IV-271 – AVALIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DO PETRÓLEO EM BACIAS HIDROGRÁFICAS DE CAXIAS DO SUL, RS

Gisele Bacarim[(1)]
Licenciada em Química pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC/RS). Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC/RS). Mestranda em Ensino de Ciências e Matemática pela Universidade de Caxias do Sul (UCS/RS). Bolsista do Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul (ISAM/UCS).
Taison Anderson Bortolin
Engenheiro Ambiental pela Universidade de Caxias do Sul (UCS/RS). Mestrando em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS/RS). Técnico do Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul (ISAM/UCS).
Vania Elisabete Schneider
Bióloga pela Universidade de Caxias do Sul (UCS/RS). Mestre em Gerenciamento de Recursos Hídricos e Saneamento (UNICAMP/SP). Doutora em Gerenciamento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (IPH/UFRGS/RS). Pesquisadora do Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul (ISAM/UCS/RS).
Irajá do Nascimento Filho
Licenciado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS). Mestre em Química Analítica (UFRGS). Doutor em Química Analítica (UFRGS). Pesquisador do Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul (ISAM/UCS).

Endereço[(1)]**:** Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - CEP 95070-560 - Caxias do Sul - RS - Brasil - Telefone: (+5554) 3218-2100 - e-mail: gbacarim@ucs.br.

RESUMO

O elevado número de veículos movidos a combustível fóssil demanda grande quantidade de fornecedores de combustíveis. Sabe-se que esses combustíveis são compostos por hidrocarbonetos e os efeitos dos impactos ambientais advindos dos HTP repercutem na flora e na fauna por ação física e ambiental. Com o objetivo de identificar a presença de hidrocarbonetos totais do petróleo, foram escolhidos 15 pontos de monitoramento em bacias hidrográficas de Caxias do Sul. Após a coleta, as amostras foram extraídas por Extração Líquido-Líquido (LLE), usando-se n-hexano como fase orgânica. Os hidrocarbonetos totais do petróleo foram analisados por Cromatografia Gasosa com detector de ionização em chama. Na maioria dos pontos foram encontradas concentrações baixíssimas, porém, o monitoramento é necessário uma vez que o diagnóstico da qualidade de água em bacias hidrográficas cria condições para efetuar possíveis intervenções caso ocorram impactos na qualidade da água.

PALAVRAS-CHAVE: HTP, águas urbanas, recursos hídricos urbanos.

INTRODUÇÃO

A região de Caxias do Sul comporta o 2º Pólo Metal Mecânico do Brasil, tendo como consequência direta um fluxo intenso de veículos de carga, transporte de passageiros, veículos de passeio e motocicletas, os quais requerem fornecedores suficientes para suprir a demanda por combustíveis. Entretanto veículos movidos a combustíveis fósseis lançam ao ambiente grande quantidade de poluentes que podem contaminar as águas subterrâneas quando são transportados para corpos aceptores ou ainda quando são descartados diretamente nos efluentes. Neste sentido, a qualidade das águas fica comprometida, mesmo que a sua distribuição no subsolo até sua chegada aos lençóis freáticos seja dependente de diversos fatores. (ALMEIDA et al., 2007)

Os hidrocarbonetos são compostos constituídos apenas por hidrogênio e carbono. Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) compreendem uma grande família de compostos químicos monoaromáticos e poliaromáticos, assim como também muitos outros originados do refino do petróleo cru e seus derivados. (RUSSELL, 1994)

Os hidrocarbonetos de petróleo são poluentes hidrofóbicos e tendem a ficar fortemente retidos na matriz do solo, diminuindo assim sua disponibilidade à remediação (RAIMUNDO & RIZZO, 2000). Além disso, os HTP sofrem a ação do intemperismo, podendo ser dissolvidos, volatilizados e ainda degradados, sendo diferente a concentração dos seus componentes numa contaminação mais antiga em relação a uma mais atual.

Segundo Guimarães (2007), os efeitos dos impactos ambientais advindos dos HTP repercutem na flora e na fauna por ação física, com abafamento e redução da luminosidade, ambiental, com alteração do pH, diminuindo o oxigênio dissolvido e a quantidade de alimento disponível e tóxica.

Ao mesmo tempo em que o monitoramento da qualidade das águas em relação a presença de hidrocarbonetos se faz necessário, é importante ressaltar que a água muitas vezes funciona como meio de transporte dos mesmos, sendo os sedimentos o seu destino final (GUIMARÃES, 2007)

A análise dos hidrocarbonetos totais do petróleo permite conhecer os pontos críticos da rede coletora de efluentes, bem como, identificar possíveis fontes poluidoras, principalmente as próximas a postos de combustíveis e ou de regiões com fluxo intenso de veículos.

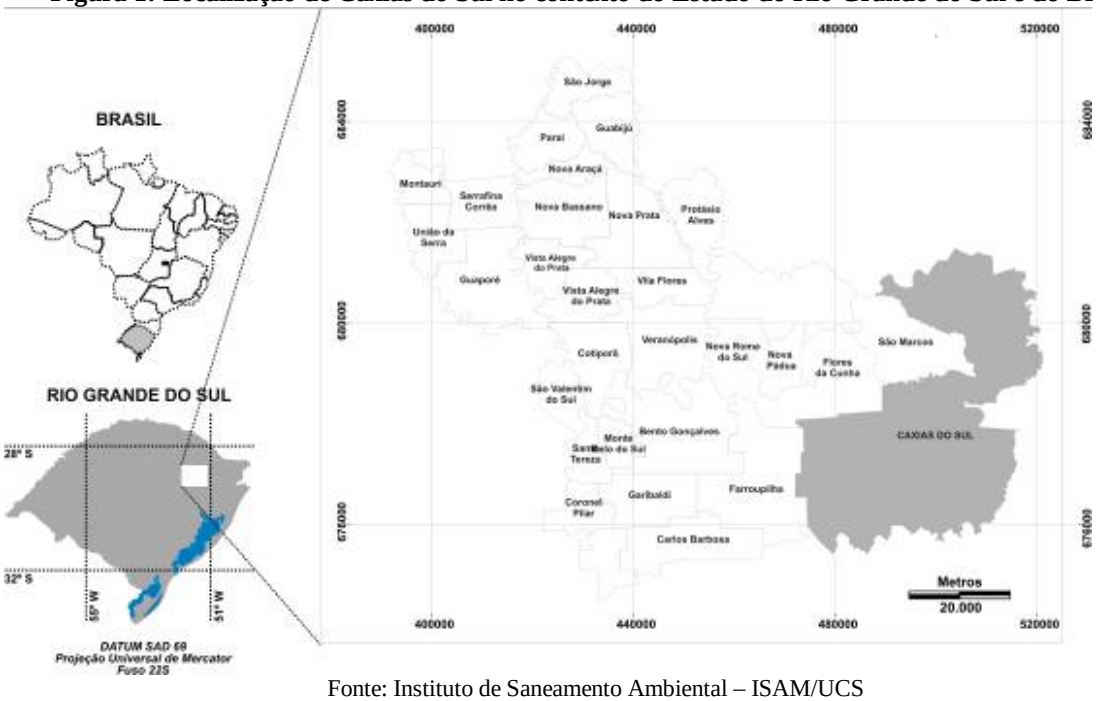
Embora sejam preferencialmente adsorvidos nos sedimentos, os HTP vêm sendo detectados em águas superficiais (FORTE et al., 2007). Tendo em vista a quantidade fontes poluidoras e os impactos causados, faz-se necessário monitorar e avaliar a concentração dos hidrocarbonetos totais do petróleo no sentido de verificar se há a ocorrência de lançamento deste composto nos recursos hídricos.

METODOLOGIA

1) Área de estudo:

Caxias do Sul é um município do estado do Rio Grande do Sul, tem uma área de 1.638,34 km² destes, 151 Km^2 são de área urbana com 89,61 densamente urbanizado. Está a 127 km da capital do estado, Porto Alegre. Faz divisa com os municípios de São Marcos, Campestre da Serra e Monte Alegre dos Campos ao norte, Vale Real, Nova Petrópolis, Gramado e Canela ao sul, São Francisco de Paula a leste e Flores da Cunha e Farroupilha a oeste. A cidade é dividida em 65 bairros, 6 distritos rurais e 15 Regiões Administrativas. A população de Caxias do Sul possui, atualmente, 435.482 habitantes, sendo que 92% vicem na área urbana e 7,5% na área rural. Depois da capital, Porto Alegre, é a segunda maior cidade do estado em número de habitantes.A figura 1 mostra a localização de Caxias do Sul no contexto do Estado do Rio Grande do Sul e do Brasil.

Figura 1: Localização de Caxias do Sul no contexto do Estado do Rio Grande do Sul e do Brasil.



Fonte: Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM/UCS

2) Análise Físico-Química

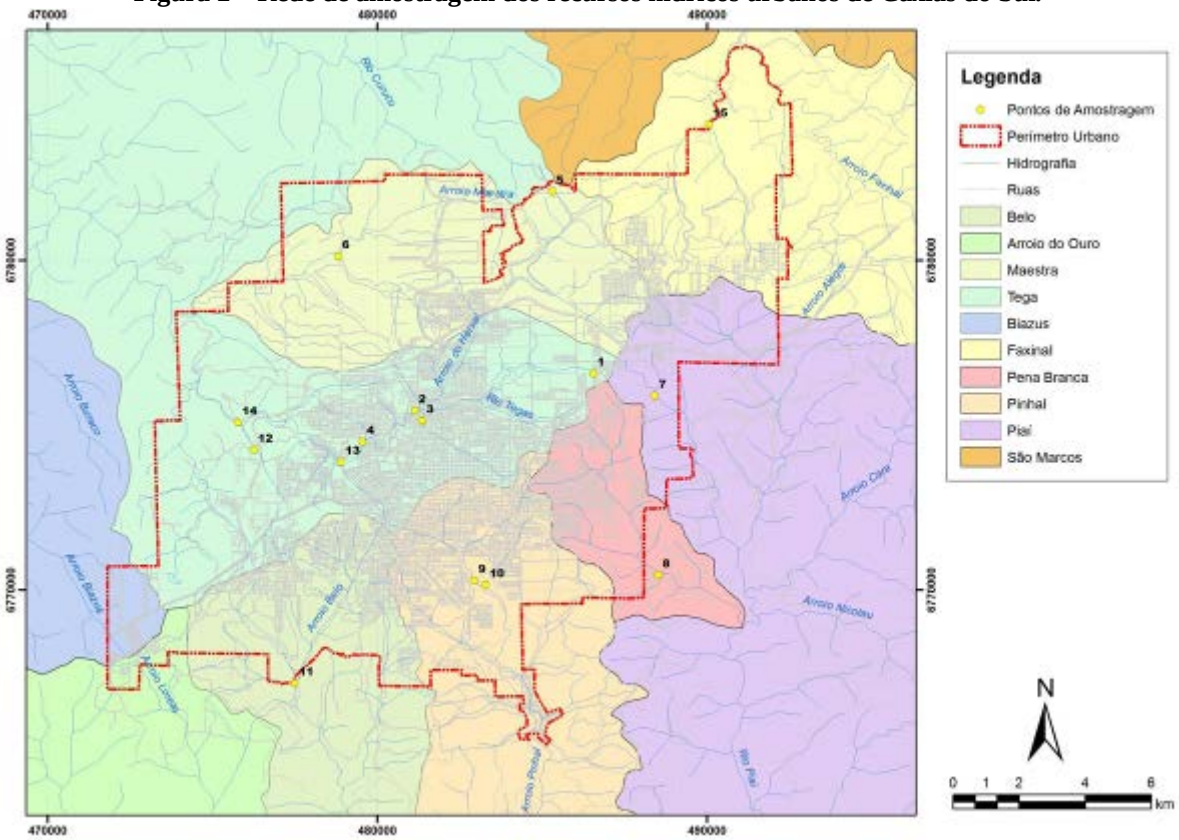
A avaliação quali-quantitativa dos 15 (quinze) pontos de monitoramento foi realizada durante o ano de 2011 e parte de 2012, em 6 (seis) campanhas distintas, nas quais foram amostrados 25 (vinte e cinco) parâmetros físico-químicos distintos, dentre eles os hidrocarbonetos totais do petróleo, com o objetivo de explorar qualitativamente a sua presença nos recursos hídricos. As amostragens foram realizadas de acordo com a NBR n° 9.898 (ABNT, 1987), relativa à preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Já as análises laboratoriais foram realizadas considerando o estabelecido por *Standard Methods for Examination of Water and Wasteater* (APHA, 2005). Salienta-se que os parâmetros chumbo total e níquel total são terceirizados, ou seja, sua análise é realizada fora da Universidade, em laboratório cadastrado junto ao órgão ambiental competente (FEPAM 030/2011-DL). A Tabela 1 apresenta maiores informações sobre a localização dos pontos de monitoramento e suas respectivas áreas de drenagem. A Figura 2 apresenta a disposição dos pontos de monitoramento em função da malha urbana municipal.

Tabela 1 – Informações acerca dos pontos de monitoramento.

Ponto	Nome do ponto	Bacia/Rio	Área de drenagem (km2)	Coordenadas UTM Datum SAD69 Zona 22s	
				N	S
1	Nascente Dal Bó	Dal Bó	0,10	6776570	486553
2	Ponte São José	Tega	17,36	6775443	481148
3	Santa Catarina	Tega	5,78	6775140	481361
4	Moinho	Tega	28,00	6774509	479557
5	Nascente Maestra	Maestra	0,06	6782095	485304
6	Ponte Linha 40	Maestra	27,86	6780127	478817
7	Arroio Espelho	Espelho	1,24	6775897	488415
8	Ponte Pena Branca	Pena Branca	15,77	6770461	488524
9	Arroio Pinhal	Pinhal	9,50	6770296	482940
10	Planalto	Pinhal	2,40	6770161	483276
11	Desvio Rizzo	Arroio Belo	16,49	6767182	477496
12	Distrito Industrial	Tega	1,98	6774262	476263
13	Floresta	Tega	3,122	6773891	478902
14	São Giácomo	Tega	46,15	6775086	475780
15	Parada Cristal	Faxinal	22,59	6784124	490050

Fonte: Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM/UCS

Figura 2 – Rede de amostragem dos recursos hídricos urbanos de Caxias do Sul.



Fonte: Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM/UCS

2) Extração das amostras

As amostras foram extraídas por Extração Líquido-Líquido (LLE), usando-se *n*-hexano como fase orgânica (PINHO et al., 2011).

3) Análise Instrumental

Após a coletada, as amostras seguiram para o Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) para serem analisadas. Os hidrocarbonetos totais do petróleo foram analisados por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC/FID). As condições de análise cromatográfica foram as seguintes: Temperatura inicial: 40°C, tempo inicial: 5 min, rampa de aquecimento: 12°C/min, temperatura final 350°C, tempo final: 5 min, temperatura do injetor: 350°C, fluxo do gás de arraste (He): 14 mL/min, volume de injeção: 1 μL.

RESULTADOS

A modificação dos fatores naturais devido à realização de atividades antrópicas pode vir a causar alterações quali-quantitativas dos recursos hídricos, com a geração de severos impactos sob o ecossistema natural e a modificação na relação entre sociedade e recurso hídrico.

As análises por GC/FID apontaram a presença de hidrocarbonetos totais do petróleo nos pontos mensurados, embora em quantidades, muitas vezes menores ao limite de detecção do cromatógrafo. Os pontos 1 e 3, no entanto, na quarta campanha apresentaram valores mais importantes em termos de concentração de hidrocarbonetos totais do petróleo, conforme tabela 2. Os pontos 3 e 9 apresentam as médias mais significativas, permitindo novas investigações.

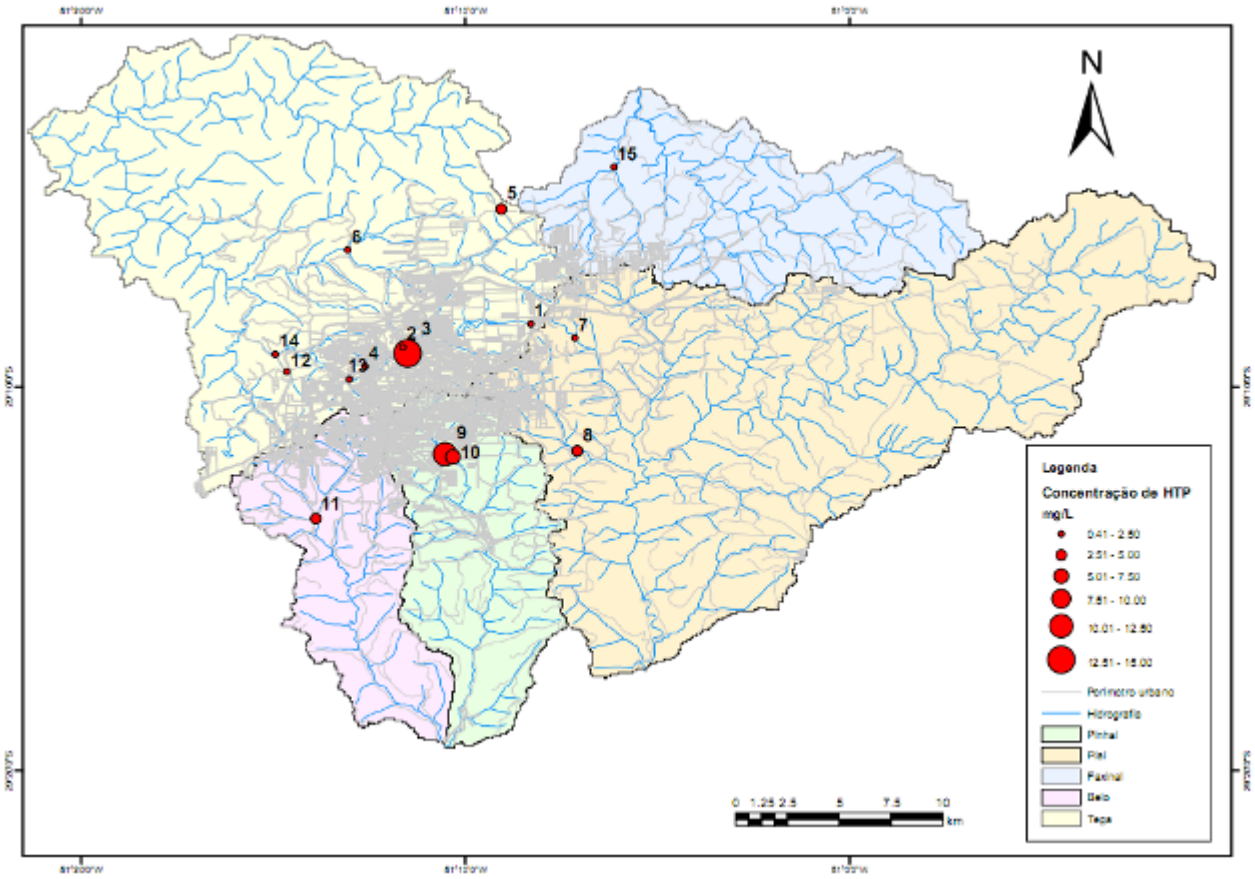
Tabela 2: Resultados de HTP para os pontos de amostragem.

Ponto	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4	Campanha 5	Média
1	-	4.5	0.0	103.5	0.0	2.3
2	47.0	4.3	0.0	0.7	0.0	0.7
3	13.4	4.4	1.8	124.5	13.2	13.2
4	0.8	5.5	0.0	0.5	2.5	0.8
5	6.7	4.4	0.0	1.1	8.3	4.4
6	1.0	2.9	-	0.6	13.0	2.0
7	1.4	4.5	6.1	0.6	0.0	1.4
8	0.0	3.6	0.0	17.8	33.9	3.6
9	0.0	41.0	14.3	10.3	6.1	10.3
10	0.0	6.9	7.0	0.0	8.0	6.9
11	0.1	9.8	3.7	0.0	14.9	3.7
12	0.0	4.1	0.1	0.4	20.2	0.4
13	4.1	4.7	0.5	0.0	0.0	0.5
14	-	4.0	5.4	0.0	0.0	2.0
15	-	4.0	0.0	13.7	0.0	2.0

Fonte: Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM/UCS

Na figura 3 estão representados os valores médios das campanhas realizadas nas bacias hidrográficas monitoradas através de um mapa de concentrações.

Figura 3: Mapa de concentrações de HTP nas seis bacias hidrográficas



Fonte: Instituto de Saneamento Ambiental – ISAM/UCS

CONCLUSÃO

O elevado número de veículos movidos a diesel e a quantidade de postos de combustíveis necessários para suprir a demanda de combustíveis requer estudos de monitoramento que quantifiquem a sua concentração nos corpos hídricos. Neste trabalho foi avaliada a presença de hidrocarbonetos totais do petróleo em 15 pontos de monitoramento no município de Caxias do Sul. Os resultados demonstram a necessidade de monitoramento, principalmente nos pontos 1, 3 e 9, localizados em bacias urbanas. As próximas etapas envolvem a ampliação da análise para os sedimentos, uma vez que a literatura nos permite estabelecer a possibilidade encontrar concentrações de hidrocarbonetos totais do petróleo. Além disso, devem ser realizadas análises em equipamentos de maior sensibilidade, como Cromatografia a gás com detecção por Espectrometria de Massas, por exemplo, buscando resultados quantitativos, para que a qualidade das águas seja assegurada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, Fernanda V.; CENTENO, Alberto J.; BISINOTI, Márcia Cristina and JARDIM, Wilson F.. **Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil**. *Quím. Nova* [online]. 2007, vol.30, n.8 [cited 2012-10-29], pp. 1976-1985 . Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000800033&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0100-4042. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000800033
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington (EUA): Centennial Edition, 2005.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9898* – **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores.** Rio de Janeiro, ABNT, 1987.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9898* – **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.
5. DOUGLAS, G. S; BENCE, A. E; PRINCE, R, C.; MCMILLEN, S.J.; BUTLER, E. L. **Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbons Source and Weathering Ratios**. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2332-2339.
6. FORTE, E.J.; AZEVEDO, M.S.; OLIVEIRA, R.C.; ALMEIDA, A. **Contaminação de Aquífero por Hidrocarbonetos: Estudo de Caso na Vila Tupi, Porto Velho-Rondônia**. Quim. Nova 2007, 30, 1539-1544.
7. GUIMARÃES, A. K. V. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso**. – Dissertação de mestrado da UFRN – Natal- 2007.
8. PINHO, C.; MANSILHA, C. ; GAMEIRO, P. Evaluation of the actual standard procedures for analysis of total extractable hydrocarbons in environmental water matrices. **Desalination, 273, 308-315.**
9. RAIMUNDO, R. S.; RIZZO, A. C. L. Efeito da Adição de Surfactantes na Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo em Solo. Rio de Janeiro, 2000.
10. RUSSELL, J. B. Química Geral. Tradução: M. Guekezian, 2. ed., v. I, São Paulo: Makron Books, 1994.
11. SILVA, P.R. da. 2004.Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais. Dissertação M.Sc. Planejamento Energético/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ.
12. UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL – INSTITUTO DE SANEAMENTO AMBIENTAL – ISAM. **Ampliação do monitoramento quali-quantitativo das Bacias Hidrográficas do município de Caxias do Sul**: relatório técnico parcial. Caxias do Sul: UCS, 2013. 127 p.