

QUALIDADE DO SOLO: HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMÁTICOS (HPAs)



<https://doi.org/10.22533/at.ed.8901212624116>

Data de aceite: 12/02/2025

Deonel Felix Mandu Izaque

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, NUGEM – LAGOA -
Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento
Tecnológico (LADETEC), Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Darilly Erika Silva dos Reis

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, NUGEM – LAGOA -
Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento
Tecnológico (LADETEC), Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Juliana Melo de Godoy

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, NUGEM – LAGOA -
Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento
Tecnológico (LADETEC), Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Thairine Lima dos Santos

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, NUGEM – LAGOA -
Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento
Tecnológico (LADETEC), Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Maria Naise de Oliveira Peixoto

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, NUGEM – LAGOA -
Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento
Tecnológico (LADETEC), Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Química, NUGEM – LAGOA -
Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento
Tecnológico (LADETEC), Ilha do Fundão,
Rio de Janeiro, RJ, Brazil

RESUMO: O Município de Volta Redonda teve grande evolução demográfica com a industrialização na região. Essas atividades contribuem para a contaminação do solo. Portanto, faz-se necessário o acompanhamento com técnicas que possibilitem a identificação da contaminação do solo, minimizando, assim, os impactos ambientais. A análise geoquímica de biomarcadores permite distinguir as contribuições de fontes biogênicas e antropogênicas da matéria orgânica. Este estudo tem por objetivo analisar geoquimicamente os sedimentos para a identificação da presença de hidrocarbonetos aromáticos, classificados pelas agências de proteção ambiental como prioritários na ameaça à saúde e à integridade dos ecossistemas. Quatro amostras de sedimentos foram extraídas por ultrassom, separadas por cromatografia

em colunas e analisadas por cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama (CG-DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Os resultados indicaram que a maioria dos compostos é oriunda de fontes antropogênicas relacionadas à combustão, porém há contribuição de plantas e de fontes biogênicas. Os resultados obtidos indicaram que em alguns pontos há concentração de HPAs acima do máximo permitido pela legislação.

SOIL QUALITY: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS)

ABSTRACT: The city of Volta Redonda presented a large demographic evolution with the industrialization of the region. Therefore, it is essential to monitor such activities using techniques that enable the detection of soil contamination in order to minimize environmental impacts. Geochemical analysis of biomarkers allows the identification of the contributions of biogenical and anthropogenic sources of organic matter. This study aims to conduct geochemical analyses of soil sediments to detect aromatic hydrocarbons, which are classified as priorities by environmental protection agencies due to their threat to human health and ecosystem integrity. Four soil sediments samples were extracted by ultrasound, separated by column chromatography, and analyzed by Gas Chromatography coupled with Flame Ionization Detector (GC-FID) and Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS). The results indicated that most compounds from anthropogenic sources are related to combustion, although there is also a contribution from plants and other biogenic sources. Additionally, the findings showed that concentrations of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) exceed legal limits.

KEYWORDS: sediment, aromatic hydrocarbon, contamination, pollution

INTRODUÇÃO

A região de Volta Redonda tem vivenciado grandes desenvolvimentos urbanos ao longo dos anos logo após o período cafeeiro, com a industrialização da região para exploração de aço. A partir da industrialização ocorreu acelerado desenvolvimento, retirando a região da estagnação econômica e a transformando em um dos principais centros industriais do Brasil (Lima, 2008; 2012). A atividade industrial é uma das que mais contribui para a contaminação ambiental, principalmente em solos. A maioria dos processos industriais resulta na produção de grandes volumes de rejeitos contendo espécies tóxicas ou de degradação lenta e/ou difícil (e.g., indústrias siderúrgicas, produção de alumínio, automobilísticas, petroquímicas). Tais produtos podem a princípio, colocar em risco a saúde da população relacionada ao uso e ocupação do solo (Lima, 2008). A garantia da qualidade do solo depende, dentre outros fatores, de um monitoramento prévio e contínuo antes da sua ocupação. A necessidade deste procedimento está associada a alguns grupos importantes de poluentes orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (CONAMA, 2009). Neste contexto, a contaminação do solo por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) tem sido estudada em todo o mundo, pelo fato destas substâncias serem tóxicas e, em alguns casos, até mesmo carcinogênicas (WHO, 1998,

USEPA, 1984). O Ministério do Meio Ambiente, através da resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) número 420 de 2009 (CONAMA, 2009), estabeleceu concentrações de limites máximos para muitas substâncias químicas no solo, dentre as quais se incluem dez HPAs. A alta dependência humana em relação ao uso e ocupação do solo impõe sua preservação, evitando-se a contaminação. Faz-se então necessário desenvolver ferramentas e tecnologias que possibilitem a redução da contaminação do solo, minimizando os impactos ambientais, com o despejo racional dos resíduos sempre que possível. O solo passa a ser um bem de domínio público dotado de valor econômico. Com a legislação brasileira e internacional cada vez mais rígida quanto a presença de HPAs nos solos ou em qualquer outro compartimento ambiental, é imprescindível o uso de técnicas analíticas mais sensíveis à detecção destes compostos para atender a tais legislações (Lima, 2008).

O jornal “O Globo” (<http://oglobo.globo.com>, em 08/07/2013), noticiou a ocorrência de algumas doenças (e.g., Leucopenia – baixo número de leucócitos no sangue, que são as células de defesa) que têm afetado a população na região de Volta Redonda. Segundo o diário, tais doenças podem ter a relação direta com antigos depósitos de resíduos sólidos industriais efetuados ao longo dos anos, os quais posteriormente foram ocupados pela população. De acordo com o Governo do Estado do Rio de Janeiro (www.rj.gov.br, em 09/04/2013), foi comprovada a concentração hidrocarbonetos acima da média permitida pelo órgão regulador. O benzo(a)pireno alcançou um máximo de 41,3 mg/kg (contra um valor máximo de 1,5 mg/kg pela legislação). Além disso, foram encontradas substâncias atualmente proibidas no Brasil, como o ascarel (bifenilas policloradas), cujo valor máximo pela legislação é de apenas 0,030 mg/kg e cuja concentração máxima em Volta Redonda chegou a 2,73666 mg/kg – cerca de 90 vezes acima do tolerável. Estes valores máximos foram estabelecidos pela Resolução 420/2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). A motivação para a realização do presente trabalho é a caracterização do solo nas amostras coletada na região de Volta Redonda com a finalidade de comprovar a existência da ocorrência de concentrações fora dos limites impostos pela legislação para algumas das referidas substâncias através da técnica GG-DIC e CG/EM.

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency of United States – USEPA) classifica estes compostos como poluentes prioritários, que representam ameaça à saúde e à integridade dos ecossistemas. Tal agência recomenda a avaliação de 16 HPAs não ramificados como procedimento importantes para avaliação em estudos ambientais (MAIOLI, 2010). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) principais são listados na tabela Tabela 1










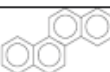
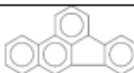
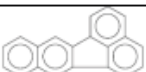

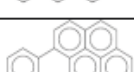


Nome	Nº	Fórmula	Massa molecular	Estrutura
Naftaleno	1	$C_{10}H_8$	128	
Acenaftileno	2	$C_{12}H_8$	152	
Acenafteno	3	$C_{12}H_{10}$	154	
Fluoreno	4	$C_{13}H_{10}$	166	
Fenantreno	5	$C_{14}H_{10}$	178	
Antraceno	6	$C_{14}H_{10}$	178	
Fluoranteno	7	$C_{16}H_{10}$	202	
Pireno	8	$C_{16}H_{10}$	202	
Benzo[a]antraceno	9	$C_{18}H_{12}$	228	
Criseno	10	$C_{18}H_{12}$	228	
Benzo[b]fluoranteno	11	$C_{20}H_{12}$	252	
Benzo[k]fluoranteno	12	$C_{20}H_{12}$	252	
Benzo[a]pireno	13	$C_{20}H_{12}$	252	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	14	$C_{22}H_{12}$	276	
Benzo[g,h,i]perileno	15	$C_{22}H_{12}$	276	
Dibenzo[a,h]antraceno	16	$C_{22}H_{14}$	278	

Tabela 1: Tabela 2.4: Formula e massa molecular dos 16 HPAs em estudos (adaptado da USPA)

O objetivo principal do presente trabalho é a caracterização geoquímica de hidrocarbonetos alifáticos e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em áreas industriais e os objetivos Específicos são: Realização de trabalhos de campo em Volta Redonda, para a identificação e o reconhecimento de áreas industriais e a subsequente coleta de amostras para análises geoquímicas; Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos e a identificação das possíveis fontes e comparação com a legislação vigente.

METODOLOGIA

Amostragem e Pontos Amostrados O trabalho de campo contou com o apoio de imagem google maps

As amostras de sedimentos superficiais estudadas foram coletadas perto das áreas residenciais e ao lado da planície de inundação do Rio Paraíba do Sul (Figura 1).

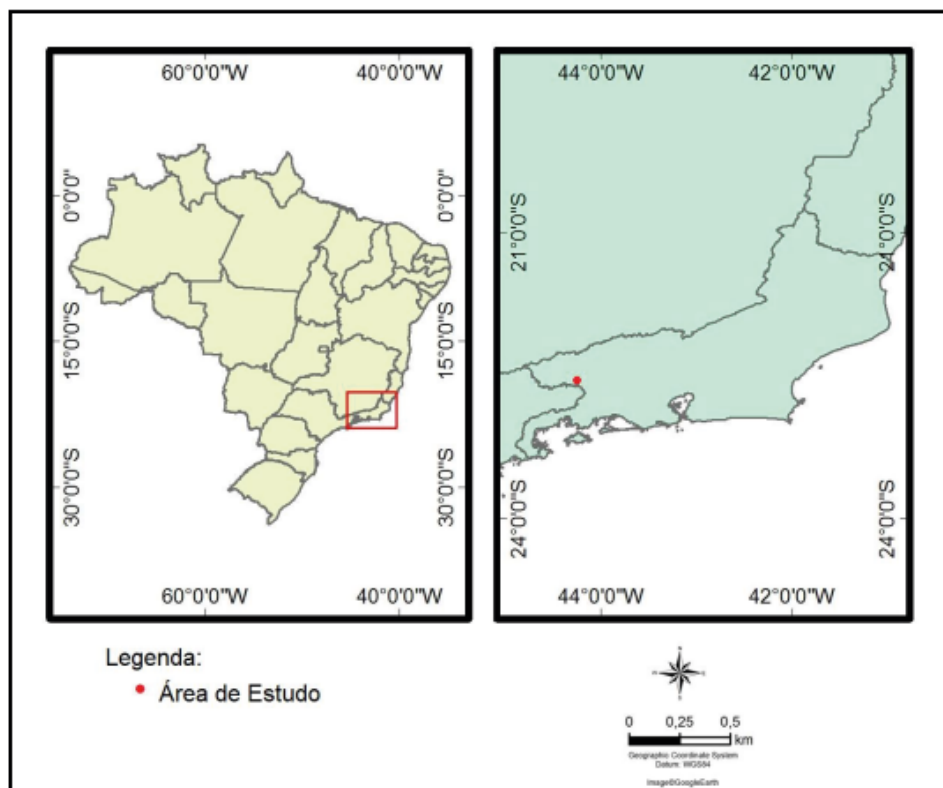


Figura 1: Imagem Quinckbird mostrando localização dos pontos de amostragem em Volta Redonda.
Fonte: Dados cedido pela Digital Globe e disponibilizado no Google Earth, 2014.

Descrição dos sítios amostrados e armazenamento das amostras.

Os depósitos de rejeitos industriais em que as amostras foram coletadas são classificados segundo PEIXOTO et al., 2011, como únicos. Estes depósitos são compostos por pilhas de rejeitos industriais formando elevações que se destacam como morros ao longo da área de estudo (Figura 2).



Figura 2: Depósitos Tecnogênicos em Volta Redonda.

Nos dois primeiros pontos de coleta (S1 e S2), observou-se uma cobertura vegetal com espécie típica do Bioma da Mata atlântica. O sedimento amostrado apresenta granulometria de tamanho variando de argila, areia a seixo, desagregado, de coloração cinza escura (Figura 3 A e B). Os pontos de coleta S3 e S4 não foi observada cobertura vegetal. Os grãos dos sedimentos obtidos apresentaram diversos tamanhos (siltes, argilas, areias e seixos).



Figura 3: (A) Amostras de sedimento coletada no ponto S1 (B) S2 (C) S3 e D (S4)

Os sedimentos superficiais foram amostrados no campo, armazenados por congelamentos em freezer a -20 °C em recipientes descontaminados de alumínio. A seguir, concluído seu descongelamento, as amostras S1, S2, S3, S4 foram secos em estufas à temperatura de 40°C. Após a secagem foram maceradas em grau e pistilo de ágata para desagregar os grãos e promover sua homogeneização. As amostras foram fortificadas com solução de pireno-d10 e submetidas à extração em ultrassom por 20 minutos. O sobrenadante contendo os analitos de interesse foi retro evaporado em pressão reduzida. Ao resíduo da extração foi adicionado diclorometano; esta operação foi repetida três vezes. Os extratos obtidos foram fracionados em uma coluna de fracionamento de sílica ativada. Os compostos foram analisados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GG-EM) e Cromatografia Gasosa acoplada a Detector por Ionização em Chama (CG/DIC).

Extração por Ultrassom

A extração usou cerca de 30 g de cada amostra de sedimento seco e macerado (Figura 4 a), que foram extraídos com 50 mL de solução de diclorometano: metanol (9:1) em ultrassom (40KHz) por 20 min à temperatura ambiente (Figura 4b). Esse procedimento foi repetido por mais três vezes (Figura 4c). Os extratos foram concentrados em um rotavapor sob pressão reduzida (Figura 4d).

Preparo da Amostra

A amostra foi preparada transferindo-se os extratos rotoevaporados com diclorometano para um béquer de 50 mL, o suficiente para a transferência quantitativa dos compostos orgânicos extraídos. Depois, adicionou-se aproximadamente 0,10 g a 0,15 g de sílica ativada. Agitou-se a mistura com um bastão de vidro, até que todo o solvente evaporasse, restando apenas a pastilha, que consiste de sílica com os compostos orgânicos da amostra a ela adsorvidos.

Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em Coluna).

A coluna cromatográfica (Figura 4e) é constituída por uma suspensão de 2,5 g de sílica (previamente ativada por 24h a 120°C) em 10 mL *n*-hexano, que é adicionada a uma coluna de vidro de tamanho 16 cm x 1,4 cm. A seguir, a pastilha previamente preparada é adicionada à coluna e inicia-se o fracionamento da amostra, com adição dos solventes. Foi recolhida a fração de hidrocarbonetos aromáticos. A fração de hidrocarbonetos foi eluída com 10 mL de *n*-hexano: diclorometano (8:2). As frações foram concentradas em rotoevaporador sob pressão reduzida e depois transferidas com o auxílio de diclorometano para frascos de 20 mL. Logo em seguida, foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

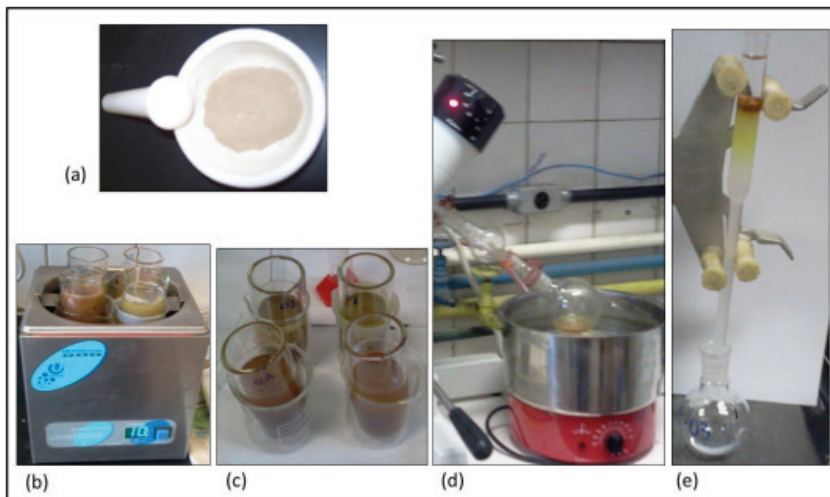


Figura 4: (a) Sedimento seco e macerado; (b) Extração em ultrassom com solução de diclorometano: metanol (9:1); (c) Amostras após extração; (d) Extrato rotoevaporado; (e) Fração sendo recolhida da coluna cromatográfica.

Análise por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG/DIC)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC), a fim de perfilar e quantificar os compostos das amostras, em um cromatógrafo a gás de fabricação Agilent Technologies modelo 7890. As análises foram realizadas com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, Agilent Technologies, USA (J & W, 30 m x 0,25 mm di, $df = 0,25 \mu m$). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 15°C, 150 °C a 310 °C, 3,0°C/min, e manutenção em isoterma por 10 min a 310°C. O injetor apresenta temperatura de 300°C e o detector de 320 °C, sendo usado hidrogênio com gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 μL de amostra.

Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna também foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), em um cromatógrafo a gás de fabricação Agilent Technologies modelo 6890 e Espectrômetro de Massas de fabricação Agilent Technologies 5973, a fim de identificar os compostos de amostras. As análises foram realizadas com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, Agilent Technologies, USA (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, $df = 0,25 \mu m$). As condições analíticas utilizadas foram 40°C a 150°C, 15°C/min, 150°C a 310°C, 3°C/min, com manutenção em isoterma por 10 min a 310°C. O injetor apresenta temperatura de 300°C e o detector de 320 °C, sendo usado hélio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 μL de amostra. As amostras foram analisadas por varreduras total (SCAN) com ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Hidrocarbonetos Aromáticos

Do total de 4 amostras de sedimentos de superfície, coletadas nos 4 pontos distribuídos ao longo da área do estudo, foram analisados 16 HPAs individuais citados como prioritários pela USEPA e foram identificados 13 HPAs que estão incluídos nesta lista. As concentrações totais de HPAs para as amostras variaram de 1.471,7 ng/g a 29.335,1 ng/g de sedimento seco. Os valores obtidos para os HPAs individuais, em todas as amostras de sedimentos estão apresentados na Tabela 2.

Composto Aromáticos	S1 (ng/g)	S2 (ng/g)	S3 (ng/g)	S4 (ng/g)
fluoreno	173,9	nd	nd	39,5
fenantreno	3322,9	83,4	126,4	418,9
antraceno	1406,9	25,9	19,3	99,2
fluoranteno	5897,9	385,1	294,9	897,9
pireno	4604,4	270,9	210,2	756,2
benzo(a)antraceno	2464,8	201,6	136,3	441,0
criseno	2450,3	248,3	152,2	480,4
benzo(b)fluoranteno	2749,9	229,6	147,3	425,7
benzo(k)fluoranteno	13,9	26,7	18,1	50,7
benzo(a)pireno	2378,7	186,2	114,8	339,9
indeno(1,2,3-cd)pireno	1833,6	227,9	116,3	319,6
dibenzo(a,h)antraceno	426,6	214,2	18,8	37,8
benzo(ghi)perileno	1611,3	281,9	117,1	337,8
Concentrações de HPAs Totais	29335,1	2381,7	1471,7	4644,6

Tabela 2: Concentração de HPAs das amostras de S1,S2,S3 e S4, nd: não detectado.

Os perfis cromatográficos dos sedimentos coletados foram diferentes em todos os pontos. Na Figura 5 são apresentados os HPAs para primeiro ponto de coleta. Para este local, o HPA encontrado em maior concentração é o fluoranteno, sendo destacados também fenantrano, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(j)fluoranteno, benzo(e)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e debenzo(ghi)perileno. A presença de fluoranteno, antraceno, e pireno pode estar associada a fonte de emissão de fornos de coques e incineração, (KHALILI et al., 1995; MARTENS et al., 1997).

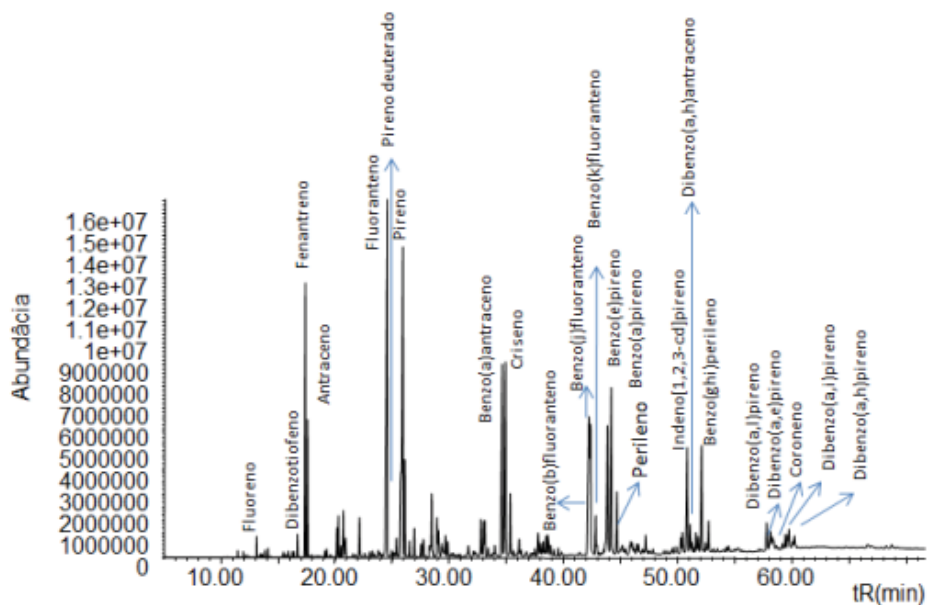


Figura 5: Cromatograma de íons totais (Fração 2 _ Amostra S1).

Nas Figuras 6, 7 e 8, o HPA de maior concentração é também o fluoranteno, seguido do pireno. Observa-se ocorrência de criseno, benzo(a)antraceno, benzo(j)fluoranteno, Benzo(e)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e debenzo(ghi)perileno. A alta concentração de fluoranteno e de pireno pode estar associada à emissão de fontes de forno de coque e incineração (KHALILI et al., 1995; MARTENS et al., 1997).

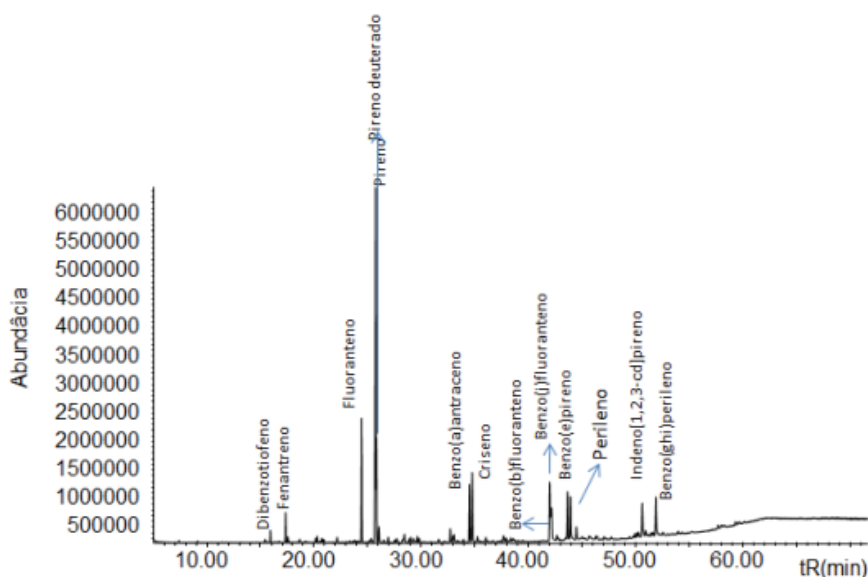


Figura 6: Cromatograma de íons totais – Fração 2 _ Amostra S2

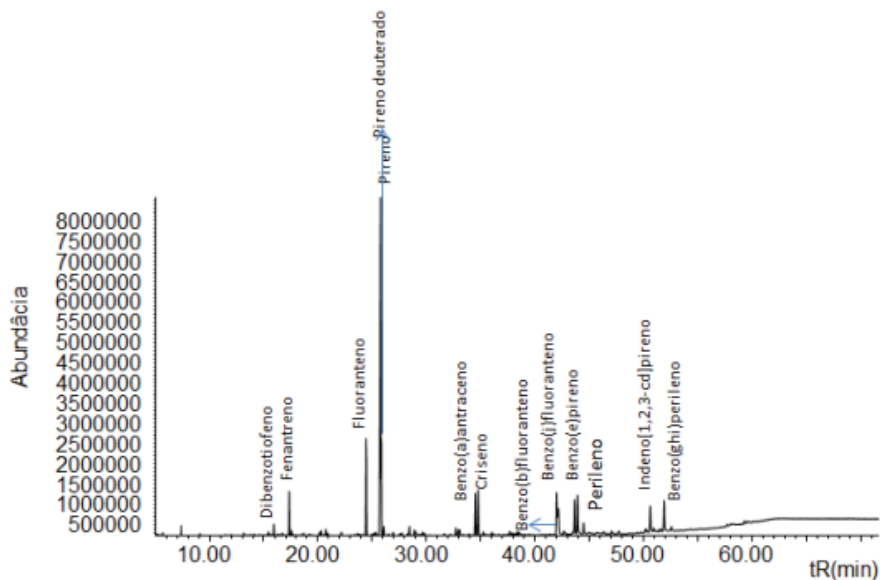


Figura 7: Cromatograma de íons totais – Fração 2 _ Amostra S3

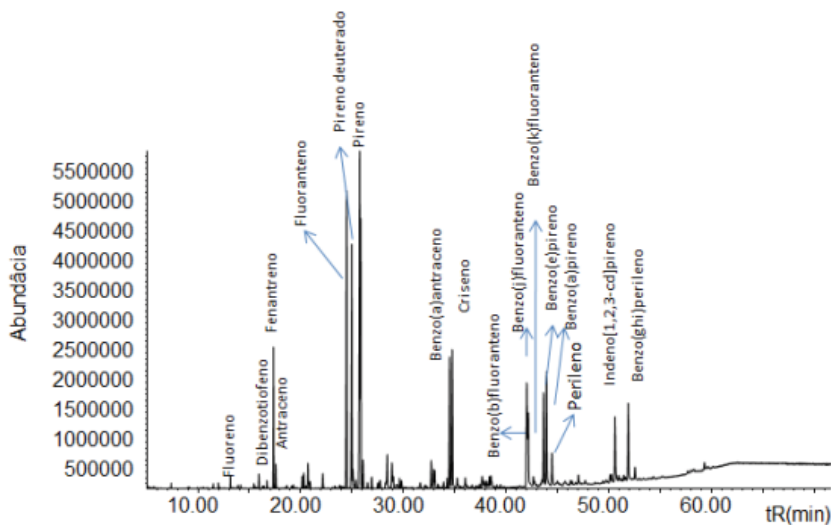


Figura 8: Cromatograma de íons totais – Fração 2 _ Amostra S4

3.2– Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Incluídos na Lista de Poluentes Prioritários pela USEPA

Dentre os compostos aromáticos encontrados nas amostras, 13 estão incluídos na lista de poluentes prioritários de USEPA, quais sejam: antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e pireno (Figuras 9).

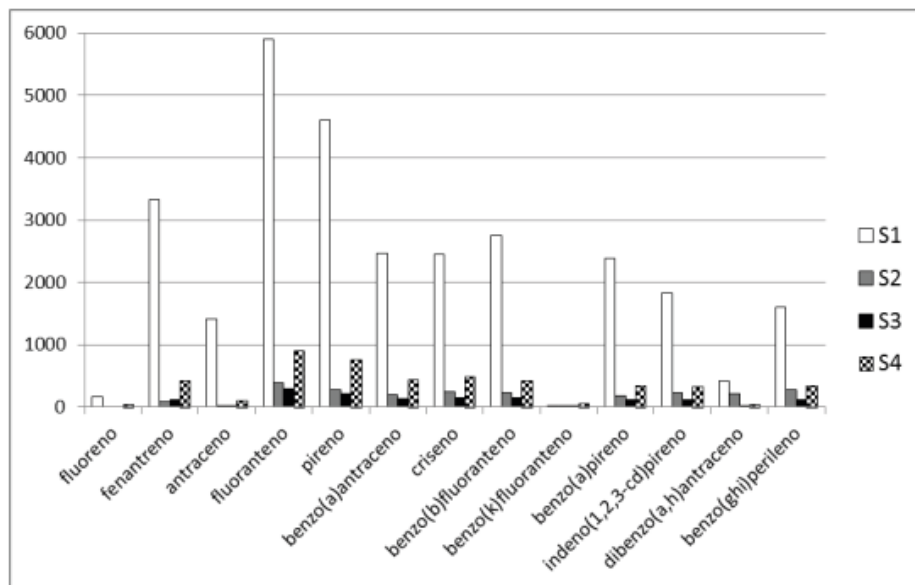


Figura 9: Gráfico de concentração de HPAs da amostra S1, S2, S3 e S4.

O perfil de distribuição dos HPAs listados como prioritários nas amostras mostrou que o ponto de maior concentração de HPAs foi o S1, seguido pelo S4. Segundo LOVATO (2013), há contaminação de solo nos locais ocupados com moradias. Os pontos S1 e S4 são pontos mais próximos dos bairros residências. Isto indica que o local hoje habitado pode ser um antigo depósito de rejeito de resíduo industrial. A concentração de HPAs totais nas amostras variou de 1.471,7 ng/g a 29.335,1 ng/g de sedimento seco (Tabela 2). Os pontos S2 e S3 apresentaram menores concentrações de HPAs totais. Os pontos com maiores concentração de HPAs totais foram S1 e S4. É interessante observar que as diferenças nos resultados de concentrações podem estar diretamente relacionada com a proximidade destes pontos com a área fonte (depósitos de rejeitos). Os pontos S2 e S3 são mais afastados da área fonte (depósitos de rejeitos), enquanto os pontos S1 e S4 estão mais próximos. Segundo WOODHEAD et al., (1999), a maioria dos HPAs permanece relativamente próximo à sua fonte de origem e sua concentração diminui à medida que se distancia deste local, isto porque a afinidade dos HPAs com fase orgânica é maior do que com água, dificultando assim o transporte. Os pontos S1 e S4 foram os que apresentaram tanto maiores concentrações de HPAs de alta massa molecular quanto maiores concentrações de HPAs de baixa massa molecular alvos da legislação ambiental.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA nº28/18/2009 estabelece valores orientadores de alguns HPAs para solos e águas subterrâneas como referência para prevenção e intervenção (Tabela 3). Segundo a CETESB (2005), o valor de prevenção (VP) é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade

das águas subterrâneas. O valor de Intervenção (VI) é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico.

Substância	Solo (ng/g de peso seco)	
	VP	VI
Antraceno	39	N/R
Benzo(a)antraceno	25	9000
Benzo(k)fluoranteno	380	N/R
Benzo(g,h,i)perileno	570	N/R
Benzo(a)pireno	52	400
Criseno	8100	N/R
Dibenzo (a,h)antraceno	80	150
Fenantreno	3300	15000
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	31	2000
Naftaleno	120	30000

Tabela 3: Valores orientadores de concentrações de HPAs em solos da CONAMA 420/2009.VP: Valor de prevenção; VI: Valor de intervenção; N/R: Não referenciado.

De acordo com a Tabela 2 a concentração de benzo(k)fluoranteno variou de 13,9 ng/g a 50,7 ng/g; enquanto que o criseno variou de 152,2 ng/g a 2450,3 ng/g, valores inferiores à estabelecida pela legislação (Tabela 5.4). Por outro lado, o fenantreno variou de 83,4 ng/g a 3322,9 ng/g; antraceno variou de 19,3 ng/g a 1406,9 ng/g; benzo(a)antraceno variou de 136,3 ng/g a 2464,8 ng/g; benzo(a)pireno variou de 114,8 ng/g a 2378,7 ng/g; benzo(g,h,i)perileno variou de 117,1 ng/g a 1611,3 ng/g; dibenzo(a,h)antraceno variou de 18,8 ng/g a 426,6 ng/g; indeno(1,2,3-cd)pireno variou de 116,3 ng/g a 1833,6 ng/g. Todos esses valores são superiores ao que estabelece a legislação (Tabela 3), indicando ambiente com poluição.

Identificação de Possíveis Fontes de HPAs

Uma das formas de interpretação das fontes de emissão de HPAs consiste em utilizar as razões isoméricas entre tais compostos. É necessário considerar que elas são determinadas pelas diferenças de estabilidades termodinâmicas entre os diferentes isômeros.

Os processos de combustão são geralmente associados a um aumento na proporção entre os isômeros mais estável e menos estável em virtude da energia envolvida. Emissões de origem petrogênica não estão sujeitas às mesmas condições energéticas dos processos de combustão, resultando em baixos valores relativos nesta proporção (YUNKER et al., 2002). O número de anéis também é indicativo. A predominância de HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos é principalmente devida a fontes petrogênicas (WANG et al., 1999). Entretanto, também podem estar associados a processos de combustão incompleta de hidrocarboneto fósseis (YUNKER & MACDONALD, 2004). HPAs de 4 e 6 anéis aromáticos são associados principalmente à queima de combustíveis fósseis e a processos de combustão a altas

temperaturas (YAMADA, 2006; YUNKER et al, 2002). Desta forma, a primeira avaliação das possíveis fontes de emissão de HPAs nos depósitos de rejeitos industrial é realizada através de somatório das concentrações dos HPAs de alta massa molecular (AHPAs) nos pontos de coleta (somatório BMM/somatório AMM), onde o quociente maior que 1 significa predominância de HPAs de baixa massa molecular (LOCATELII, 2006; YUNKER et al, 2002). Na Figura 10 está apresentada a distribuição desta razão entre os HPAs de baixa massa molecular (BHPAs) e de alta massa molecular (AHPAs) para os pontos amostrados. Como se pode observar, a razão dos HPAs está acima de uma unidade em apenas o ponto S1, o que sugere que naquele local de amostragem ocorre a emissão de HPAs por fonte petrogênica, enquanto nos demais pontos de amostragem a razão dos HPAs está abaixo de uma unidade, o que sugere emissão por combustão.

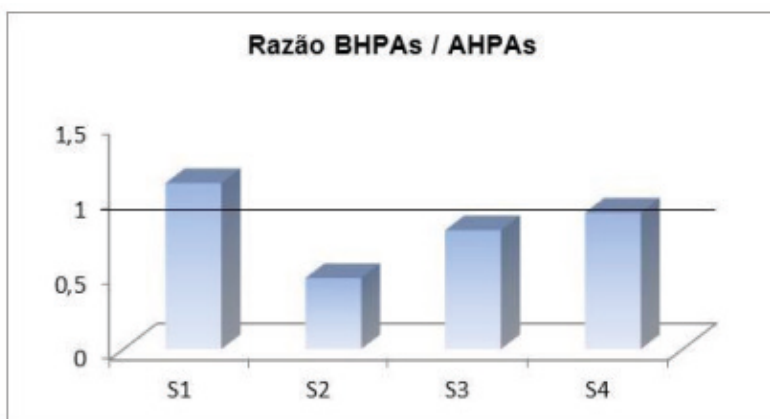


Figura 10: Razão das concentrações dos HPAs de baixas e altas massas moleculares.

Outro índice que também tem sido usado para explicar a origem dos HPAs é a razão de suas concentrações individuais. Geralmente utiliza os seguintes HPAs: fenantreno, antraceno, antraceno e fenantreno, fluoranteno e pireno, prireno, benzo (a) antraceno e criseno e benzo (g,h,i) perileno e indeno (1,2,3-c,d)pireno (BRUM, 2007; YUNKER et al, 2002). A razão entre a concentração de antraceno dividida pela soma das concentrações dos isômeros antraceno e fenantreno ($\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Fe})$) foi primeiro índice avaliado. Como o fenantreno é mais estável termodinamicamente que o antraceno, baixos valores desta razão indicam fontes petrogênicas, enquanto maiores valores referem-se a processos por combustão. Em geral, pode-se concluir que, quando esta razão é menor que 0,10 a origem dos HPAs é petrogênica (óleo cru, diesel, combustíveis e querosene). Quando superiores a 0,1 indicam a predominância de processos de combustão (queima de diferentes tipos de carvão, biomassa e óleo crus), conforme ZHENG et al., (2002). Na Figura 11 temos relações destas razões para todos os pontos de amostragem. De acordo com esta distribuição e com os critérios acima, as origens destes HPAs estão associadas a fontes por processos de combustão, visto que a razão de seus isômeros é maior que 0,10.

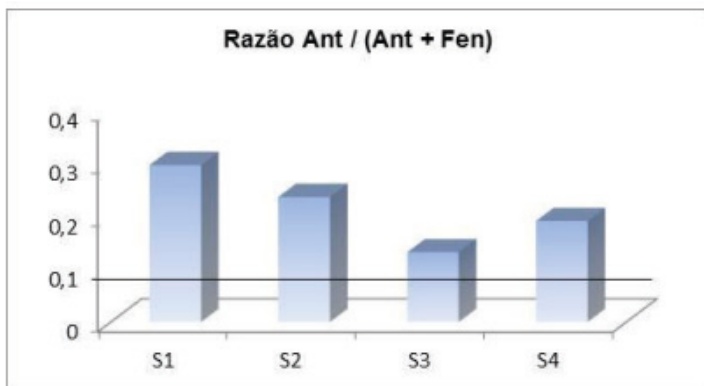


Figura 11: Perfil de relação entre as concentrações de antraceno e fenantreno obtidos para pontos de amostragem.

A razão associada entre concentração de fenantreno e antraceno (Fen/ Ant) também foi avaliada para a identificação de uma possível fonte de contaminação. Valores para esta razão menores que 10 são associados a fontes petrogênicas, enquanto valores superiores a 15 são associados a fontes pirolíticas. Valores encontrados nos intervalos de 10 a 15 não permitem determinação da origem das fontes de HPAs. Na Figura 12, estão apresentados os resultados para a avaliação das razões destes isômeros. Pode-se observar que todos os valores são inferiores a 10, o que sugere fonte de contaminação por fontes petrogênicas.

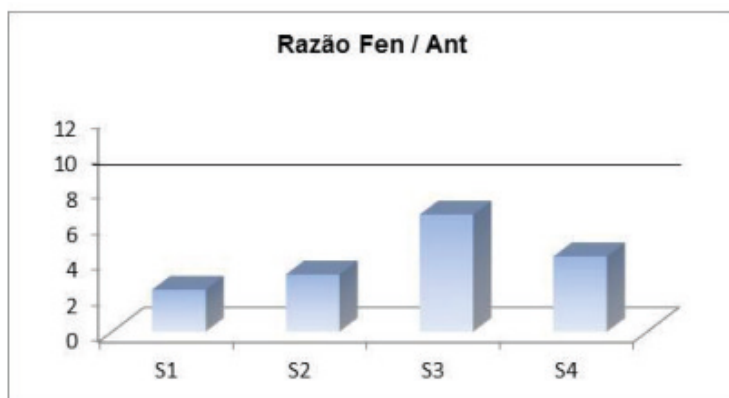


Figura 12: Perfis de relação entre as concentrações de fenantreno e antraceno obtidos para pontos de amostragem

Outra ferramenta bastante utilizada para a identificação da fonte de HPAs consiste em plotar as razões como a relação entre o Ant / (Ant + Fen) e Flt / (Flt + Pi). Quando fazemos isso com os dados dos pontos amostrados, fica mais fácil determinar a origem da fonte. A Figura 13 mostra essa correlação. Na Figura 13 pode-se observar que a origem de HPAs dos depósitos de rejeitos industriais na região de Volta Redonda dá-se predominantemente por fonte pirolíticas (combustão).

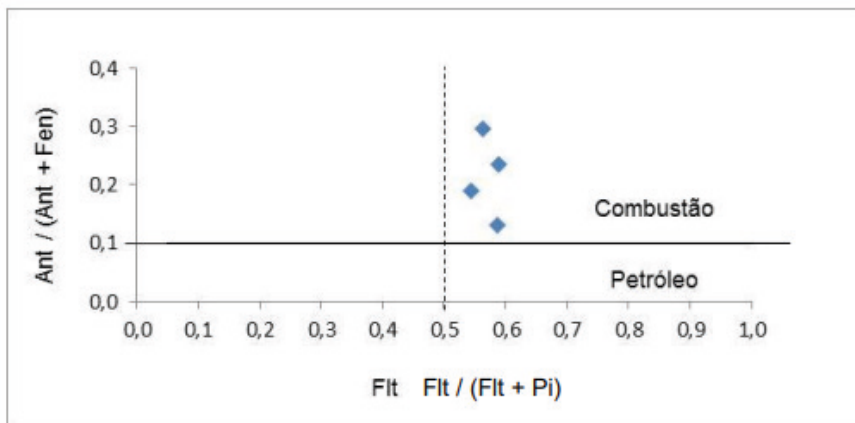


Figura 13: Distribuição entre as razões $\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Fen})$ e $\text{Flt} / (\text{Flt} + \text{Pi})$.

Segundo ZHANG et al (2005), deve-se, entretanto, considerar que intervenção destas razões deve ser considerada como indicativa e não definitiva, pois há variação de distribuição de isômeros de emissão de matérias de diferentes origens. Além disto, $\text{Flt} / (\text{Flt} + \text{Pi})$ 50 muitas das amostras representam matrizes complexas que podem receber emissão de diversas fontes, onde os HPAs estão sujeitos a todos os tipos de intemperismos capazes de modificar o perfil de distribuição existente. Na Tabela 4, estão apresentados todos os resultados para a avaliação das razões isoméricas, discutidos no presente trabalho. Pode-se observar a maioria dos índices apresentam contribuição por combustão.

Amostra	Totais de HPAs (ng/g)	BHPAs / AHPAs	$\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Fen})$	$\text{Flt} / (\text{Flt} + \text{Pi})$	$\text{B(a)An} / (\text{B(a)An} + \text{Cri})$	Fen / Ant	$\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Fen}); \text{Flt} / (\text{Flt} + \text{Pi})$
S1	29.335,10	1,11 (petrogénica)	0,3 (combustão)	0,56 (combustão)	0,5 (combustão)	2,36 (petrogénica)	(0,56 ; 0,30) (combustão)
S2	2.381,70	0,47 (combustão)	0,24 (combustão)	0,59 (combustão)	0,45 (combustão)	3,22 (petrogénica)	(0,59 ; 0,24) (combustão)
S3	1.471,70	0,79 (combustão)	0,13 (combustão)	0,58 (combustão)	0,47 (combustão)	6,56 (petrogénica)	(0,58 ; 0,13) (combustão)
S4	4.644,60	0,91 (combustão)	0,19 (combustão)	0,54 (combustão)	0,48 (combustão)	4,22 (petrogénica)	(0,54 ; 0,19) (combustão)

Tabela 4: Resultado de concentração HPAs totais e cálculos de razões isoméricas entre diferentes HPAs.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A análise das razões Ant / (Ant +Fen), Flt / (Flt + Pi), (BaA / BaA + Cri), (Fen/ Na), usadas para diferenciar material petrogênico de pirolítico, mostraram que os HPAs são resultantes de queima de biomassa e carvão. Foi constatado que a origem de HPAs dos depósitos de rejeitos industriais na região de Volta Redonda dá-se predominantemente por fonte pirolíticas. Esses dados apenas sugerem que fonte seja pirolítica. As análises dos sedimentos mostraram que compostos altamente tóxicos como o antraceno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo (g,i,h) perileno e fenantreno, apresentaram concentrações abaixo dos limites máximo permitido em alguns pontos enquanto que em outros pontos os valores estão bem acima do máximo permitido. O benzo (a) pireno e Indeno apresentaram valores acima do limite máximo em todos os pontos amostrados. Em contrapartida o benzo(k) fluoranteno e criseno apresentaram valor abaixo de limite máximo estabelecido em todos os pontos. Pode se concluir que todos os pontos do depósito de rejeitos industrial amostrados estão contaminados com HPAs que são alvos da legislação do Conselho Nacional de Ambiente (CONAMA 420/2009). Para execução de trabalhos futuros de pesquisa nesta área, recomenda-se: (1) coletar amostras em subsuperfície para comparação de níveis de concentrações dos HPAs em relação a concentrações obtidas nas amostras superficiais; (2) Coletar amostras de águas e efetuar análise comparativa das concentrações nesta com as concentrações obtidas em sedimentos.

REFERÊNCIAS

BRUM, D. M., CASSELLA, R.J., NETTO, A. D. P., Multivariate optimization of a liquidliquid extraction of the EPA – PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection. *Talanta*, v.74, N.5, p.1392-1399, 2007.

CETESB – Decisão de Diretoria N° 195-2005-E. Valores orientadores para solos e águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, de 23 de novembro de 2005.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Resolução 420 de 28 Dezembro de 2009.

KHALILI, N. R.; SCHEFFN, P.A., HOLSEN, T.M. PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustions Emissions. *Atmos. Environ.* 29, 533-542, 1995.

LIMA, A.C., 2008. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Águas Superficiais dos Rio Piracicaba e Doce, Ipatinga-MG, Utilizando a Técnica de EFS-CLAE-DAD. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto.

LIMA, M. B., 2012, Distribuição e Quantificação de Hidrocarbonetos em Sedimentos do Estuário do Rio Sergipe. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Sergipe - UFS, Sergipe, Brasil.

LOCATELII, M. A. F., Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do Rio Atibaia. 2006. 86 páginas. Dissertação de mestrado. Mestrado em Química Analítica. Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LOVATO., M.L., Direito à Informação e o Silêncio Intitucionalizado no Caso de Contaminação do Solo em Volta Redonda. Anais de 2º Congresso Internacional de Direito e Contemporaniedade., Pag. 699-709., 2013.

MARTENS, D., MAGUHN, J., SPITZAUER, P., KETTRUP, A. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural ecosystem. J. Anal. Chem. 359, 546-554.,1997.

“O Globo” (<http://oglobo.globo.com>, em 08/07/2013).

PEIXOTO, M.N.O., MELLO, E. V., SILVA. S.M., MOURA. J. R. S., LOPES. C. Q. G., SILVA. S. T., PINTO Jr., C. D. 2011. Feições Tecnogênicas em Volta Redonda. XIII Congresso de Associação Brasileira de Estudos de Quaternário. III-Encontro de Quaternário Sulamericano.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. 1984. Summary of the Issues with Regard to the Carcinogenicity, Mutagenicity, and Exposure of Polycyclic Organic Matter (Pom). Washington, D.C., EPA/600/8-88/076 (NTIS PB88220371).

WHO, World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality. Addendum to volume 2. Health criteria ad other supporting information 2ª edição, Genebra, Ed. Who, 1998. 36 páginas.

WOODHEAD, R. J., LAW, R. J., and MATTINESSEN, P. (1999) Polycyclic aromatic hidrocarbons in surface sediments around England and Wales, and possible biological significance. Marine Pollution Bulletin 38, 773-790.

YAMADA, T. M., Determinação de Fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Alifáticos nos Sedimentos em Ambientes Aquáticos. São Carlos, SP. 86 páginas, 2006. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 60 YOUNGBLOOD, W W., BLUMER, M. (1973). Alkanes and alkenes in marine benthic algae. Mar. Biol. 21 (3): 163-172

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., Alkane and PHA depositional history, sources and fluxes in sediments from Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. Organic Geochemistry, V.34,N.10, p1429-1454, 2004.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGRZAN, R, MITCHEL, R.H., GOYTTE, D., SYLVESTRE., PHAs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition Organic Geochemistry, V.33, N.4, p.489-515, 2002.

ZHENG, G.J., MAN, B.K.W., LAM, M.H.W., LAM, P. K. S., Distribution and sources of polycyclic hidrocarbons in the sediment of a subtropical coastal wetland. Water Research, V.36, N.6., p. 1457-1468, 2002.