

EFLUENTE DE PROCESSAMENTO DE COQUE: COMPARAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS RESIDUAIS EM SOLO COM IMPACTO DE LANÇAMENTO DIRETO E EM SEDIMENTO DE SISTEMA DE TRATAMENTO POR ALAGADOS CONSTRUÍDOS

João Eduardo Addad¹; Angela Maria Gonçalves Frigerio²; Luiz Fernando de Melo Correia³

RESUMO

Este trabalho compara a distribuição composicional residual de HPAs em duas situações: solo que sofreu lançamento direto de efluente com carga de HPAs (MD) e sedimento de um sistema de alagados construídos para tratamento do mesmo efluente (AC). Amostras compostas de ambas as situações foram analisadas, resultando em perfis composicionais com correlação de 0,8393. Uma carga de HPAs leves foi verificada na amostra AC, enquanto que o enriquecimento de HPAs médios e pesados ocorreu na amostra MD. Não foram encontradas correlações explicativas entre valores de partição carbono orgânico-água (Koc) e a concentração dos HPAs para ambas as amostras. Os resultados indicam que controles vinculados a outros fatores estariam influenciando a composição acumulativa final de HPAs em sistemas de longa duração, com uma tendência a enriquecimento de compostos pesados.

ABSTRACT

This work compares the compositional distribution of residual HPAs in two situations: soil that suffered direct effluent release with HPAs load (MD) and sediment of a constructed wetlands system for treatment of the same effluent (AC). Composite samples of both situations were analyzed, resulting in compositional profiles with a correlation of 0.8393. A load of light HPAs in the AC sample was verified, while medium and heavy HPAs enrichment occurred in the MD sample. No explanatory correlations were found between values of organic carbon-water partition (Koc) and the concentration of HPA for both samples. The results indicate that controls linked to other factors were influencing the final cumulative composition HPAs in long-term systems, with a tendency of higher molecular weight compounds enrichment.

Palavras-chave: efluentes oleosos, solo impactado, alagados construídos.

Key words: oily effluents, impacted soil, constructed wetlands.

¹ Eng. Geol. Dr., IPECI-UNISANTOS, Av. Conselheiro Nebias, 300, Vila Mathias, Santos, SP, CEP 11015-002, 013-3228-1261, joao.addad@unisantos.br

² Geóloga, Esp., Grupo de Geotecnologia Ambiental-UNISANTOS, Av. Conselheiro Nebias, 300, Vila Mathias, Santos, SP, CEP 11015-002, 013-3228-1261, angela.frigerio@unisantos.br

³ Eng. Civil, MSc., Grupo de Geotecnologia Ambiental-UNISANTOS, Av. Conselheiro Nebias, 300, Vila Mathias, Santos, SP, CEP 11015-002, 013-3228-1261, luiz.correia@unisantos.br

1 - INTRODUÇÃO

Contaminantes orgânicos hidrofóbicos persistentes, como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), representam riscos ambientais significativos. O comportamento da retenção residual de HPAs em solo/sedimento vai ser determinado pelas características dos componentes presentes (*i.e.* solubilidade, degradabilidade), pelas propriedades do solo (*i.e.* tipologia de argilominerais, ocorrência e distribuição de matéria orgânica) e por sinergias entre o solo e os componentes (partição, sorção-desorção, biodisponibilidade) [1, 2, 3, 4].

Este trabalho descreve comparativamente a distribuição composicional residual de HPAs em duas situações: solo que sofreu lançamento direto de efluente com carga de HPAs e sedimento de um sistema de alagados construídos para tratamento do mesmo efluente. O lançamento direto foi item de condicionante ambiental, tendo sido interrompido por meio do desenvolvimento do sistema de alagados construídos, que passou a receber os efluentes. O solo foi removido e destinado. A água pós-tratamento pelo sistema de alagados construídos foi direcionada para aproveitamento em torres de resfriamento e para umectação de pátios de estocagem. O solo em questão recebeu lançamento direto por aproximadamente 12 anos, enquanto que o sistema de alagados construídos tratou o efluente por 9 anos ininterruptos.

2 - METODOLOGIA

Em um ponto imediatamente após a saída pretérita de efluentes, foram retiradas três amostras de solo por meio de tradagem, em um intervalo de 0 a 15 cm de profundidade, a distâncias de 20, 40 e 60 cm do término da manilha de descarga. Anteriormente à saída de um sistema de alagados construídos, foram coletadas três amostras de sedimento de fundo, em pontos distribuídos em um arco distanciado de 20 cm antes da tubulação de saída. As amostras, que individualmente perfaziam cerca de 250 gramas, foram sub-amostradas em 2 gramas cada, sendo formadas 2 amostras compostas de 6 gramas, respectivas a cada situação: MD - manilha de descarga e AC - alagado construído. As amostras sofreram desorção auxiliar em 15 mL de diclorometano (1:1) sob ultrassom por 1 hora, extração e análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS - EPA 8270D), com brancos de análise e recuperação de padrões internos satisfatórios.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados discriminados dos HPAs das duas amostras compostas são apresentados na Tabela 1 e, normatizados, na Figura 1. Pode ser observado que o perfil composicional apresenta semelhança visual, com exceção da carga de HPAs leves na amostra AC (Naftaleno, 2-Metilnaftaleno e Acenaftileno) e, a partir do Fenantreno, da maior participação

de HPAs médios e pesados na amostra MD. Desviam-se deste comportamento, Pireno, Criseno e Benzo(b)fluoranteno, este último de modo mais intenso.

Tabela 1 – Concentrações de HPAs nas amostras MD e AC, em $\mu\text{g/Kg}$

HPA	Amostra MD	Amostra AC
Naftaleno	0	153
2-Metilnaftaleno	0	85
Acenaftileno	0	82
Acenafteno	30.385	511
Fluoreno	23.321	248
Fenantreno	263.367	452
Antraceno	62.349	241
Fluoranteno	545.138	2.217
Pireno	359.467	2.057
Benzo(a)antraceno	283.089	962
Criseno	287.618	1.608
Benzo(b)fluoranteno	405.318	3.522
Benzo(k)fluoranteno	216.354	696
Benzo(a)pireno	303.137	1.329
Indeno(1,2,3-cd)pireno	211.604	654
Dibenzo(a,h)antraceno	68.464	121
Benzo(g,h,i)perileno	249.081	812
Σ de HPAs	3.308.692	15.750

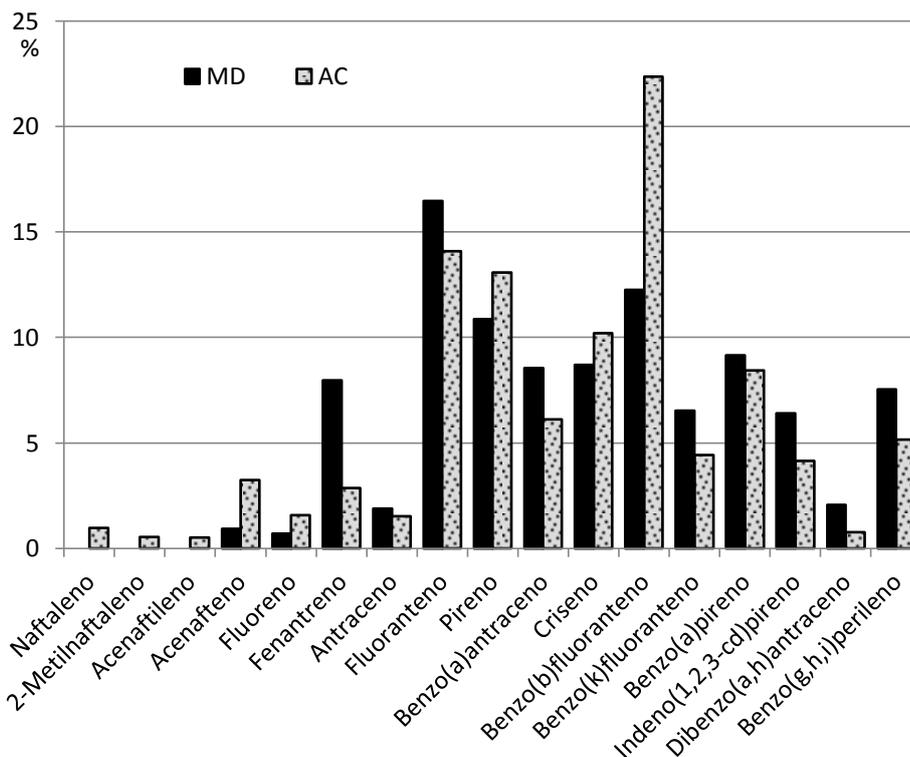


Figura 1. Distribuição das concentrações normalizadas de HPAs no solo após o lançamento direto (MD) e no sedimento de alagados construídos (AC). O índice de correlação entre as duas distribuições é de 0,8393.

As amostras apresentaram índice de correlação de 0,8393. Entretanto, não foram encontradas correlações explicativas entre valores de partição carbono orgânico-água (Koc) [5] e a concentração dos HPAs para ambas as amostras (índice de correlação de 0,0357 para MD e -0,1167 para AC). HPAs apresentam comportamento complexo em matrizes ambientais [1, 6]. O aumento de número de anéis aromáticos condensados resulta em variações abruptas nos valores de fatores como solubilidade e Koc. Por sua vez, estes fatores influenciam a biodisponibilidade dos HPAs à comunidade microbiológica do solo/sedimento e geram comportamentos degradativos específicos [2, 7]. Os valores de somatória de HPAs entre as duas amostras compostas (Tabela 1), indica que, apesar da efetividade na remoção, o sistema de alagados construídos apresenta uma participação de compostos leves, possivelmente por impedimento na sua volatilização, por se tratar de uma matriz subaquática.

4 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que controles vinculados a diversos fatores (volatilização, sorção, degradabilidade, biodisponibilidade) estariam influenciando a composição acumulativa final de HPAs em sistemas de longa duração, com uma tendência a enriquecimento de compostos de maior peso molecular.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GAO Y.Z., ZENG Y.C., SHEN Q., LING W.T., HAN J. Fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p.897–903, 2009.
- [2] HUESEMANN, M.H., HAUSMANN, T.S., FORTMAN, T.J. Microbial factors rather than bioavailability limit the rate and extent of PAH biodegradation in aged crude oil contaminated model soils. **Bioremediation Journal**, v. 6, p. 321-336, 2002.
- [3] REEVES, W.R., MCDONALD, T.J., CIZMAS, L., DONNELLY, K.C. Partitioning and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons from disparate sources. **Science of the Total Environment**, v. 332, p.183-192, 2004.
- [4] ALEXANDER, M. Aging, Bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. **Environ. Sci. Technol.** v. 34, p. 4259-4265, 2000.
- [5] CHIOU, C.T. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors. **Environ. Sci. Technol.** v.19, p.57-62, 1985.
- [6] OLESZCZUK, P., BARAN, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*Salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil. **Water, air, and soil pollution**, v. 168, p. 91-111, 2005.
- [7] LING, W., ZENG, Y., GAO, Y., DANG, H., ZHU, X. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils. **Journal of Soils and Sediments**, v.10, p.799–807, 2010.