perdem óleos lubrificantes de seu mecanismo.

5. EXTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

Para a extração de óleos e graxas de solos utiliza-se um conjunto do tipo Soxhlet. Este tipo de extrator foi desenhado de modo que uma determinada quantidade de solvente puro, Hexano, passe repetidas vezes sobre a amostra extraindo óleos e graxas (realizando ciclos). Cada ciclo corresponde a uma extração descontínua e o resultado final corresponde a uma "lavagem" quase total do material a ser extraído. Ao término da extração o balão (contendo o Hexano e os óleos e graxas extraídos da amostra) é colocado no rotavapor, a fim de evaporar o solvente, recuperando-o através de condensação, e mensurar a quantidade de óleo presente na amostra de solo. Após a evaporação do solvente o resíduo remanescente presente no balão é pesado em balança analítica, para determinar a concentração de óleos e graxas na amostra.

Os cálculos para obtenção da concentração de óleos e graxas na amostra foram conforme a equação (1).

$$C = (PO \times 1000)/PA \quad (1)$$

Onde:

C = Concentração de óleos e graxas

PO = Peso dos óleos e graxas

PA = Peso da amostra

Neste estudo foi otimizado o tempo de extração para obter-se melhor rendimento dos óleos e graxas em um menor tempo nas condições deste trabalho. Para isto foram estudados tempos de 2 e 4 horas de extração.

6. EXTRAÇÃO DE METAIS

Os metais de interesse investigados neste estudo foram Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Vanádio (V). As análises foram realizadas com dois tipos de solução extratora, HCl 0,1 mol/L e HNO₃+Triton 0,01%. No estudo utilizando a sonda ultrassônica (Sonic Ruptor 250), foram realizados 7 variações de testes, conforme descrito abaixo na tabela I. As análises foram realizadas em triplicata para as amostras e em duplicata para o branco (análise somente com a solução). Para isto, em tubos falcon de 50 mL foram colocados as amostras e após adicionou-se as soluções extradoras.

Tabela I: Tipos de testes aplicados com a sonda ultrassônica a uma amplitude de 40%.

Solução Extratora	Massa aprox. da amostra [g]	Tempo [min]	Vol.Solução [mL]
HNO ₃ – 10% + 0,01% de Triton	0,25	3	25
HNO ₃ – 10% + 0,01% de Triton	0,50	7	25
HNO ₃ – 10% + 0,01% de Triton	0,50	15	25
HCl – 0,1 mol/L	0,50	3	25
HCl – 0,1 mol/L	0,50	7	25



HCl – 0,1 mol/L	0,50	15	25
--------------------	------	----	----

Para determinar as concentrações dos metais presentes no solo, cada amostra foi previamente centrifugada à 2.200 rpm durante 5 minutos (Bio Eng, BE 4004) separando-se a fase sólida (precipitado) da líquida (sobrenadante). Posteriormente as soluções aquosas (sobrenadante) foram transferidas para frascos e submetidas a leitura no equipamento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama (HR-CS F AAS), (Contra AA 300). O aparelho realiza três leituras sequenciais de cada metal, calculando uma absorvância média para cada elemento de cada amostra.

Previamente a leitura das amostras foi construído uma curva padrão para cada metal a ser analisado, a taxa de aspiração do equipamento foi estabelecida em 3,8 mL/min. As condições para cada metal estão descritas na tabela II.

Tabela II: Condições de operação do HR-CS F AAS – ContrAA 300.

Cr	V
Concentrações [ppm]: 0, 1, 2, 4 e 5	Concentrações [ppm]: 0, 25, 50,75 e 100
Altura Queimador : 9 mm	Altura Queimador : 7 mm
Combustível [L/h]: 170	Combustível [L/h]: 210
Gás/oxidante: 0,452	Gás/oxidante: 0,559
Chama: N ₂ O	Chama: N ₂ O
Cu	Ni
Concentrações [ppm]: 0, 1, 2, 3 e 4	Concentrações [ppm]: 0, 1; 3,5; 5 e 7
Altura Queimador : 6 mm	Altura Queimador : 6 mm
Combustível [L/h]: 40	Combustível [L/h]: 40
Gás/oxidante: 0,085	Gás/oxidante: 0,106
Chama: C ₂ H ₂	Chama: C ₂ H ₂
Zn	Pb
Concentrações [ppm]: 0, 0,5; 1; 1,5 e 2	Concentrações [ppm]: 0, 2,5; 5,0; 7,5 e 10
Altura Queimador : 6 mm	Altura Queimador : 6 mm
Combustível [L/h]: 50	Combustível [L/h]: 55
Gás/oxidante: 0,106	Gás/oxidante: 0,117
Chama: C ₂ H ₂	Chama: C ₂ H ₂

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises I e II para os tempos de 2 e 4 horas e a Branco Superficial I foram realizadas no período de trinta dias após a coleta da amostra, enquanto que III, IV, Branco Superficial II e Branco 30 cm foram realizadas após 5 meses da coleta. Os resultados obtidos para as massas estão apresentados na Tabelas III.

Tabela III: Massas obtidas de óleos e graxas no tempo de extração de 2 e 4 horas.

Período	Tempo de Extração	Massa Amostra (g)	Balão Vazio (g)	Balão com óleos e graxas (g)	Massa de Óleos e graxas (g)
30 dias	2h – I	18,3848	151,9912	152,6486	0,6574
30 dias	2h – II	18,3299	151,9793	152,9793	0,4010
5 meses	2h – III	17,9534	174,3170	174,4098	0,0928
5 meses	2h - IV	68, 0279	191,0550	191,1418	0,0868
30 dias	2h – Branco Sup. I	18,7496	151,9839	152,0016	0,0177
5 meses	2h–Branco Sup. II	24,9584	174,9415	174,9677	0,0262
5 meses	2h–Branco 30 cm	18,5751	151,9933	151,9944	0,0011
30 dias	4h – I	18,9188	162,9794	163,6909	0,7115
30 dias	4h - II	18,5713	162,9785	163,8542	0,8757

Observa-se que com o aumento do tempo de extração, há um aumento na quantidade de óleos e graxas retirados da amostra. Comprovando que o melhor tempo de extração foi em 4 horas para a análise em 30 dias. Os resultados obtidos para as concentrações e o número de ciclos estão apresentados na Tabela IV. Observa-se que com o aumento do número de ciclos e tempo de extração houve um aumento na concentração de óleos e graxas.

Tabela IV: Concentrações de óleos e graxas em solo e o número de ciclos obtidos no tempo de extração de 2 e 4 h.

Período	Tempo de Extração	Nº Ciclos	Concentração (g óleos e graxas/kg solo)
30 dias	2h – I	11	35,7578
30 dias	2h – II	9	21,8768
5 meses	2h – III	71	5,1689
5 meses	2h – IV	76	1,2759
30 dias	2h – Branco Sup. I	13	0,9440
5 meses	2h – Branco Sup. I II	80	1,0497
5 meses	2h – Branco 30 cm	53	0,0592
30 dias	4h – I	28	37,6080
30 dias	4h – II	25	47,1534

É indiscutível a presença de óleos e graxas no local onde estaciona-se os veículos no local de estudo, no entanto não podemos afirmar que 100% do teor extraído pelo solvente é composto por óleos e graxas. Pois conforme indicado na NTS 005 da Sabesp, o solvente possui afinidade com outras substâncias, e estas podem ter sido extraídas juntamente com os óleos e graxas.

Foram testados dois tipos de solução, para verificar qual a melhor condição para extrair os metais das amostras. Foram utilizados como solução extratora o HCl 0,1 mol/L e HNO₃ 10% + Triton 0,01 %. O tempo de exposição à sonda foi variado de 3 à 15 minutos. A sonda ultrassônica é apresentada como uma boa alternativa para otimizar o tempo de análise e possibilitar a extração de quantidades superiores dos metais, o que também foi verificado neste estudo. Na tabela V estão apresentadas as concentrações obtidas.

Tabela V: Concentração dos metais no solo, extraídos por sonda.

Metal	Sonda, 7 min, HNO ₃ 10% [mg/kg]	
	Solo Branco	Solo Contaminado
Chumbo(Pb)	0,00	20,36
Cobre (Cu)	22,81	15,67
Cromo (Cr)	2,92	1,06
Níquel (Ni)	44,38	5,36
Zinco (Zn)	13,48	41,22

Percebemos também um aumento na extração dos metais, Cu, Ni e Zn com o aumento do tempo de exposição à sonda na solução de HNO₃ à 10% , conforme dados apresentados na Figura 2.

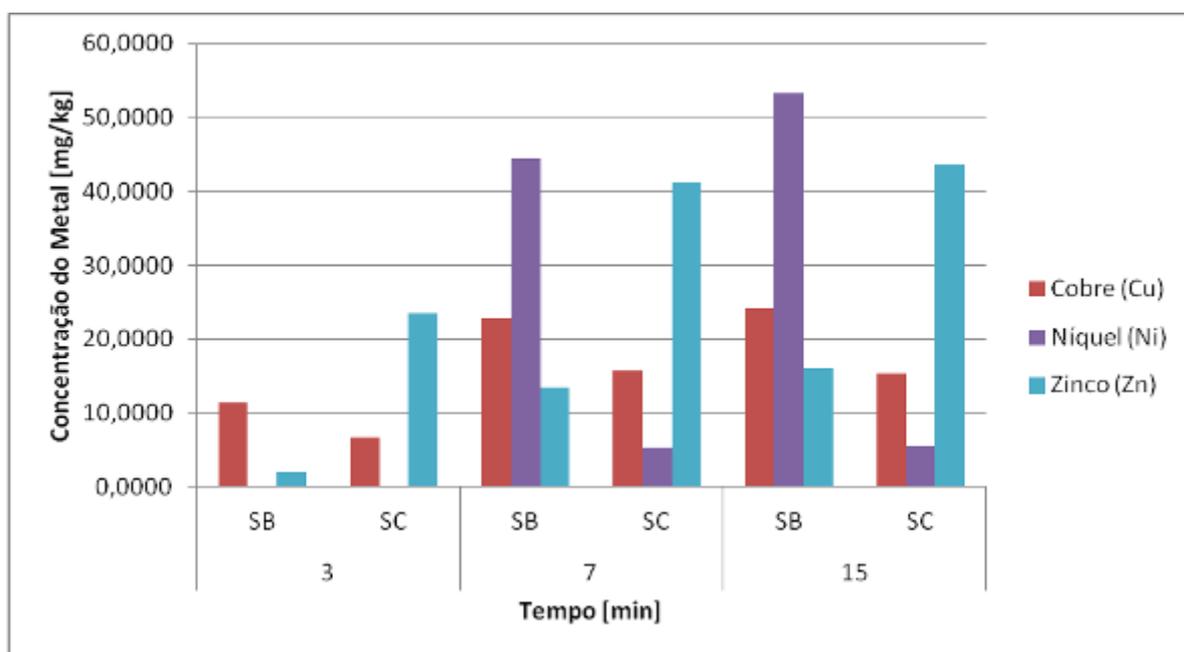


Figura 2: Comparação dos diferentes tempos de exposição à sonda.

A condição escolhida para a determinação destes metais em solos foi a extração por Sonda, 7 min, HNO₃ - 10%. Comparando os dados com a Portaria 085/2014 da Fepam, figura 3, observamos que há uma contaminação no solo por alguns metais. As amostras de solo branco apresentaram valores acima do VRQ para cobre e níquel, enquanto que nas amostras de solo contaminado os valores estão superiores para chumbo e zinco. As concentrações do vanádio estão abaixo do limite de detecção do equipamento, por isto os dados não foram apresentados.

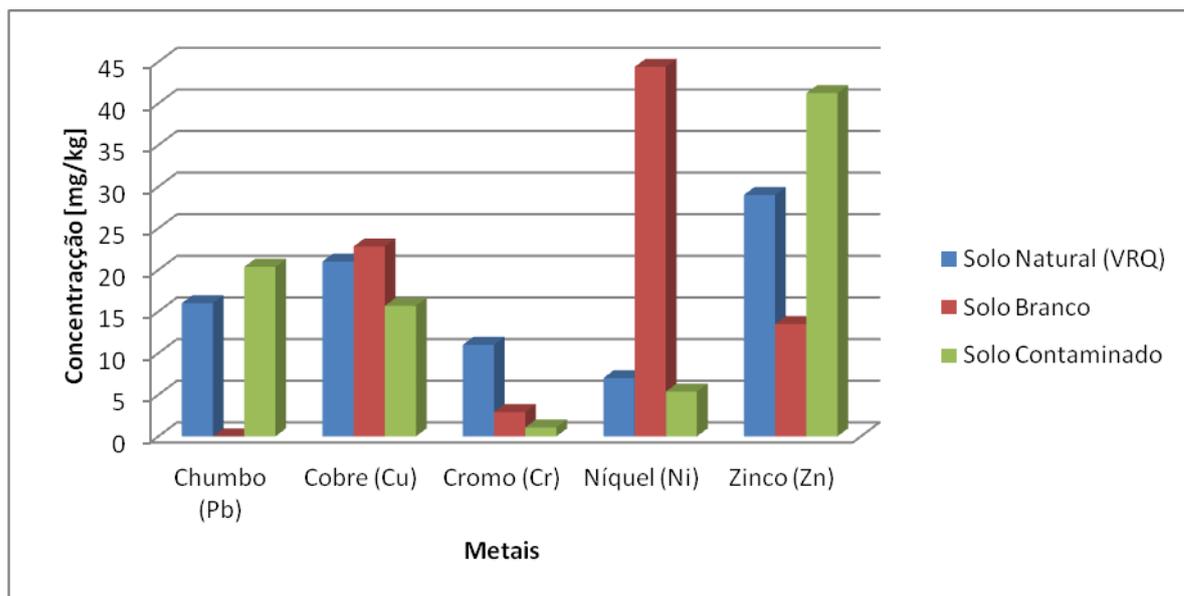


Figura 3: Comparação das concentrações de metais [mg/kg] obtidas nos solos estudados com os parâmetros da Portaria 085/2014 da Fepam.

7. CONCLUSÃO

Levando em consideração os aspectos apresentados anteriormente, podemos afirmar que o solo de estacionamento apresenta grandes concentrações de óleos e graxas. Verificou-se no solo do estacionamento a presença de Zn e Pb acima do valor de referência de qualidade do solo, estabelecido pela Portaria 85/2014 da Fepam. Para as amostras coletadas fora da área do estacionamento (solo branco) foram constatados os valores de Ni e Cu acima do VRQ estabelecido pela mesma portaria. No entanto, não podemos afirmar que a contaminação do solo branco ocorreu em consequência às atividades da empresa, pois trata-se de um solo adquirido para composição da base para colocação das pedras de pavimentação. No entanto podemos avaliar que o estacionamento de veículos causa impacto ambiental negativo no solo, devido as concentrações de óleos, graxas, Zn e Pb encontradas neste estudo. Portanto recomenda-se ampliar este estudo para outras localidades do estado do Rio Grande do Sul, a fim de verificar a condição do solo dos demais estacionamentos de veículos de grande porte. Em relação aos metais, faz-se necessário continuar os estudos da presença de metais no solo, buscando amostras de referencia em uma região com a mesma classificação de solo natural, porém sem atividade antrópica.

REFERÊNCIAS

BECKER, Elsbeth Léia Spode. **SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SUA RELAÇÃO COM O CLIMA**. 2008. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Departamento de Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/ppgagro/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=191&Itemid=26>. Acesso em: 14 out. 2014.

BOSCOV, Maria Eugenia Gimenez. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.



BRASIL (Estado). Portaria nº 85, de 5 de setembro de 2014. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. **Portaria Fepam N.º 85/2014.** Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/licenciamento/Area4/18_02.asp?comp=1&tipo=5&num=85&ano=2014&key;=>>. Acesso em: 28 out. 2014.

BRASIL. Resolução nº 420, de 30 de dezembro de 2009. 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. **Resolução N.º 420, de 28 de Dezembro de 2009.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 20 ago. 2014

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação (Manual Técnico). P 4.320. Águas Subterrâneas. Companhia de Tecnologia de Saneamento ambiental, São Paulo, 1999.

PONTES, Patrícia Procópio; OLIVEIRA NETO, Antônio Augusto de. Uso de bagaço de cana de açúcar na biodegradação de solos contaminados com óleo diesel. **XII Sibesa**, Natal, maio 2014. Anual.

PUSCH, Patrícia Barcelos; GUIMARÃES, José Roberto; GRASSI, Marco Tadeu. ESTIMATIVA DE CARGAS DE METAIS A PARTIR DE FONTES DIFUSAS DE POLUIÇÃO URBANA. Campinas, nov. 2007. Disponível em: <http://www.abrh.org.br/SGCv3/UserFiles/Sumarios/e7001d26635985d8e80f86ba74a3e062_128609bf094faa43e630685eb61fa94a.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2014.