



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA,  
QUÍMICA E GEOLÓGICA.



## **Marcadores metálicos como avaliação de impacto de emissões petroquímicas em zona urbana**

**Oc. Felipe Azevedo de Paula Garcia**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de mestre em  
Oceanografia Física, Química e Geológica.

**Orientador. ProI. Dr. Nicolai Mirlean**  
**Co-Orientador. ProI. Dr. Paulo R. Baisch**

*Rio Grande, Fevereiro de 2010*

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

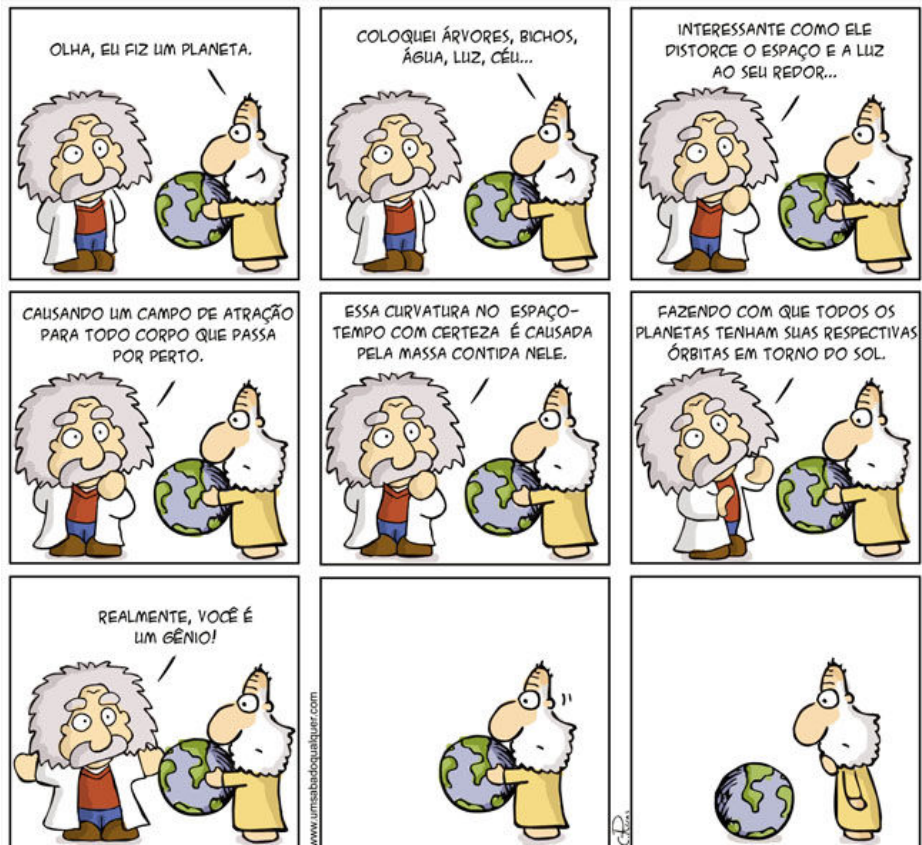
Milhares de livros grátis para download.



ESTUDOS AMBIENTAIS NAS ÁRIAS DE ATUAÇÃO  
DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO



**anp**  
Agência Nacional  
do Petróleo,  
Gas Natural e Biocombustíveis



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de neste momento agradecer a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a execução desta dissertação, em especial:

Ao Prof. Dr. Nicolai Mirlean, pela orientação.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch, pela co-orientação.

A Prof.<sup>a</sup> Maria Isabel Machado e ao Prof. Gilberto Griep como representantes do PRH 27 ANP.

Aos demais professores do LOG que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Aos professores da pós-graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica.

A gurizada da Oceano de todos os tempos.

A minha família, de perto e de longe, especialmente a Caroline e a Julia pela compreensão e paciência nos meus momentos ausente.

A todos que mesmo aqui não citados, participaram da minha vida durante este período.

E finalmente a todos os desafios, que quanto maiores mais me imploraram para serem vencidos...

## INDICE

<b>1. RESUMO .....</b>	<b>11</b>
1.1. ABSTRACT .....	12
<b>2. INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>13</b>
2.1. O REFINO DO PETRÓLEO .....	13
2.2. AS REFINARIAS E ESQUEMAS DE REFINO.....	13
2.3. ENTRADA DE MATÉRIAS – PRIMAS E SAÍDA DE POLUENTES NA LINHA DE PRODUÇÃO DE UMA REFINARIA .....	14
2.4. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EM UMA REFINARIA.....	15
2.5. OS EFEITOS GERAIS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA GERADA POR UMA PLANTA DE REFINO .....	17
2.5.1. <i>Impacto dos Poluentes sobre a Saúde</i> .....	17
2.5.2. <i>Impactos sobre os Materiais</i> .....	18
2.5.3. <i>Efeitos sobre a Visibilidade</i> .....	18
2.5.4. <i>Odores</i> .....	18
2.5.5. <i>Efeitos Globais Decorrentes da Poluição Atmosférica</i> .....	18
2.5.6. <i>Perda de Bem estar</i> .....	19
<b>3. ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>20</b>
3.1. REFINARIA ESTUDADA.....	20
3.2. LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA .....	21
3.3. GEOLOGIA DA ÁREA.....	22
3.4. CLIMA NA REGIÃO DE ESTUDO .....	26
3.5. EVOLUÇÃO DA URBANIZAÇÃO NA ÁREA DE ESTUDO .....	27
<b>4. EMBASAMENTO TEÓRICO .....</b>	<b>31</b>
4.1. SOLOS.....	32
4.2. BIOCOLETORES .....	33
4.3. POEIRA DE INTERIORES .....	33
<b>5. JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>34</b>
<b>6. OBJETIVOS .....</b>	<b>35</b>
<b>7. MATERIAL E MÉTODO .....</b>	<b>36</b>
7.1. TRATAMENTO DOS DADOS METEOROLÓGICOS .....	36
7.2. TRATAMENTO DOS DADOS POPULACIONAIS .....	36
7.3. AMOSTRAGEM DE SOLO.....	36
7.4. AMOSTRAGEM DE BIOCOLETORES .....	38
7.5. AMOSTRAGEM DE POEIRA DE INTERIORES .....	40
7.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO E CARTOGRÁFICO.....	43
7.7. ESTABELECIMENTO DE VALORES DE BACKGROUND NO SOLO.....	43
<b>8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
8.1. METEOROLOGIA .....	44
8.2. TAXAS POPULACIONAIS.....	45
8.3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO SOLO.....	46
8.3.1. <i>Valores de Background</i> .....	48
8.3.2. <i>Comportamento do enriquecimento (<math>K_{urb}</math>)</i> .....	49
8.4. NI E V EM BIOCOLETORES .....	57
8.4.1. <i>Distribuição dos teores</i> .....	57
8.4.2. <i>Valores de Background</i> .....	62
8.4.3. <i>Comportamento do enriquecimento</i> .....	62
8.5. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA POEIRA DE INTERIORES.....	68
8.6.1. <i>Distribuição espacial dos teores</i> .....	70
8.7. RELAÇÃO ENTRE OS COMPARTIMENTOS .....	73
<b>10. RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>11. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>81</b>
<b>12. ANEXO: PROVA TIPOGRAFICA DO ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO.....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1** – Localização da área de estudo com os limites da Refinaria destacados em laranja. Imagem Google Earth.
- Fig. 2** – Mapa Geomorfológico do município de Rio Grande (Modificado de Long, 1989).
- Fig. 3** – Mapa de solos simplificado de Rio Grande, RS. HP-AQd - Podzol hidromórfico e Areias quartzosas; PL-HGP - Planossolo eutrófico e Glei Pouco Húmico eutrófico; PVA-PLd - Podzólico vermelho, amarelo pútrico distrófico e eutrófico e Planossolo distrófico e eutrófico; HGP-HG-SK - Glei Húmico, Glei Pouco Húmico, Solo Orgânico Tiomórfico, Solonchack e Podzol Hidromórfico. (Reproduzido de Tagliani, 1997).
- Fig. 4** – Linha de terra original da cidade em vermelho e datas aproximadas dos aterros em verde (Biasin 2003) sobre foto de satélite atual (Google Earth).
- Fig. 5** – Área de estudo com distribuição das amostras de solo coletadas plotadas sobre foto de satélite (Google Earth).
- Fig. 6** – Organismos utilizados como biocoletores em substrato original.
- Fig. 7** – Locais de amostragem com biocoletores (círculos vermelhos) determinados em função das anomalias (limite de 1,5 BGurb descrito em Garcia et al. 2009) de Ni (verde) e V (amarelo) plotados sobre foto de satélite (Google Earth). O triângulo azul indica a localização da principal fonte de emissão.
- Fig. 8** – Locais de amostragem de poeira de interiores em 12/2008 (losango vermelho) em relação as anomalias (limite de 1,5 BGurb descrito em Garcia et al. 2009) de Ni (verde) e V (amarelo) plotados sobre foto de satélite (Google Earth). O triângulo azul indica a localização da principal fonte de emissão.
- Fig. 9** – Locais de amostragem de poeira de interiores em 04/2009 (cruz vermelha) em relação as anomalias (limite de 1,5 BGurb descrito em Garcia et al. 2009) de Ni (verde) e V (amarelo) plotados sobre foto de satélite (Google Earth). O triângulo azul indica a localização da principal fonte de emissão.
- Fig. 10** – Vetores representativos da média do transporte eólico em cada período avaliado. Quando necessário essas caixas serão reprisadas nos mapas de distribuição das concentrações.
- Fig. 11** – Relação linear direta entre os teores de Ni e V (mg/kg) nas 98 amostras de solo.
- Fig. 12** – Variação espacial do enriquecimento (Kurb) de Zn nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão.
- Fig. 13** – Variação espacial do enriquecimento (Kurb) de Pb nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão.
- Fig. 14** – Variação espacial do enriquecimento (Kurb) de Cd nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão.

- Fig. 15** – Variação espacial do enriquecimento (Kurb) de Cu nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão.
- Fig. 16** – Variação espacial do enriquecimento (Kurb) de Ni nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. A linha tracejada corresponde ao limites onde  $Kurb = 1,5$ . O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico.
- Fig. 17** – Variação espacial do enriquecimento (Kurb) de V nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. A linha tracejada corresponde ao limites onde  $Kurb = 1,5$ . O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico.
- Fig. 18** – Variação espacial das concentrações (mg/kg) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BGurb nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.
- Fig. 19** – Variação espacial das razão entre as concentrações de V e Ni (V/Ni) para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as linhas do limiar de 1,5 BGurb nos solos (em verde para o Ni e amarelo para o V). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.
- Fig. 20** – Relação entre as concentrações de Ni e V nas amostras de organismos expostos.
- Fig. 21** – Relação entre a razão V/Ni e as concentrações de Ni nas amostras de organismos expostos.
- Fig. 22** – Relação entre a razão V/Ni e as concentrações de V nas amostras de organismos expostos.
- Fig. 23** – Variação espacial enriquecimento (Kurb) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BGurb nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.
- Fig. 24** – Variação espacial das razões entre os enriquecimentos de V e Ni (V/Ni) para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as linhas do limiar de 1,5 BGurb nos solos (em verde para o Ni e amarelo para o V). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.
- Fig. 25** – Relação entre os enriquecimentos em Ni e V nas amostras de organismos expostos.



- Fig. 26** – Relação entre a razão dos enriquecimentos (V/Ni) com o enriquecimento em Ni nas amostras de organismos expostos.
- Fig. 27** – Relação entre a razão dos enriquecimentos (V/Ni) com o enriquecimento em V nas amostras de organismos expostos.
- Fig. 28** – Relação entre os elementos Ni e V (mg/kg) nas amostras de poeira de interiores coletadas em 04/2009.
- Fig. 29** – Relação entre os elementos Ni e V (mg/kg) nas amostras de poeira de interiores coletadas em 12/2008.
- Fig. 30** – Variação espacial das concentrações (mg/kg) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de poeira de interiores coletadas em 12/2008 (losangos vermelhos) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BGurb nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico para mês de coleta.
- Fig. 31** – Variação espacial das concentrações (mg/kg) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de poeira de interiores coletadas em 04/2008 (cruzes vermelhas) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BGurb nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico para mês de coleta.
- Fig. 32** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de Ni nos solos e os teores (mg/kg, na esquerda) e enriquecimento (Kurb, na direita) de Ni nos biocoletores.
- Fig. 33** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de V nos solos e os teores (mg/kg, na esquerda) e enriquecimento (Kurb, na direita) de V nos biocoletores.
- Fig. 34** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de Ni nos solos e os teores de Ni nas poeiras de interiores (mg/kg) coletadas em 12/2008 (na esquerda) e 04/2009 (na direita). O grupo de amostras destacado em verde é tratado separadamente no gráfico da Fig. 9.7.E.
- Fig. 35** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de V nos solos e os teores de V nas poeiras de interiores (mg/kg) coletadas em 12/2008 (na esquerda) e 04/2009 (na direita).
- Fig. 36** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de Ni nos solos e os teores de Ni nas poeiras de interiores (mg/kg) coletadas em 12/2008 (para o grupo de amostras destacados na Fig. 34).

## LISTA DE TABELAS

- Tab. 1** – Estatísticas da série de dados meteorológicos em cada período avaliado. Média e desvio padrão das velocidades em m/s e frequência relativa de ocorrência em %.
- Tab. 2** – Média, desvio padrão, máximos e mínimos dos teores metálicos identificados, valores de  $BG_{urb}$  calculados, BG natural para a região identificado por Vanz (2000) e BG para solos podzolicos relatados por Beus et al (1976) (todos em mg/kg).
- Tab. 3** – Matriz de similaridade conforme correlação de Pearson ( $p < 0,05$ ) para os teores metálicos nas amostras de solo.
- Tab. 4** – Ocorrências por classes de teor para cada elemento, com o primeiro pico modal destacado, e estabelecimento do valor de  $BG_{urb}$ .

## LISTA DE ABREVIações

<b>%</b> – porcentagem	<b>n</b> – numero de amostras
<b>°C</b> – graus centigrados	<b>n°</b> – número
<b>BG</b> – background	<b>NE</b> – nordeste
<b>BG<sub>urb</sub></b> – background urbano	<b>Ni</b> – Níquel
<b>Cd</b> – cádmio	<b>NO<sub>2</sub></b> – dióxido de nitrogênio
<b>CO</b> – monóxido de carbono	<b>NO<sub>x</sub></b> – óxidos de nitrogênio
<b>Cu</b> – Cobre	<b>NW</b> – noroeste
<b>DP</b> – desvio padrão	<b>O<sub>3</sub></b> – ozonio
<b>E</b> – leste	<b>p</b> – probabilidade
<b>Fig.</b> – figura	<b>Pb</b> – Chumbo
<b>freq</b> – frequência	<b>pH</b> – potencial hidrogeniônico
<b>H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub></b> – Acido nítrico	<b>r</b> – índice de correlação
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> – Peróxido de hidrogênio	<b>RS</b> – Rio Grande do Sul
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> – Acido sulfúrico	<b>S</b> – sul
<b>km</b> – quilômetro	<b>SE</b> – sudeste
<b>km<sup>2</sup></b> – quilômetro quadrado	<b>SO<sub>2</sub></b> – dióxido de enxofre
<b>K<sub>urb</sub></b> – coeficiente de concentração referente ao background urbano	<b>SO<sub>x</sub></b> – óxidos de enxofre
<b>m</b> – metro	<b>SW</b> – sudoeste
<b>m/s</b> – metro por segundo	<b>Tab.</b> – tabela
<b>m<sup>3</sup></b> – metro cúbico	<b>V</b> – Vanádio
<b>me</b> – média	<b>VOC's</b> – compostos orgânicos voláteis
<b>mg/kg</b> – miligrama por quilograma	<b>W</b> – oeste
<b>N</b> – norte	<b>Zn</b> – Zinco
	<b>µm</b> – micrometro

## 1. Resumo

O trabalho relatado refere-se a uma atividade de pesquisa realizada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Oceanografia Física Química e Geológica no curso de mesmo nome realizado na Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e com o apoio da Agência Nacional do Petróleo, Gás e B combustíveis (ANP) através da concessão de uma bolsa de mestrado por intermédio do PRH 27 ANP - Estudos Ambientais em Áreas de Atuação da Indústria do Petróleo. Objetivando verificar a aplicabilidade de utilização de marcadores metálicos para traçar o impacto de plantas de refino de óleo foram coletadas amostras de solo e poeira de interiores, e expostos organismos como biocoletores para verificar a distribuição espacial dos elementos Ni e V. Nas amostras de solo foram também analisados outros elementos (Cu, Pb, Cd e Zn), porém somente os dois elementos alvo da pesquisa mostraram efetivamente correlação com as emissões atmosféricas, concordando com o padrão de ventos para a média histórica da região. Os padrões de distribuição de Ni e V nos demais compartimentos (biocoletores expostos nos telhados e poeiras coletadas no interior das edificações) não mostraram uma relação tão significativa, porém ainda assim concordam razoável mente com os padrões meteorológicos para a época de coleta ou período de exposição. Essa relação mais fraca que a do solo ocorre devido ao menor período de tempo das emissões que esses compartimentos representam e as características peculiares da circulação atmosférica no interior das edificações. Dado as diferenças entre a representatividade do fenômeno de distribuição das emissões por cada compartimento do sistema ambiental, foram identificadas diferentes aptidões para cada um no caso de se buscar um levantamento do impacto causado por indústrias petroquímicas. Os solos são representativos do passivo ambiental gerado pela planta de refino, identificando o impacto crônico. Os biocoletores possuem melhor capacidade em retratar a distribuição de curto prazo das emissões, especialmente o V. A poeira de interiores, por tratar-se de uma combinação de material oriundo das emissões e de retrabalhamento do solo, possui maior aplicação quando o objetivo do levantamento é quantificar o impacto sobre a população em dado momento.

## *1.1. Abstract*

*The work reported here deal about a research activity performed as a partial requirement to obtain the title of Master in Physical, Chemical and Geological Oceanographic in a FURG's post-graduation course (Universidade Federal do Rio Grande) and supported by the "Agência Nacional do Petróleo, Gás e B combustíveis - ANP" (National Agency of Petroleum, Gas and Bio-fuels) by granting a master's scholarship through the ANP PRH 27 - Environmental Studies Expertise in Areas of Oil Industry. To verify the applicability of metallic markers to identify the impact of refining plants, samples of soil and indoor dust, and exposition of organisms as bio-samplers were done to verify the spatial distribution of elements Ni and V. Soil samples were also tested for other elements (Cu, Pb, Cd and Zn), however only Ni and V showed relationship with atmospheric emissions, according to the pattern of winds for the region's historical average. The distribution patterns of Ni and V in other environmental compartments (bio-samplers exposed on roofs and dust collected inside the buildings) did not show a relationship as significant as the soil, however they seems to agree with the weather patterns for the collection time or period of exposure. These correlation lower than the soil may be caused due to the shorter time of evaluation and the peculiar characteristics of atmospheric circulation inside the buildings. Considering the differences when representing to emission's distribution, for each environmental compartment was identified different capabilities to seek distinct types of impact caused by the petrochemical industry. The soils are representative of the chronicle environmental impact generated by the refinery. The bio-samplers have better ability to seek the short-term emissions's distribution, especially V. The indoor-dust, because it is a combination of material from emissions and reworked soil, is a better indicator when the scope of the survey is to quantify the impact on the population at any time instant.*

## 2. Introdução e estado da arte

### 2.1. O Refino do Petróleo

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. A composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem.

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Estas frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (Neiva 1983).

### 2.2. As Refinarias e Esquemas de Refino

Refinarias de petróleo são um complexo sistema de operações múltiplas; as operações que são usadas em uma dada refinaria dependem das propriedades do petróleo que será refinado, assim como dos produtos desejados. Por essas razões, as refinarias podem ser muito diferentes (Abadie 1999).

Além de o petróleo ser uma mistura extremamente complexa de diversos compostos, não existem dois petróleos idênticos. Sendo assim, suas diferenças vão influenciar de forma decisiva os rendimentos e a qualidade das frações que serão obtidas de cada petróleo.

O principal objetivo dos processos de refinação é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração dos produtos de pequenos valores de mercado.

As características do petróleo têm grande influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para a sua refinação, e de um modo geral são elas que irão determinar quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos de um dado petróleo. Deste modo, pode-se concluir que nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo. Também não existe uma técnica única de refino que seja aplicável a qualquer tipo de óleo bruto.

Além disso, é preciso que determinada refinaria atenda à demanda de seu mercado, tanto qualitativa quanto quantitativamente, e que opere de modo a processar a gama de tipos de petróleo que lhe servem de matéria-prima da forma mais econômica e racional possível. A fim de que esses requisitos possam ser atendidos, surgem os diversos arranjos das várias unidades de processamento que podem compor uma refinaria. Esse encadeamento de unidades dentro de uma refinaria é o que se denomina Esquema de Refino.

Os Esquemas de Refino variam significativamente de uma refinaria para outra, não apenas pelas razões acima, mas também pelo fato de que mesmo os mercados de uma dada região estão sempre se modificando com passar do tempo. Além disso, os avanços na tecnologia dos processos propiciam o surgimento de novas técnicas de refino de alta eficiência e rentabilidade, que ocupam o espaço dos processos mais antigos, de menores eficiências e maiores custos operacionais, que assim sendo, entram em obsolescência. Além desses fatores, atualmente também existem as crescentes exigências ambientais por parte dos governos, sob a forma de legislações e regulamentações, e por parte dos próprios mercados, que demandam cada vez mais, produtos oriundos de processos ditos “limpos”, e que, desta forma, forcem a indústria do refino de petróleo a implementar melhorias contínuas. Se observados nos contextos de médio e longo prazo, os processos de refino não podem ser considerados estáticos, mas sim dinâmicos na sua constante evolução (Abadie 1999).

### *2.3. Entrada de Matérias – Primas e Saída de Poluentes na Linha de Produção de uma Refinaria*

A principal matéria – prima que entra nas refinarias é o petróleo cru. Entretanto, refinarias de petróleo utilizam e geram uma grande quantidade de compostos químicos,

muitos dos quais deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos.

Os poluentes tipicamente gerados incluem hidrocarbonetos voláteis, monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), material particulado, amônia (NH<sub>3</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), metais, ácidos e numerosos compostos orgânicos tóxicos, como visto anteriormente (Mariano 2001).

Ao se discutir a saída de poluentes da indústria do refino de petróleo, é importante salientar a diferença entre a geração de poluentes da indústria por si só e a geração de poluentes decorrente do uso dos produtos da refinaria. Tomando-se o Brasil como exemplo, o refino de petróleo desempenha um importante papel em nossa economia, sendo responsável por grande parte da energia total que é consumida no país, e praticamente toda a energia consumida no setor de transporte (MME 2009). No entanto os poluentes gerados nas unidades de processo das refinarias, são modestos frente à poluição total gerada pelo consumo dos produtos derivados do petróleo, seja pelo consumo para o transporte, para a manufatura de produtos químicos, para a geração de energia elétrica ou para usos comerciais.

Entretanto, não é objetivo deste trabalho a discussão da poluição que é gerada pelo consumo dos derivados de petróleo, independente dos usos a que serão destinados. Objetiva-se, apenas, ao zoneamento das conseqüências que a atividade de refinar petróleo traz para o meio ambiente.

#### *2.4. Emissões Atmosféricas em uma refinaria*

As emissões atmosféricas provenientes das refinarias incluem emissões fugitivas dos compostos voláteis presentes no óleo cru e nas suas frações, as emissões geradas pela queima de combustíveis nos aquecedores de processo e nas caldeiras, e as emissões das unidades de processo propriamente ditas.

As emissões fugitivas ocorrem em toda a refinaria e escapam das centenas de fontes potenciais dessas emissões, que compreendem válvulas, bombas, tanques, válvulas de alívio, flanges e etc. Ainda que os vazamentos sejam normalmente pequenos, o somatório de todas as emissões fugitivas de uma refinaria pode ser uma das maiores fontes de emissões da mesma. Essas emissões podem ser reduzidas através do uso de um grande



número de técnicas, que incluem o uso de equipamentos com maior resistência a vazamentos, a redução do número de tanques de armazenamento e de outras fontes potenciais, o uso de tanques com teto flutuante, e talvez o método mais eficaz, o uso de um Programa de Detecção e Reparo de Vazamentos (Mariano 2001).

Os numerosos aquecedores de processo usados nas refinarias de petróleo para aquecer as correntes de processo ou gerar vapor (caldeiras) para aquecimento ou retificação com vapor, podem ser fontes potenciais de emissões de CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado e de hidrocarbonetos. Quando operadas apropriadamente e quando queimam combustíveis limpos, tais como gás de refinaria, óleo combustível ou gás natural, tais emissões são relativamente baixas. Se, no entanto, a combustão não for completa ou se os aquecedores estiverem sujos com piche ou outros resíduos, tais emissões podem se tornar significativas.

A maior parte das correntes gasosas que deixam as unidades de processo das refinarias contém quantidades variáveis de gás de refinaria, gás sulfídrico e amônia. Tais correntes são usualmente coletadas e enviadas para as unidades de tratamento de gás e de recuperação de enxofre, com a finalidade de se recuperar o gás de refinaria, que é usado como combustível e o enxofre elementar, que pode ser posteriormente vendido.

As emissões da recuperação de enxofre normalmente contém algum sulfeto de hidrogênio, assim como óxidos de enxofre e de nitrogênio.

Outras fontes de emissão provêm da regeneração periódica dos catalisadores de processo. A regeneração dos catalisadores gera correntes gasosas que podem conter monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos voláteis. Antes de serem descartadas para a atmosfera, tais correntes precisam ser tratadas, primeiro, passando por uma caldeira de CO, que queima não apenas o monóxido de carbono, levando-o a dióxido, mas também quaisquer hidrocarbonetos presentes. Depois, é necessário que elas passem através de precipitadores eletrostáticos ou ciclones, que são equipamentos que têm como finalidade remover o material particulado presente no gás (Mariano 2001).

## 2.5. Os Efeitos Gerais da Poluição Atmosférica gerada por uma planta de refino

De um modo geral, pode-se dizer que os principais poluentes atmosféricos emitidos pelas refinarias são os óxidos de enxofre e nitrogênio, o monóxido de carbono, os materiais particulados, e os hidrocarbonetos (que geralmente constituem as emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis, os VOC's).

Tais poluentes são liberados nas áreas de armazenamento (tancagem), nas unidades de processo, nos eventuais vazamentos e nas unidades de queima de combustíveis fósseis (fornos e caldeiras) que geram calor e energia para consumo da própria refinaria.

Os poluentes atmosféricos, além dos efeitos específicos relativos à sua natureza química, também possuem efeitos de caráter geral. Tais efeitos serão sucintamente descritos a seguir.

### 2.5.1. Impacto dos Poluentes sobre a Saúde

- Irritação nos Olhos: uma das manifestações mais predominantes dos efeitos dos poluentes atmosféricos no corpo humano. É um fenômeno comum nas grandes cidades, principalmente nas suas regiões industriais. Existem ainda dúvidas sobre se a irritação ocular deve, de fato, ser classificada como um efeito sobre a saúde, pois não ocorrem mudanças fisiológicas detectáveis e a irritação nos olhos desaparece rapidamente após o cessar da exposição (Godish 1991).
- Efeitos sobre o Sistema Cardiovascular: Poluentes absorvidos através da corrente sanguínea podem ter efeitos diretos e/ou indiretos sobre o sistema cardiovascular. Doenças cardiovasculares podem também resultar dos efeitos indiretos de outra doença incitada pela poluição do ar. Por exemplo, alguns indivíduos com problemas respiratórios morrem de *cor pulmonale*, uma falência cardíaca resultante do estresse decorrente de algumas crônicas e severas doenças respiratórias (Godish 1991).
- Efeitos sobre o Sistema Respiratório: O sistema respiratório é o principal mecanismo de trocas gasosas e, portanto, irá sofrer exposição direta aos contaminantes atmosféricos. Habitualmente a poluição do ar tem sido caracterizada como um agente causador ou agravante das doenças do sistema respiratório, tais como bronquite crônica, enfisema pulmonar, câncer de pulmão, asma brônquica e infecções respiratórias.

### 2.5.2. Impactos sobre os Materiais

Os poluentes atmosféricos gasosos e particulados são conhecidos por seus efeitos sobre os materiais. De particular importância são os efeitos sobre os metais (corrosão), pedras-mármore, pinturas, tecidos, borracha, couro e papel. A ação de substâncias químicas usualmente resulta em mudanças irreversíveis. Conseqüentemente, o dano químico nos materiais é um problema mais sério do que as mudanças físicas ocasionadas pelos materiais particulados. As perdas econômicas devidas ao efeito da poluição do ar sobre os materiais ainda são difíceis de quantificar, pois não é fácil distinguir o que é devido à mesma e o que é devido à deterioração natural do material (Godish 1991).

### 2.5.3. Efeitos sobre a Visibilidade

A presença de contaminantes na atmosfera produz a absorção e a dispersão da luz solar, e também uma notável redução da visibilidade. Os aerossóis de tamanhos entre 1,4 e 0,8  $\mu\text{m}$  são os que têm maior influência na dispersão da luz solar, devido à proximidade de seu tamanho com o comprimento de onda da luz visível. A consequência dessa absorção é que a atmosfera das grandes cidades adquire uma coloração amarela – pardacenta – avermelhada quando se apresentam concentrações elevadas desse poluente (Godish 1991).

### 2.5.4. Odores

Apesar do fato de que odores desagradáveis podem causar sintomas em alguns indivíduos, o problema do odor ocasionado pela poluição do ar é usualmente visto como sendo um incômodo. Geralmente, o odor, do ponto de vista da regulamentação ambiental, é visto como um fator de perda de bem estar e não de prejuízo à saúde. A presença de uma fonte contínua de emissão pode provocar um decréscimo nos valores das propriedades das vizinhanças, pois as pessoas podem não querer se mudar para uma região onde existe um problema de mau cheiro (Godish 1991).

### 2.5.5. Efeitos Globais Decorrentes da Poluição Atmosférica

Cada vez mais está comprovada a necessidade de se realizarem estudos sobre os possíveis efeitos que em longo prazo a contaminação atmosférica pode produzir sobre

diferentes ecossistemas, sobre o clima e sobre a estratosfera. Um dos problemas de caráter global mais relevante associado à poluição atmosférica é o das Chuvas Ácidas. O pH das chuvas é, normalmente, levemente ácido, aproximadamente igual a 5,65, devido à dissolução de gases, especialmente o CO<sub>2</sub>. O lançamento de gases na atmosfera, a partir de fontes emissoras de poluentes, principalmente de óxidos de enxofre e de nitrogênio, contribui para o aumento da acidez das águas, formando as chuvas ácidas. Esses compostos, na atmosfera, transformam-se em sulfatos e nitratos e, ao se combinarem com o vapor d'água, formam os ácidos sulfúrico e nítrico. Esses ácidos provocam as chuvas ácidas, cujo pH é inferior a 5,65 (Mota 1997).

#### 2.5.6. Perda de Bem estar

Por todos os fatores descritos acima, é razoável se supor que fenômenos tais como a falta de visibilidade, os edifícios e outras construções manchados pela contaminação atmosférica, o mau cheiro e a diminuição da luz solar exercem uma influência nociva sobre o bem estar mental, emocional e psicológico das pessoas. Os efeitos de se viver em uma região lúgubre são desumanizantes e deprimentes e, certamente, constituem uma das bases principais dos protestos contra a poluição atmosférica, e o valor da perda desse bem estar não tem como ser mensurado (Godish 1991).

### 3. Área de estudo

#### *3.1. Refinaria Estudada*

A refinaria instalada na cidade de Rio Grande ocupa uma área de cerca de 40 hectares, e possui capacidade de processamento de 1987 m<sup>3</sup>/dia de petróleo. Os principais produtos da refinaria são: gasolina, óleo diesel, querosene, óleos combustíveis, gás liquefeito de petróleo, solventes e óleos lubrificantes (Pederzoli 2006).

O desenvolvimento da refinaria confunde-se com a própria história do setor petrolífero no Brasil, tendo surgido em 1934 na cidade de Uruguaiana (RS) através de uma associação de empresários brasileiro e argentinos, denominada inicialmente como Destilaria Rio-Grandense de Petróleo S/A. Foi a primeira indústria de refino de petróleo do Brasil processando inicialmente 400 barris/dia de petróleo. Porém devido a inviabilização do recebimento de matéria prima por parte de medidas do governo argentino, o grupo decidido por montar uma refinaria no sul do Brasil optou pela estreita faixa de terra entre a Lagoa dos Patos e o Oceano Atlântico, devido as facilidades oferecidas pela presença do Porto de Rio Grande, viação férrea, rede de água potável, rede elétrica e fácil acesso rodoviário. Assim ao 7º dia de setembro de 1937 foi inaugurada a Ipiranga S/A – Companhia Brasileira de Petróleo, atual Refinaria de Petróleo Ipiranga, situada nas margens do Saco da Mangueira, no estuário da Lagoa dos Patos (Refinaria de Petróleo Ipiranga 2004).

Em 1953 pelo governo Getulio Vargas, com a promulgação da Lei 2.004, cria a Petrobras e transforma a produção e o refino de petróleo em monopólio da União, permitindo às refinarias privadas já existentes continuar funcionando, porém sem promover aumento de suas capacidades produtivas. Com isso a refinaria foi obrigada a operar com a mesma capacidade durante 44 anos, até a quebra do monopólio em 1997. Nesse período a representatividade da refinaria na produção nacional caiu de 22% para menos de 1%. Após a quebra do monopólio a ampliação da capacidade permitiu um processamento máximo de 17.000 barris/dia, tendo no ano de 2001 processado em média 13.007 barris/dia, o que representou 29,6% da gasolina, 12,1% do óleo combustível, 7,1% do óleo diesel e 5,1% do gás liquefeito de petróleo consumidos no Rio Grande do Sul (Souza 2004).

Apesar de ser uma empresa de grande porte, é uma refinaria pequena se comparada às da Petrobras (Souza 2004). Ainda assim, por estar em atividade a mais de sete décadas,

foi gerado um importante passivo ambiental na região, especialmente pelo lançamento de efluentes e emissões.

### *3.2. Localização geográfica*

A área de estudo corresponde à interface entre as zonas urbana residencial e urbana industrial do município de Rio Grande, situado ao sul do estado do Rio Grande do Sul.

A localização da refinaria em coordenadas geográficas é entorno do ponto 32.047°S 52.089°O (Datun WGS 84).



**Fig. 1** – Localização da área de estudo com os limites da Refinaria destacados em laranja. Imagem Google Earth.

O empreendimento encontra-se instalado as margens do Estuário da Lagoa dos Patos, próximo ao canal de navegação, margeando, especificamente, uma enseada rasa de circulação mais restrita denominada Saco da Mangueira (Fig. 1).

### *3.3. Geologia da área*

A área de estudo esta inserida na porção emersa da planície costeira e compreendida dentro da província geológica costeira do Rio Grande do Sul. Essa província é composta pela Bacia de Pelotas e pelo escudo cristalino denominado Cinturão Don Feliciano. A Bacia Marginal de Pelotas foi formada pela deposição de sedimentos continentais clásticos, transicionais e marinhos, com espessura superior a 8.000 metros, constantemente retrabalhados durante transgressões e regressões do nível do mar ocorridas no Cenozóico. Compreendido nesta unidade geológica, foi formada o sistema Laguna dos Patos-Mirim, durante os quatro sucessivos ciclos transgressivos - regressivos ocorridos desde o Pleistoceno superior até o Quaternário (Calliari, 1998).

Geomorfologicamente, o estuário da Laguna dos Patos é formado por depósitos terciários e quaternários das terras baixas do sistema Lagunar Patos-Mirim e barreira multicomplexa, caracterizados por depósitos eólicos, cordões arenosos, planícies arenosas, campos de dunas moveis e estáveis e terraços lagunares (Calliari,1998) (Fig. 2).

A Lagoa dos Patos constitui-se no principal corpo d'água de se um dos maiores complexos lagunares do mundo. A região sul da planície costeira do Rio Grande do Sul constitui a maior área lagunar da América do Sul com 10.360 km<sup>2</sup>, sendo uma das mais importantes da terra (IBGE, 1986). Ao norte da laguna dos Patos deságuam cinco rios de portes consideráveis que são o Jacui, Gravataí, Sinos, Guaíba e Camaquã. A Laguna dos Patos é classificada como do tipo "sufocada" por apresentar uma única e estreita comunicação com o mar, que se dá através do canal da Barra de Rio Grande (Kjerfve, 1986). Admiti-se que a região estuarina da Laguna dos Patos estende-se desde a Ilha da Feitoria ao norte, até os molhes de acesso ao Oceano Atlântico sul perfazendo cerca de 900 km<sup>2</sup>(Closs & Medeiros, 1965). Em geral, as profundidades dentro do estuário são inferiores a 2 metros, com exceção dos canais de navegação que podem ter mais de 10 metros. Além das características inerentes de um sistema transicional onde ocorrem importantes trocas físico-químicas e sedimentares, o estuário da Laguna dos Patos constitui-se na maior zona estuarina do Sul do Brasil (Kjerfve,1986)

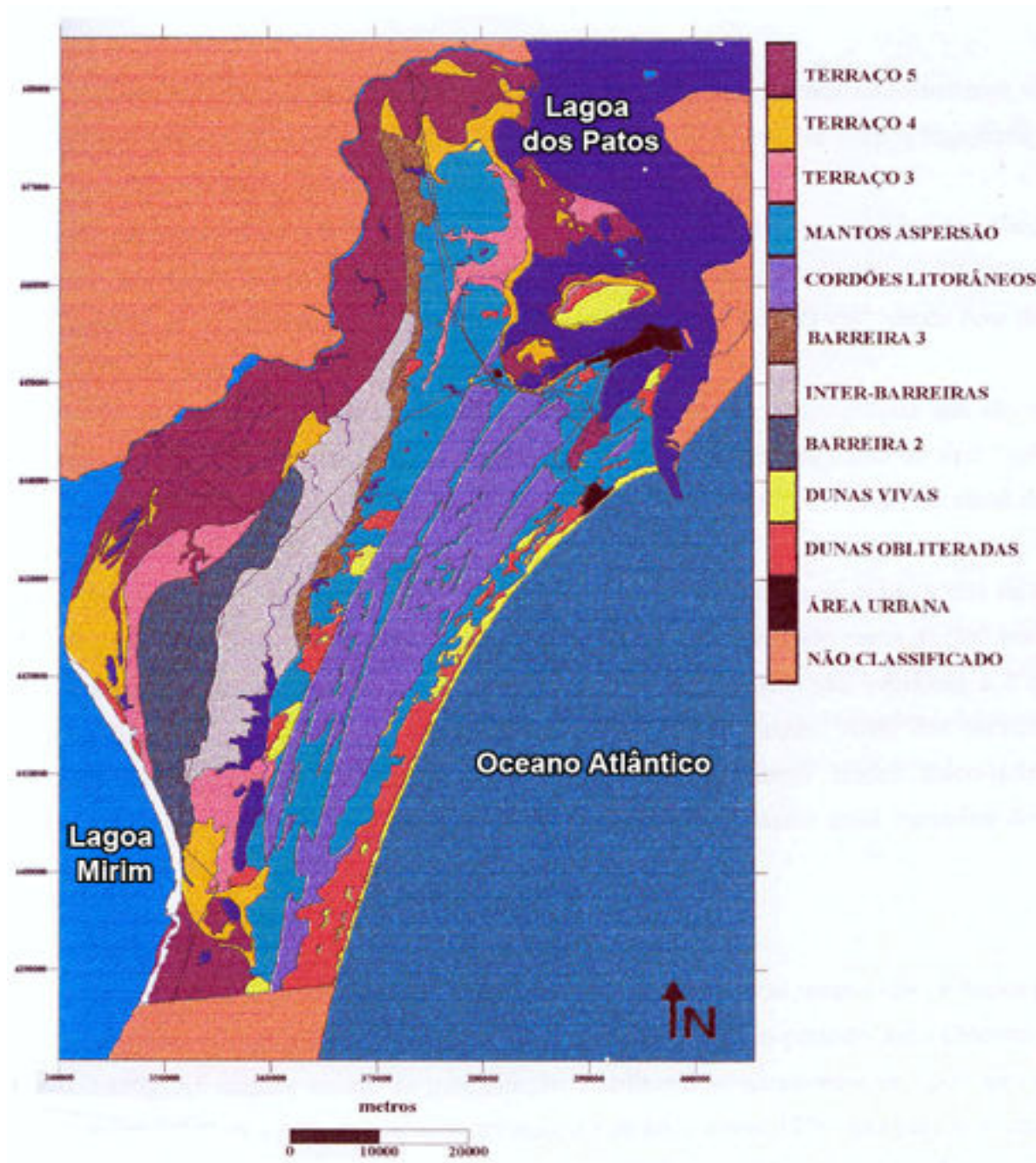


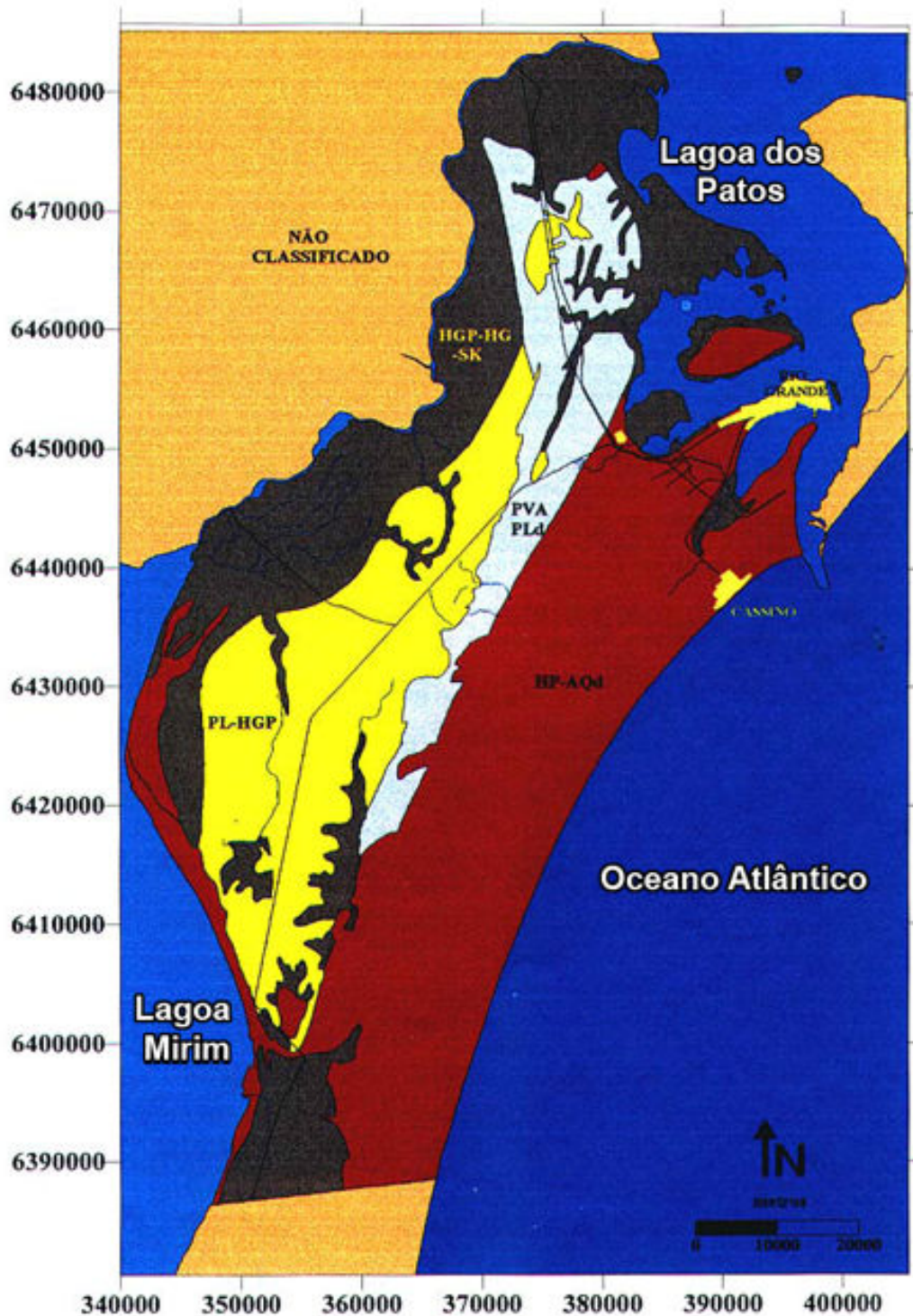
Fig. 2 – Mapa Geomorfológico do município de Rio Grande (Modificado de Long, 1989).

Os solos da região são predominantemente arenosos, ácidos, distróficos, extremamente pobres em argilas e em nutrientes minerais para as plantas (Ker *et al.*, 1986). Originalmente o substrato para o solo na área de estudo é constituído pelos depósitos eólicos, predominantemente de areia quartzosa, formados no Terciário. Sobre este



substrato formaram-se solos do tipo podzólicos ou areia quartzosa, enquanto que sobre áreas úmidas e alagadiças formaram-se solos do tipo planossolo, podzólico hidromórfico e gleico (Fig. 3). Os solos da classe podzol que ocorrem na área de estudo são profundos, com textura arenosa/média, ácidos, com baixos valores de soma e saturação em bases, muito pobres em matéria orgânica e nutrientes minerais (Tagliani, 1997). Pertencem a unidade de mapeamento Tuia (Brasil, 1973) e podem ter inclusões de planossolo e solos hidromórficos em zonas de baixios. Ocorrem em áreas de relevo suavemente ondulado, em altitude em torno de 15 metros, relativamente bem drenados e cobertos por campos de pastagens com gramíneas e leguminosas. Possuem horizontes A-B-C ou A-E-B-C, com horizonte A fraco, levemente ácido; no horizonte B, de caráter ácido, apresenta acumulação e precipitação de materiais amorfos ativos, compostos de matéria orgânica e alumínio, com presença ou não de ferro iluvial (Tagliani, 1997; Brasil, 1973).

Entretanto os solos diretamente adjacentes a atividade industrial estudada foram severamente alterados no último século. Nas áreas urbanas, onde foram realizadas as amostragens, o solo encontra-se bastante alterado pelas ocupações humanas. Foram verificadas várias áreas aterradas, muitas delas há muitas décadas, por diversos materiais, como entulho de construção civil, lixo, areia e terra preta, de origens também diversas (Conceição, 2005). Solos que se encontram no meio urbano e tem sido freqüentemente referenciados como “solos urbanos” (Craul, 1992; Stroganova & Agarkova, 1993; Jim, 1998; Craul, 1999; Usda, 2000a; Ge et al., 2000; De Kimpe & Morel, 2000; Madrid et al., 2002; Manta et al., 2002; Lu et al., 2003). A Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSC) também tem empregado este termo com freqüência com especial atenção em congressos mundiais de ciência do solo (França, 1998 e Tailândia, 2002) em que houve simpósios específicos para discutir a natureza, manejo e riscos a saúde humana dos solos urbanos (urban soils). Desta forma, o termo “solos urbanos” teria a função de ressaltar o uso do solo e apontar para um conjunto de possíveis modificações nas suas propriedades, típicas do meio urbano (Pedron et al 2004).



**Fig. 3** –Mapa de solos simplificado de Rio Grande, RS. HP-AQd - Podzol hidromórfico e Areias quartzosas; PL-HGP - Planossolo eutrófico e Glei Pouco Húmico eutrófico; PVA-PLd - Podzólico vermelho, amarelo pântico distrófico e eutrófico e Planossolo distrófico e eurófico; HGP-HG-SK - Glei Húmico, Glei Pouco Húmico, Solo Orgânico Tiomórfico, Solonchack e Podzol Hidromórfico. (Reproduzido de Tagliani, 1997).

### *3.4. Clima na região de estudo*

As características climáticas no Rio Grande do Sul são dependentes de sua localização na fronteira entre as latitudes subtropicais e as latitudes médias. É desse modo uma região influenciada por diversos sistemas de grande escala, principalmente circulações termicamente forçadas e circulações associadas a sistemas frontais. O primeiro sistema determina padrões de circulação atmosférica de grande escala e possui variação sazonal, enquanto o segundo sistema é importante por causar frentes frias, com variações bruscas de temperatura e precipitação. Como resultado desses sistemas, durante o ano todo sopram ventos de NE, com massas de ar de alta umidade e temperatura, porém estáveis, oriundas do anticiclone fixo oceânico do atlântico Sul. É freqüente a incidência do anticiclone polar, principalmente no inverno, com notável deslocamento, gerador de sistemas frontais e tempo instável, produzindo fortes ventos do quadrante sul. Além desses, outros sistemas sinóticos e subsinóticos bem como fatores associados à circulação de grande escala e as circulações locais da América do Sul afetam a região sul do Brasil.

Segundo Klein (1998), com base em vários autores, os ventos dominantes na região costeira do Rio Grande do Sul ao longo do ano são os de NE (velocidade média de 5 m/s), por influencia do anticiclone do Atlântico Sul, seguidos pelos ventos de SW (velocidade média de 8m/s) durante a passagem das frentes frias, as quais são mais comuns no inverno que no verão. A pluviosidade média anual varia marcadamente a cada ano, entre 1200 - 1500 mm, sendo que o padrão e a freqüência de passagem das frentes frias são a principal influencia nessa variação.

O clima da cidade de Rio Grande é classificado como temperado mesotérmico brando, super-úmido, sem seca. A temperatura media anual é de 18°C, com menos de 1250 mm de precipitação anual, sendo que as maiores porcentagens acumuladas ocorrem nos meses de julho, agosto e setembro, com verão pouco chuvoso e inverno muito úmido. No entanto, altas precipitações podem ocorrer no verão, quando a precipitação diária ocasionalmente ultrapassa 100 mm. De qualquer forma, o balanço hídrico do verão esta associado com déficit sazonal de água (Klein, 1988).

### *3.5. Evolução da urbanização na área de estudo*

Na zona costeira se concentra grande parte da população mundial. Estas concentrações urbanas geram uma grande quantidade de resíduos que são liberados para o ambiente. A cidade de Rio Grande, estimada como superior a 190.000 habitantes (IBGE 2007), não mostra uma distribuição muito uniforme ao longo do litoral. As áreas habitadas suportam uma densidade muito elevada, principalmente as concentrações urbanas, que estão aglomeradas no centro da cidade, com apenas 5% da população vivendo em área rural (IBGE 2007). A explosão demográfica vem inclusive ocupando terrenos ganhos do estuário da Laguna dos Patos, através de uma série de aterros, alguns clandestinos. As construções projetadas sem obedecer a uma ética planetária de preservação e totalmente desintegrada do meio ambiente têm causado transformações nas margens, de tal amplitude que merecem estudos aprofundados.



**Fig. 4** – Linha de terra original da cidade em vermelho e datas aproximadas dos aterros em verde (Biasin 2003) sobre foto de satélite atual (Google Earth).

A cidade de Rio Grande desenvolveu-se em relação à ocupação e o crescimento urbano, devido a fatores físico-geográficos e sócioeconômicos que provocaram grande crescimento horizontal de suas margens (Fig. 4). A estratégica posição geográfica abriu

caminho para atividades econômicas, responsáveis pelo desenvolvimento da cidade. Esta estreita península cercada pelo sistema lacunar e o oceano Atlântico, apresentou inicialmente (século XVIII) dificuldades na sua ocupação urbana, devido ao tipo de terreno, com dunas móveis, zonas de baixios inundáveis, baixas declividades. As regiões mais altas da cidade não ultrapassam 2 metros acima do nível do mar, sendo o lençol freático, portanto, muito superficial. Todos estes fatores afetam o sistema de infra-estrutura e esgoto, desfavorecendo construções de grande porte sobre o terreno (Salvatori,1994).

Por volta de 1821, a cidade ainda estava restrita à área do porto, desenvolvendo-se sempre às margens do canal. Nesta época, haviam apenas seis ruas atravessadas por becos, e a estrutura era muito precária. O comércio ainda não tinha despontado, surgindo apenas a partir de 1850 com a chegada de imigrantes alemães, italianos e portugueses, que deram grande contribuição na economia local, tanto no comércio quanto na indústria, favorecendo ao aumento da cidade e o avanço horizontal da mesma e conseqüente alteração na morfologia local devido a remobilização de materiais para sua posterior urbanização. Acompanhando o avanço econômico trazido com a construção do cais do Porto Velho, em 1870, e a instalação de diversas indústrias até 1920, vem o crescimento populacional. A ponta da península, lentamente ocupada, especializava-se como centro comercial e de serviços, junto à margem norte, instalaram-se indústrias alimentícias de pescados. Ao sul próximo ao canal de navegação e também aos trilhos da Viação Férrea, instalaram-se indústrias têxteis e a refinaria de petróleo. A maior demanda de empregos e serviços gerados exigiram o aumento da estrutura urbana da cidade e a criação de novos loteamentos (Salvatori,1994).

Neste período, início do século XX, a cidade desenvolveu-se de modo concentrado, limitado pelas características desfavoráveis do sítio que foram sendo vencidas progressivamente com aterramentos e remobilização dos terrenos naturais, que modificaram a morfologia da cidade em diferentes períodos como ficou evidenciado na Fig. 4, que sobrepõe os limites da cidade antiga e nos dias atuais. Até 1950, ocorre um desenvolvimento irregular e espontâneo, com um crescimento intenso, caracterizado por lotes e testadas pequenas, de acordo com os moldes da tradição portuguesa de urbanização. A cidade crescia em direção ao sul, vencendo dunas e conquistando áreas com os aterros realizados pela construção do Porto Novo. Surgem as primeiras preocupações com o planejamento urbano e com a criação de um limite urbano oficial (Biasin, 2003).

No final da década de 50 ocorre a paralisação de algumas atividades fabris, diminuindo o ritmo de desenvolvimento que a cidade vinha assumindo e baixando o nível populacional. Durante este período, o problema da habitação popular era resolvido através da construção de vilas de aluguel, localizadas próximas as indústrias e a Viação Férrea. Os habitantes adquiriram terrenos na periferia e a cidade espalhou-se além dos limites legais. Surgiram as chamadas Cohab e o primeiro plano habitacional do Banco Nacional da Habitação. A partir de 1970, Rio Grande volta a prosperar com a construção do super porto e do distrito industrial, trazendo modificações no seu perfil. A cidade espalhou-se pela margem do canal de navegação até a Barra. Nesta fase Rio Grande começa a desenvolver sua periferia. Foram criados loteamentos de cunho social e popular junto ao super porto e as indústrias, para as novas funções urbanas, vindas da geração de novos empregos e do aumento da imigração. São conjuntos habitacionais importantes como as Profilurbs, Promorar e BNH, caracterizados como moradias econômicas localizadas na periferia, fora dos limites urbanos legais, sempre com proximidade das vias principais coletoras, induzindo a expansão de maneira rarefeita, horizontal e extensa. Esse crescimento urbano retalhou a cidade em varias partes, dificultando e encarecendo os serviços urbanos e de infraestrutura. A presença desta importante parcela populacional de baixo poder aquisitivo, impossibilitada de pagar os benefícios urbanos, reflete os baixos padrões de urbanização dos bairros da cidade, favorecendo o aumento de aterros ilegais ao longo da margem da laguna dos Patos.

Rio Grande vem aumentando sua capacidade e alcance de comercio pelo seu cais ao longo do tempo. É hoje o único terminal marítimo do extremo sul da América, capaz de processar com eficiência demandas decorrentes da produção latino americana. A ocupação espacial em Rio Grande se dá em relação direta com o mar, desenvolvendo um crescimento horizontal estreito e extenso ao longo das margens.

Vários setores econômicos foram importantes para o desenvolvimento da cidade de Rio Grande em diferentes períodos de sua história. Fazendo com que cada período contribuísse de forma diferente com elementos ou contaminantes específicos das atividades desenvolvidas. O ritmo econômico pode ser dividido em quatro períodos principais: período agropastoril (1650-1850); período do comércio atacadista (1850-1920); período de industrialização (1920-1970) e período do Superporto e distrito industrial (Vieira, 1983).

O crescimento exponencial da população nas últimas décadas aliado ao desenvolvimento industrial, tem gerado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos como os metais pesados.

Tendo em vista que a disposição de resíduos, principalmente os de origem urbana e industrial no ambiente, tem se tornado prática comum nos últimos anos é evidente que a frequência e a extensão de contaminações poderão aumentar significativamente, trazendo prejuízos à população local. Estudos anteriores de Mirlean (2000), Cavalcante (2002) e Conceição (2003) mostram o enriquecimento de alguns metais no solo superficial via atmosfera.

#### 4. Embasamento teórico

O monitoramento e a avaliação do impacto das emissões da indústria petrolífera são importantes devido ao efeito negativo sobre o meio ambiente e população (Preuss et al. 2003; Okona-Mensaha et al. 2004; Lewtas 2007; Kodavanti et al. 1998; Dye et al. 1999; Ghio et al. 2002; Chiffolleau et al. 2004; IIASA 2004; Campen et al. 2001).

Considerando a comum proximidade entre áreas residenciais e industriais, os efeitos nocivos dos elementos e compostos, oriundos de emissões atmosféricas, trazem conseqüências sobre a saúde pública e qualidade ambiental. A exposição de organismos a compostos aromáticos presentes no petróleo pode gerar efeitos carcinogênicos e mutagênicos (Preuss et al. 2003; Okona-Mensaha et al. 2004; Lewtas 2007). Ademais, a exposição de organismos as cinzas geradas pela combustão de óleo pode acarretar lesões pulmonares (Kodavanti et al. 1998; Dye et al. 1999; Ghio et al. 2002).

Entre os métodos de monitoramento e controle da dispersão de emissões industriais mais freqüentemente usados destacam-se: i) modelagem numérica; ii) monitoramentos da qualidade do ar e precipitações através de uso de coleta periódica de amostras por meio de vários tipos de coletores (De Santis et al. 2004; Kea et al. 2008; Sadiq & Mian 1994; Soldi et al. 1996).

Quanto à modelagem numérica de dispersão, verifica-se uma lenta, mas contínua melhora na capacidade de previsão meteorológica. Essa melhora é devida não só a compreensão de processos importantes no campo da meteorologia, mas também ao rápido aumento da capacidade computacional. No entanto, a elaboração de modelos e sua validação encontram problemas significativos em áreas urbanas, onde a topografia irregular (devido à diversidade de edificações) modifica significativamente as componentes do movimento das correntes de ar junto ao solo, entorno de 1,5m, na altura da respiração do homem. Modelos aplicados a regiões urbanas possuem um erro na estimativa de duas a três vezes quando comparado às medições com a rede de coletores (Hanna et al. 2003). Também se verifica que os modelos numéricos de dispersão em áreas edificadas, ao nível do solo, podem tanto superestimar as concentrações como subestimar o alcance dos contaminantes (Venkatram et al. 2004).

Da mesma maneira, a necessidade das amostragens pontuais para o diagnóstico e o monitoramento das emissões em geral, requer o emprego de equipamentos com alto custo



de aquisição e operação. Na cidade de Rio Grande atualmente existem apenas três estações de amostragem de material particulado atmosférico (*Hi vol* - FEPAM) para tentar abranger toda a área urbana e industrial. Este quadro determina a inviabilidade do uso de malhas amostrais de grande densidade, e assim torna-se necessário um planejamento estratégico específico.

Uma alternativa para modelagem e monitoramento por meio de coletores, especialmente para detecção de zonas sujeitas a exposição de longo prazo, é o emprego de segmentos do sistema ambiental para análise de marcadores específicos e persistentes. O uso de elementos metálicos como marcadores persistentes permite a identificação de fontes de contaminação atmosférica de amplitude continental (Harada et al. 2005), mas no caso de processos locais, especialmente para a indústria petroquímica, são utilizados mais comumente os marcadores orgânicos (Payet et al. 1999). Os marcadores inorgânicos, no entanto, têm a vantagem de não serem degradáveis, sendo mais persistentes e, conseqüentemente, mais eficientes na avaliação de impactos crônicos.

Os elementos metálicos Níquel e Vanádio são conhecidos por serem integrantes naturais do petróleo, assim seus teores e a abundância relativa são indicativos da qualidade e maturação do petróleo (Barwise 1990). Da mesma maneira são indicadores do impacto ambiental causado por derrames (Chiffolleau et al. 2004; IIASA 2004) e combustão (IIASA 2004; Sadiq & Mian 1994; Soldi et al. 1996; Barbante et al. 2002) de produtos petroquímicos e seus derivados.

Apesar de esse estudo utilizá-los essencialmente como marcadores ambientais, deve-se destacar que Ni e V demonstram efeitos tóxicos e sinérgicos importantes sobre a saúde, ocasionando alterações fisiológicas, tais como braquicardia e hipotermia (Campen et al. 2001).

No entanto, não há no Brasil registro de uso desses marcadores inorgânicos para avaliação do impacto crônico das atividades petroquímicas.

#### *4.1. Solos*

Os solos superficiais podem ser bons indicadores da contaminação de fontes específicas para a atmosfera, devido a precipitação tanto seca como úmida dos contaminantes emitidos. Esse compartimento pode ser especialmente informativo para o

caso das emissões petroquímicas devido as características dos elementos Ni e V, que devido ao estado de oxidação que se encontram quando emitidos na combustão de petróleo, tendem a se concentrar na camada superior dos solos por não serem quimicamente lixiviados (IIASA 2004).

#### *4.2. Biocoletores*

Líquens são tradicionalmente utilizados como bons indicadores da qualidade do ar, seja pela sua simples presença ou ausência, seja pela capacidade de acumular contaminantes (Conti & Cecchetti 2001).

Com relação à indústria petroquímica estudos já apontaram os líquens como organismos capazes de rastrear a contaminação atmosférica gerada por essas atividades, sendo apontada inclusive a razão V/Ni como indicativa e diretamente proporcional a proximidade da fonte de emissão (Garty et al 1997).

#### *4.3. Poeira de interiores*

Estudos de poeira no interior das residências indicam que essa pode ser constituída tanto pelas atividades e degradação de materiais internamente a edificação, como pelo material disponível na atmosfera e até mesmo pelo retrabalhamento do solo local (Rasmussen 2004; Abdul-Wahab & Yaghi 2004; Hogervorst et al 2007). No entanto não foram encontrados estudos da poeira de interiores abordando especificamente o impacto de atividades relacionadas a indústria petroquímica.

## 5. Justificativa

Como a indústria petroquímica no Brasil vem se desenvolvendo especialmente em zonas costeiras devido às facilidades portuárias e a extração do petróleo no mar, e essas áreas são as que apresentam, no mundo, as maiores densidades demográficas, ocorre especialmente no Brasil, uma sobreposição de atividades de natureza residencial e industrial petroquímica. Em contrapartida os instrumentos legais de controle, como as licenças de operação dos empreendimentos petroquímicos, por vezes são pouco restritivos. No caso da refinaria estudada a Licença de Operação (FEPAM 2006) versa somente sobre procedimentos como aplicação de vapor para minimizar as emissões e restrições quanto à frequência e duração das emissões visíveis.

A cidade do Rio Grande (RS) apresenta uma grande densidade populacional nas proximidades de uma empresa de refino de petróleo que possui mais de 70 anos, o que destaca a importância da poluição atmosférica oriunda dessa indústria. Desta forma, o município de Rio Grande apresenta um quadro ambiental muito adequado para um estudo utilizando marcadores persistentes em área urbana. Ademais, o diagnóstico de impactos crônicos pode servir de subsídio para futuras investigações mais detalhadas em termos de sazonalidade e da ocorrência de contaminantes orgânicos se sua proporcionalidade com a emissão de elementos metálicos.

## 6. Objetivos

O presente trabalho tem como foco investigar a possibilidade do uso da distribuição do Ni e V em diversos compartimentos ambientais na zona urbana como marcadores da área de impacto das emissões petroquímicas na atmosfera, em uma região densamente urbanizada.

Especificamente:

- Avaliar a distribuição de Ni e de V em compartimentos ambientais no entorno da Refinaria de petróleo;
- Dimensionar o zoneamento geoquímico - ambiental do impacto das emissões atmosféricas da Refinaria de petróleo;
- Determinar o compartimento ambiental mais informativo em termos de indicação do impacto das emissões.

## 7. Material e método

### *7.1. Tratamento dos dados meteorológicos*

Para comparação dos padrões de distribuição dos elementos com os fenômenos meteorológicos foi utilizada uma série de dados coletados pela Estação Meteorológica nº 83995, de Rio Grande, operada pelo Departamento de Geociências da FURG em convênio com o 8º Distrito de Meteorologia do Instituto Nacional de Meteorologia.

A série de dados utilizada representa três medidas diárias de velocidade e direção dos ventos entre 01/01/1990 e 31/12/2007.

Devido a não disponibilidade de dados atuais em tempo hábil para conclusão do trabalho, os dados químicos dos biocoletores e da poeira de interiores foram comparados com os dados médios dessa série no período correspondente.

### *7.2. Tratamento dos dados populacionais*

Os dados populacionais utilizados nesse trabalho foram retirados das informações fornecidas pelo IBGE em seu *web site*. Esses dados foram então comparados com a situação de urbanização da cidade, observada em imagens de satélite (Google Earth) disponíveis gratuitamente.

Essas imagens (georeferenciadas) foram cruzadas com os dados populacionais em software específico de geoprocessamento (IDRISI).

### *7.3. Amostragem de solo*

Foram coletadas entre os meses de abril e maio de 2008 um total de 108 amostras de solo nos arredores da refinaria alvo do estudo, incluindo áreas urbana e industrial, em um raio até de 1,3 km das fontes de emissão (Fig. 5). Dessas amostras devido a eventualidades durante os procedimentos de estudo e identificação de incoerências (resultados indicando solos recentemente adulterados) apenas 98 foram aproveitadas no estudo.

Para a coleta das amostras foram selecionados locais não alterados por aterros recentes, trânsito de pessoas, animais, veículos e demais atividades que pudessem interferir na qualidade da amostra. A identificação desses locais preferenciais foi feita com

identificação visual, como observação da arquitetura, comparação entre fotos de satélite de diferentes datas (Google Earth) e identificação de locais sabidamente não edificáveis. Também foi utilizado no julgamento dos terrenos a serem amostrados o contato com os moradores, que forneceram informações sobre a época de construção e reformas dos imóveis.

Foram coletados os primeiros centímetros da camada superficial do solo (0 – 5 cm) com o auxílio de uma pá de plástico. Essa camada foi escolhida, pois os marcadores investigados têm baixa tendência de serem lixiviados, acumulando-se na camada superficial dos solos (IIASA 2004).

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas ao laboratório onde foram secas em estufas à temperatura de 80°C. Após a secagem, as amostras foram desagregadas e peneiradas manualmente em malha de nylon de 63 µm.

Tendo em vista que os solos da região são essencialmente quartzo-arenosos procedeu-se a peneiragem com o objetivo de remover o material inerte, que tende a diminuir a concentração dos contaminantes e assim dificultar a interpretação ambiental. Ademais, as partículas mais finas são as que carregam a maior parte dos contaminantes, assim como possuem maior capacidade de serem ressuspensas, podendo ser vetores de contaminação através da respiração humana.

As amostras de solo (fração < 63 µm) foram submetidas à digestão química, com sucessivos ataques a quente de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HCl conforme o método EPA 3050b.

O Ni, Cu, Pb e Zn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica por chama ar-acetileno, utilizando-se um aparelho GBC 932AA, enquanto que o V e Cd foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica através de atomização electrotérmica (GF3000).

A leitura dos demais elementos além de Ni e V foram realizadas com o intuito de verificar se os elementos alvo possuíam realmente a capacidade de traçar a fonte petroquímica de maneira destacada dos demais, aproveitando que essa avaliação poderia ser realizada sem a necessidade de uma digestão química diferenciada.



**Fig. 5** – Área de estudo com distribuição das amostras de solo coletadas plotadas sobre foto de satélite (Google Earth).

#### *7.4. Amostragem de biocoletores*

Como organismos a serem empregados como biocoletores foram adotados líquens. Esses organismos foram removidos juntamente com seu substrato (Fig. 6) de um local distante cerca de 16 km da indústria estudada, em local ermo (bairro Bolacha), livre de outras possíveis fontes significativas dos elementos alvo (Ni e V).

Para o trabalho foram escolhidos organismos que estivessem em substrato que fosse facilmente removido e transportado (telhas) para evitar danos aos organismos. Danos devido ao transplante poderiam causar alterações fisiológicas e uma resposta dos organismos possivelmente interferente nos dados, com possibilidade de superestimar os impactos (Zambrano & Nash III, 2000). A espécie porém não foi identificada por falta de recursos para tal.



**Fig. 6** – Organismos utilizados como biocolatores em substrato original.

A distribuição dos biocolatores em campo buscou abranger áreas de diferente grau de impacto por parte da refinaria determinadas a partir das análises de solo (a serem discutidas mais adiante e também descritas em Garcia et al. 2009). O posicionamento resultante (Fig. 7) é função dessa opção, da disponibilidade e aceitação dos residentes na área e do aproveitamento dos biocolatores no momento de sua retirada, pois apenas 23 dos 30 biocolatores apresentavam-se plenamente utilizáveis após o período de exposição.

O material dos biocolatores foi sub-amostrado anteriormente a exposição (12/2008) e após um período de aproximadamente 100 dias (04/2009).

O material coletado em cada substrato foi digerido por ataque ácido à quente com  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  e  $H_2O_2$ . Posteriormente foi filtrado para remoção de partículas não orgânicas (eventualmente presentes devido a raspagem do substrato durante a coleta), cuja massa fora removida do peso inicial para cálculo das concentrações.

A leitura dos elementos Ni e V foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica através de atomização eletrotérmica (GF3000).





**Fig. 7** – Locais de amostragem com biocoletores (círculos vermelhos) determinados em função das anomalias (limite de  $1,5 \text{ BG}_{\text{urb}}$  descrito em Garcia et al. 2009) de Ni (verde) e V (amarelo) plotados sobre foto de satélite (Google Earth). O triângulo azul indica a localização da principal fonte de emissão.

### *7.5. Amostragem de poeira de interiores*

A distribuição dos pontos amostrais em campo buscou abranger áreas de diferente grau de impacto por parte da refinaria determinadas a partir das análises de solo (a serem discutidas mais adiante e também descritas em Garcia et al. 2009). Buscou-se também que a amostragem de poeira fosse coincidente espacialmente com os pontos de amostragem dos

biocoletores para uma eventual comparação. O posicionamento resultante (Fig. 8 e Fig. 9) é função dessa opção, da disponibilidade e aceitação dos residentes na área em cada evento de amostragem (12/2008 e 04/2009) e da ocorrência do material a ser coletado em quantidade suficiente para análise.



**Fig. 8** – Locais de amostragem de poeira de interiores em 12/2008 (losango vermelho) em relação as anomalias (limite de  $1,5 \text{ BG}_{\text{urb}}$  descrito em Garcia et al. 2009) de Ni (verde) e V (amarelo) plotados sobre foto de satélite (Google Earth). O triangulo azul indica a localização da principal fonte de emissão.

A coleta das amostras foi realizada (onde a poeira encontrava-se acumulada) com o auxílio de um pincel e uma pequena colher plástica plana, recolhendo o material em frascos de vidro. Dado a característica tanto orgânica como litogênica da poeira, as amostras foram submetidas à digestão química similar aos solos, com sucessivos ataques a quente de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HCl}$  conforme o método EPA 3050b. A leitura dos elementos Ni e V foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica através de atomização electrotérmica (GF3000).



**Fig. 9** – Locais de amostragem de poeira de interiores em 04/2009 (cruz vermelha) em relação as anomalias (limite de  $1,5 \text{ BG}_{\text{urb}}$  descrito em Garcia et al. 2009) de Ni (verde) e V (amarelo) plotados sobre foto de satélite (Google Earth). O triângulo azul indica a localização da principal fonte de emissão.

### *7.6. Tratamento estatístico e cartográfico*

O tratamento estatístico dos dados geoquímicos foi realizado com o auxílio do software Statistica 8.0, enquanto que o tratamento cartográfico e de geoprocessamento dos dados (geoquímicos e populacionais) foi realizado com o auxílio dos softwares Surfer 8 e IDRISI Andes.

O tratamento de interpolação dos dados químicos foi realizado com o método interpoladas com o método Kriging (método de interpolação geoestatístico) padrão do software Surfer 8, estabelecendo uma malha regular com espaçamento de 1m, visando o geoprocessamento e visualização dos dados.

### *7.7. Estabelecimento de valores de background no solo*

Dentre as diversas técnicas para a determinação de valores de background e níveis de referência (Reimanna et al., 2005), utilizou-se o valor de concentração correspondente ao primeiro pico modal da distribuição como background urbano ( $BG_{urb}$ ) dos elementos metálicos dos solos.

O background urbano não tem o objetivo de estabelecer os níveis naturais dos elementos metálicos estudados na região. Esse valor corresponde ao nível de impactação pelos elementos estudados resultante das diversas fontes urbanas. Desta forma o impacto por metais da indústria de refino de petróleo ficara sobreposto ao  $BG_{urb}$ , podendo assim ser identificado. Esta abordagem vem de encontro com a definição de solos urbanos citada anteriormente (Craul, 1992; Stroganova & Agarkova, 1993; Jim, 1998; Craul, 1999; Usda, 2000a; Ge et al., 2000; De Kimpe & Morel, 2000; Madrid et al., 2002; Manta et al., 2002; Lu et al., 2003), e nesse conceito se justifica aplicável.

Os coeficientes de enriquecimento ( $K_{urb}$ ) foram determinados a partir da razão do teor da amostra pelo valor do  $BG_{urb}$ .

## 8. Resultados e discussão

### *8.1. Meteorologia*

Para os dados de vento foram calculadas as médias de velocidade e frequência relativa de ocorrência em cada direção, e como tanto as médias como o desvio padrão das velocidades apresentavam valores muito próximos, considerou-se como principal responsável pelo transporte eólico a frequência de ocorrência do vento em cada direção.

Com isso foram elaborados gráficos demonstrativos da direção do transporte eólico (Fig. 10), com vetores partindo da origem na direção do transporte gerado por cada vento (vento Nordeste gera transporte para Sudoeste, por exemplo), e seus comprimentos relativos representando a frequência de ocorrência.

Os dados de forma numérica também podem ser visualizados na Tab. 1, com os valores de velocidade média (e desvio padrão) e frequência relativa de ocorrência.

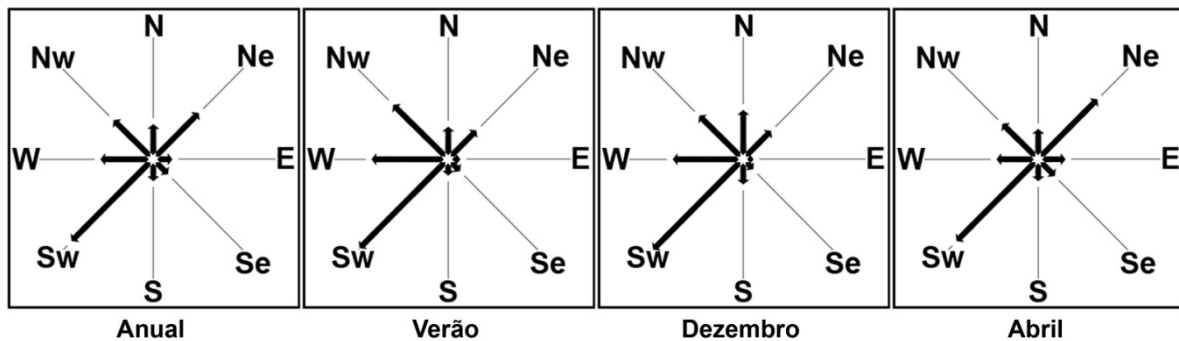
Os períodos avaliados foram:

- Anual: correspondendo a todos os dados da série com vistas a comparação com os dados de solo;
- Verão: com dados somente dos meses de Janeiro, Fevereiro e Março, com vista a comparação com os biocoletores expostos;
- Dezembro: com dados somente dos meses de Dezembro da série de dados com vista a comparar com os dados de poeira de interiores;
- Abril: com dados somente dos meses de Abril da série de dados com vista a comparar com os dados de poeira de interiores;

A abordagem para a poeira de interiores foi de integrar apenas o mês de coleta pois a representatividade desse compartimento é a mais momentânea, tendo em vista que as residências amostradas provavelmente são limpas com certa frequência.

**Tab. 1** – Estatísticas da série de dados meteorológicos em cada período avaliado. Média e desvio padrão das velocidades em m/s e freqüência relativa de ocorrência em %.

	<b>N</b> me (DP) freq	<b>Ne</b> me (DP) freq	<b>E</b> me (DP) freq	<b>Se</b> me (DP) freq	<b>S</b> me (DP) freq	<b>Sw</b> me (DP) freq	<b>W</b> me (DP) freq	<b>Nw</b> me (DP) freq
<b>Anual</b>	2,30 (1,71) <b>6</b>	3,58 (2,46) <b>30</b>	3,18 (2,32) <b>14</b>	2,83 (2,02) <b>15</b>	3,65 (2,67) <b>9</b>	3,81 (3,00) <b>17</b>	3,09 (2,82) <b>5</b>	2,35 (1,95) <b>5</b>
<b>Verão</b>	2,44 (1,62) <b>4</b>	3,67 (2,25) <b>31</b>	3,46 (2,34) <b>19</b>	2,92 (2,04) <b>19</b>	3,90 (2,84) <b>8</b>	3,54 (2,63) <b>10</b>	3,03 (2,91) <b>3</b>	2,29 (1,54) <b>5</b>
<b>Dez</b>	2,69 (2,23) <b>6</b>	3,88 (2,21) <b>32</b>	2,98 (2,03) <b>18</b>	2,78 (1,89) <b>15</b>	3,66 (2,41) <b>12</b>	4,37 (3,65) <b>10</b>	3,36 (3,16) <b>3</b>	2,56 (1,69) <b>4</b>
<b>Abr</b>	2,02 (1,50) <b>6</b>	3,05 (1,93) <b>29</b>	2,65 (2,02) <b>10</b>	2,21 (1,51) <b>13</b>	3,05 (2,73) <b>8</b>	3,81 (3,15) <b>21</b>	3,39 (3,33) <b>7</b>	2,09 (1,89) <b>6</b>



**Fig. 10** – Vetores representativos da média do transporte eólico em cada período avaliado. Quando necessário essas caixas serão reprisadas nos mapas de distribuição das concentrações.

## 8.2. Taxas populacionais

Segundo IBGE, a estimativa populacional mais atual retrata a situação dos municípios em 01/04/2007, e para Rio Grande a população apresenta-se com um contingente de 194.351 habitantes. Também segundo IBGE a taxa de urbanização do município é de 95%, o que significa um contingente de 184.633 habitantes residindo em zona urbana.

A partir de imagens de satélite disponíveis na internet (Google Earth) foi calculada a área de zona urbana do município. As imagens adquiridas foram georeferenciadas (software IDRISI), e apresentavam uma margem de erro entre os pontos controle inferior a 5m. Nessas imagens foram delimitadas manualmente as zonas urbanas residenciais, e posteriormente calculada a área total de zona urbana do município (também no software IDRISI),

identificada como 28,82 km<sup>2</sup>, que corresponde a uma densidade média de 6.406 habitantes/km<sup>2</sup>.

As imagens de satélite tomadas foram as mais próximas possíveis a data de referencia dos dados populacionais.

A data de referência está defasada em 2,5 anos da data de redação do presente trabalho, e nesse período o município vem recebendo um aporte significativo de contingente humano para as novas atividades industriais, ocorrendo também um aumento de sua área urbana. Apesar disso, o local estudado encontra-se densamente povoado e sem espaço físico para ampliação horizontal da ocupação, e como ainda hoje não se verifica a presença de edificações verticalizadas, a população no local de estudo não deve ter sofrido variação significativa desde a data de referencia dos dados demográficos.

### *8.3. Características químicas do solo*

A análise dos 6 metais nos pontos amostrados apresentaram concentrações com distribuições distintas. As médias, desvio padrão e alcance (máximos e mínimos) dos teores encontrados no estudo para cada metal estão descritos na Tab. 2.

A análise de Cluster testada com a similaridade conforme a correlação de Pearson (Tab. 3), demonstrou uma relação direta (Fig. 11) muito acima do nível de significância ( $r = 0,29$ ) entre os elementos Ni e V ( $r = 0,88$ ;  $p < 0,01$ ,  $n=98$ ), e uma relação não sinificante desses elementos com os demais metais. A alta correlação ente Ni e V na área evidencia uma fonte comum para os dois metais na região.

Os outros metais como o Pb e Zn, que não apresentaram correlação significativa com o cluster do Ni e V, também demonstraram correlação significativa e positiva entre si ( $r = 0,71$ ;  $p < 0,01$ ;  $n=98$ ). A correlação positiva entre Pb e Zn em solos contaminados e em precipitações sólidas urbanas é bem conhecida, sendo o resultado da paragênese destes elementos em áreas urbanas (Saet 1990).

Os elementos Zn e Cd também apresentaram valor de  $r$  que indicam uma correlação sinificante entre a distribuição de ambos ( $r = 0,34$ ;  $p < 0,01$ ,  $n=98$ ), porem esse valor encontra-se muito próximo do nível de significância ( $r = 0,29$ ), indicando que não se trata de uma forte correlação.

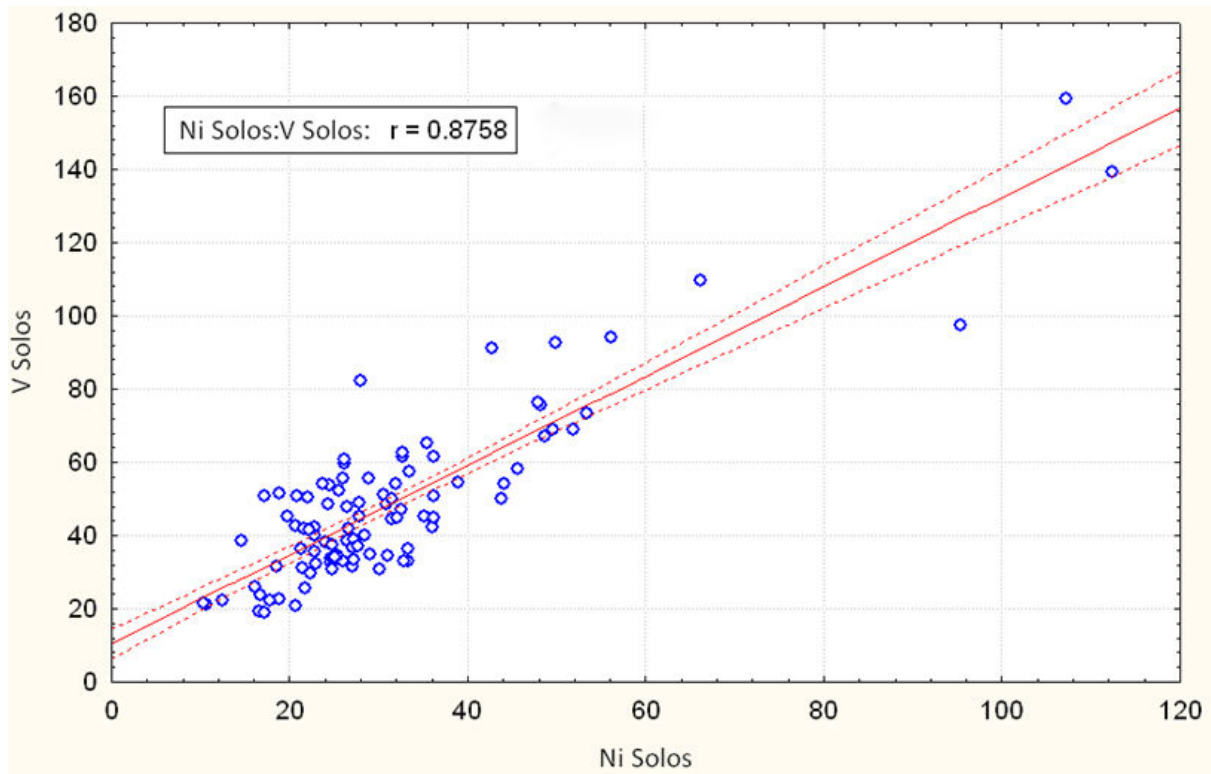
**Tab. 2** – Média, desvio padrão, máximos e mínimos dos teores metálicos identificados, valores de BG<sub>urb</sub> calculados, BG natural para a região identificado por Vanz (2000) e BG para solos podzolicos relatados por Beus et al (1976) (todos em mg/kg).

	<b>Média (DP)</b>	<b>Alcance</b>	<b>BG<sub>urb</sub></b>	<b>BG Vanz</b>	<b>BG Beus et al</b>
<b>Ni</b>	31,25 (16,74)	10,33-112,38	25	7,4	30
<b>V</b>	48,45 (23,30)	19,10-159,40	40	35	63
<b>Zn</b>	514,15 (242,01)	102,20-1614,42	400	21,9	41
<b>Cu</b>	124,71 (118,32)	24,94-826,75	100	5,8	15
<b>Pb</b>	234,97 (185,02)	38,11- 918,90	120	2,7	11
<b>Cd</b>	0,96 (0,76)	0,16-0,52	0,45	xx	0,50

**Tab. 3** – Matriz de similaridade conforme correlação de Pearson ( $p < 0,01$ ) para os teores metálicos nas amostras de solo, com os valores significantes em negrito.

	<b>Ni</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>
<b>Ni</b>	X	<b>0.876</b>	0.125	0.098	0.000	-0.007
<b>V</b>	<b>0.876</b>	X	0.006	0.090	-0.058	-0.006
<b>Zn</b>	0.125	0.006	X	0.202	<b>0.705</b>	<b>0.338</b>
<b>Cu</b>	0.098	0.090	0.202	X	0.221	0.209
<b>Pb</b>	0.000	-0.058	<b>0.705</b>	0.221	X	0.163
<b>Cd</b>	-0.007	-0.006	<b>0.338</b>	0.209	0.163	X





**Fig. 11** – Relação linear direta entre os teores de Ni e V (mg/kg) nas 98 amostras de solo.

### 8.3.1. Valores de Background

Para a determinação do  $BG_{urb}$  foi utilizada a distribuição das ocorrências dos teores conforme classes de teor (de acordo com a suas distribuições em diferentes classes). Definiu-se como o valor de  $BG_{urb}$  o primeiro pico de ocorrências, estabelecendo-se os valores de 0,45, 25, 40, 100, 120, e 400 mg/kg para o Cd, Ni, V, Cu, Pb e Zn respectivamente (Tab. 4). Segundo Beus et al. (1976) o background mundial para os elementos Cd, Ni, V, Cu, Pb e Zn, em solos arenosos do tipo podsol (Tab. 2) são respectivamente 0,50; 30; 63; 15; 11 e 41 mg/kg.

A comparação dos valores de Background urbano estimado com os demais valores de Background da Bibliografia indica que os solos urbanos na área estudada não estão, em geral, contaminados por Ni, V, e Cd. Mas a contaminação por Zn, Cu e Pb é considerada significativa e abrange a totalidade da região urbana estudada.

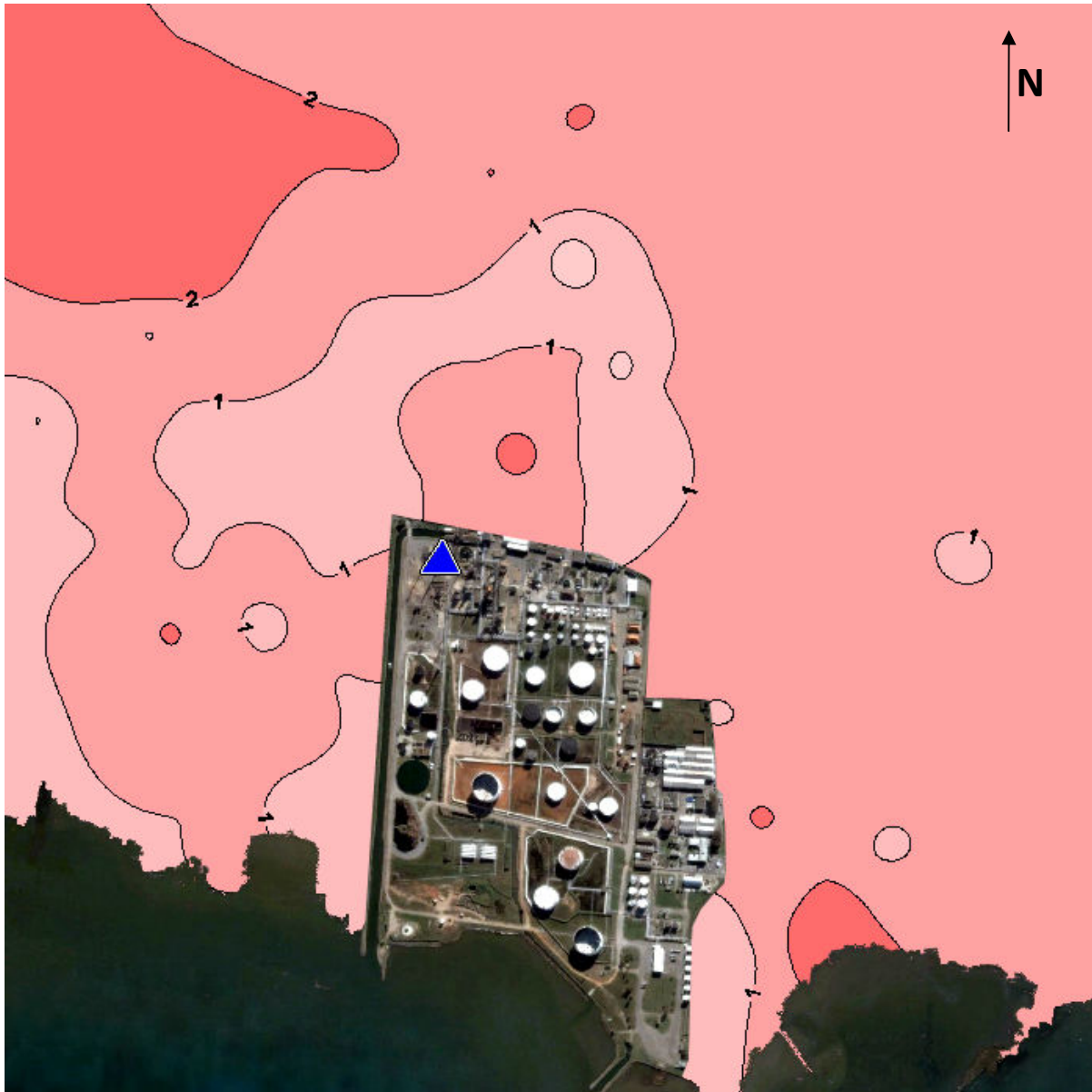
**Tab. 4** – Ocorrências por classes de teor para cada elemento, com o primeiro pico modal destacado, e estabelecimento do valor de  $BG_{urb}$ .

Elemento	Classes de teor e respectivas ocorrências																	BG <sub>urb</sub>
Ni	mg/kg	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	>80	<b>25</b> mg/kg
	ocor.	0	3	6	16	28	15	13	1	4	6	2	0	1	0	0	3	
V	mg/kg	10	20	30	<b>40</b>	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	>160	<b>40</b> mg/kg
	ocor.	0	9	20	23	22	9	5	3	3	1	1	0	0	1	0	1	
Zn	mg/kg	100	200	300	<b>400</b>	500	600	700	800	900	1.000	1.100	1.200	1.300	1.400	1.500	>1.600	<b>400</b> mg/kg
	ocor.	3	6	14	22	16	12	13	4	5	1	0	0	0	1	0	1	
Cu	mg/kg	20	40	60	80	<b>100</b>	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	>320	<b>100</b> mg/kg
	ocor.	2	9	12	20	27	2	11	0	3	1	1	2	1	0	0	7	
Pb	mg/kg	30	60	90	<b>120</b>	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	>480	<b>120</b> mg/kg
	ocor.	1	7	12	14	12	12	5	5	6	3	5	1	1	1	0	13	
Cd	mg/kg	0,15	0,30	<b>0,45</b>	0,60	0,75	0,90	1,05	1,20	1,35	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10	2,25	>2,40	<b>0,45</b> mg/kg
	ocor.	4	11	21	17	5	7	3	1	8	3	9	2	1	1	0	5	

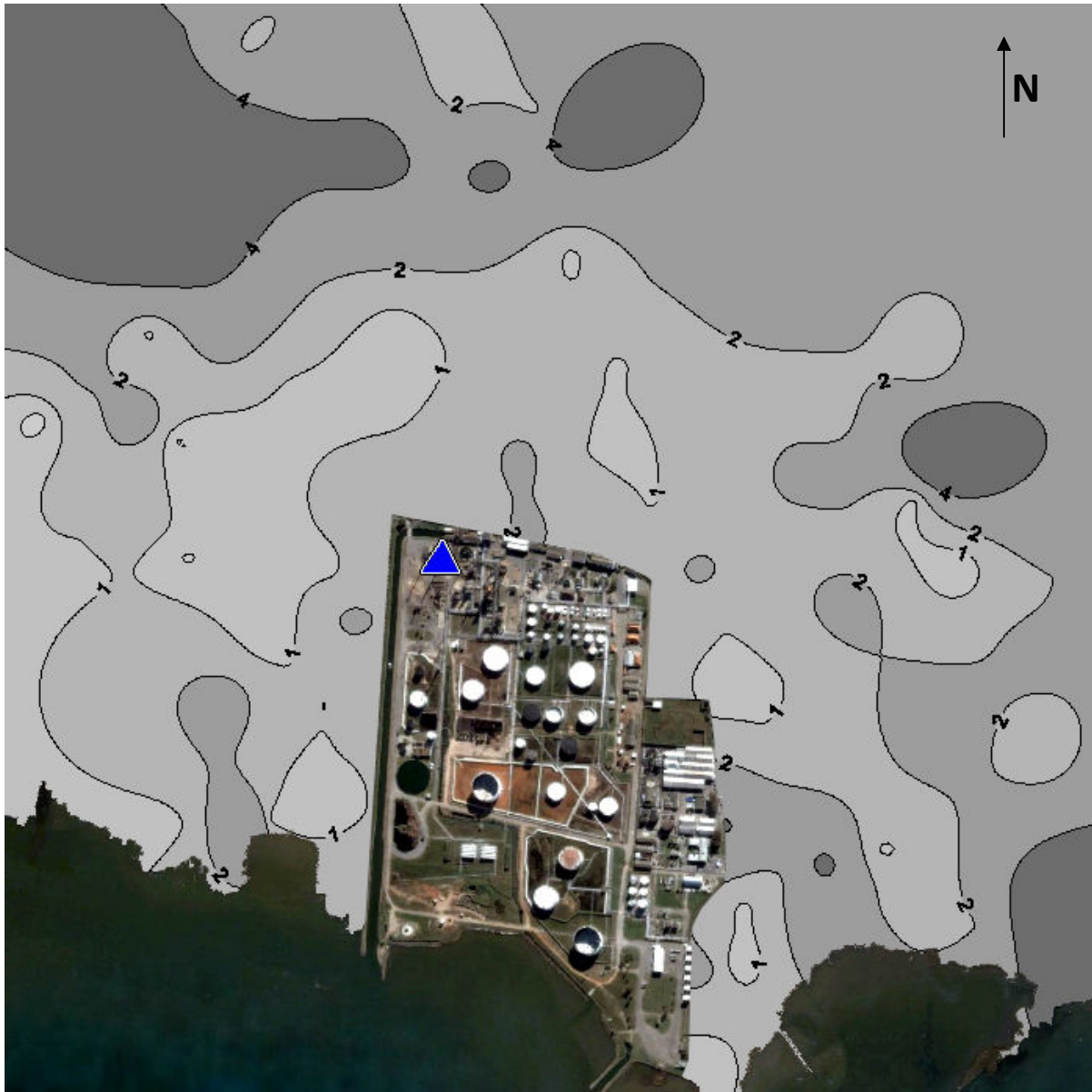
Na Tab. 2 estão também incluídos os valores do background dos metais pesados para a região, calculados a partir de solos arenosos não contaminados (Vanz 2000). Verifica-se que os valores encontrados nesse trabalho são muito superiores, indicando que impacto da urbanização é significativo para todos os elementos.

### 8.3.2. Comportamento do enriquecimento ( $K_{urb}$ )

As figuras dessa seção apresentam a distribuição dos elementos estudados na camada superficial de solo. O Zn (Fig. 12) apresentou uma distribuição dos valores de  $K_{urb}$  bastante aleatória, com uma leve anomalia a noroeste da área estudada, que se aproxima da zona central da cidade. O Pb (Fig. 13) apresentou valores de  $K_{urb}$  elevados em vários trechos da área estudada, porém mais significativamente ao norte, nas proximidades do centro histórico da cidade. Nessa região encontra-se instalado um pólo pesqueiro, e se trata da área urbana mais antiga do município, com numerosas edificações do século XIX e meados do século XX. Tanto a manipulação de equipamentos de pesca, como a degradação da pintura dessas edificações já foram descritas como possível fonte desse elemento para o material particulado atmosférico na região (Vanz et al. 2005).



**Fig. 12** – Variação espacial do enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de Zn nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento.

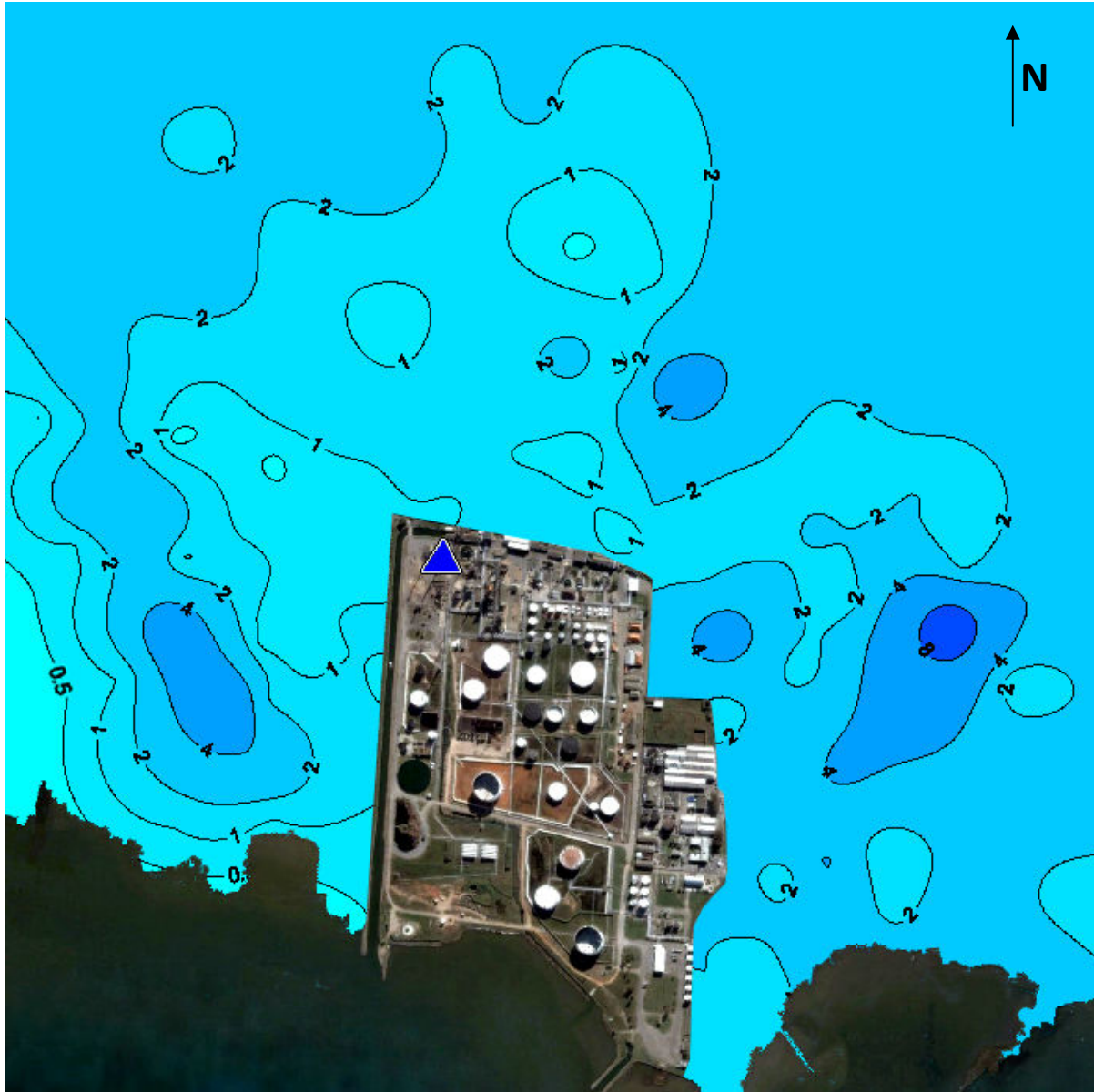


**Fig. 13** – Variação espacial do enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de Pb nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento.

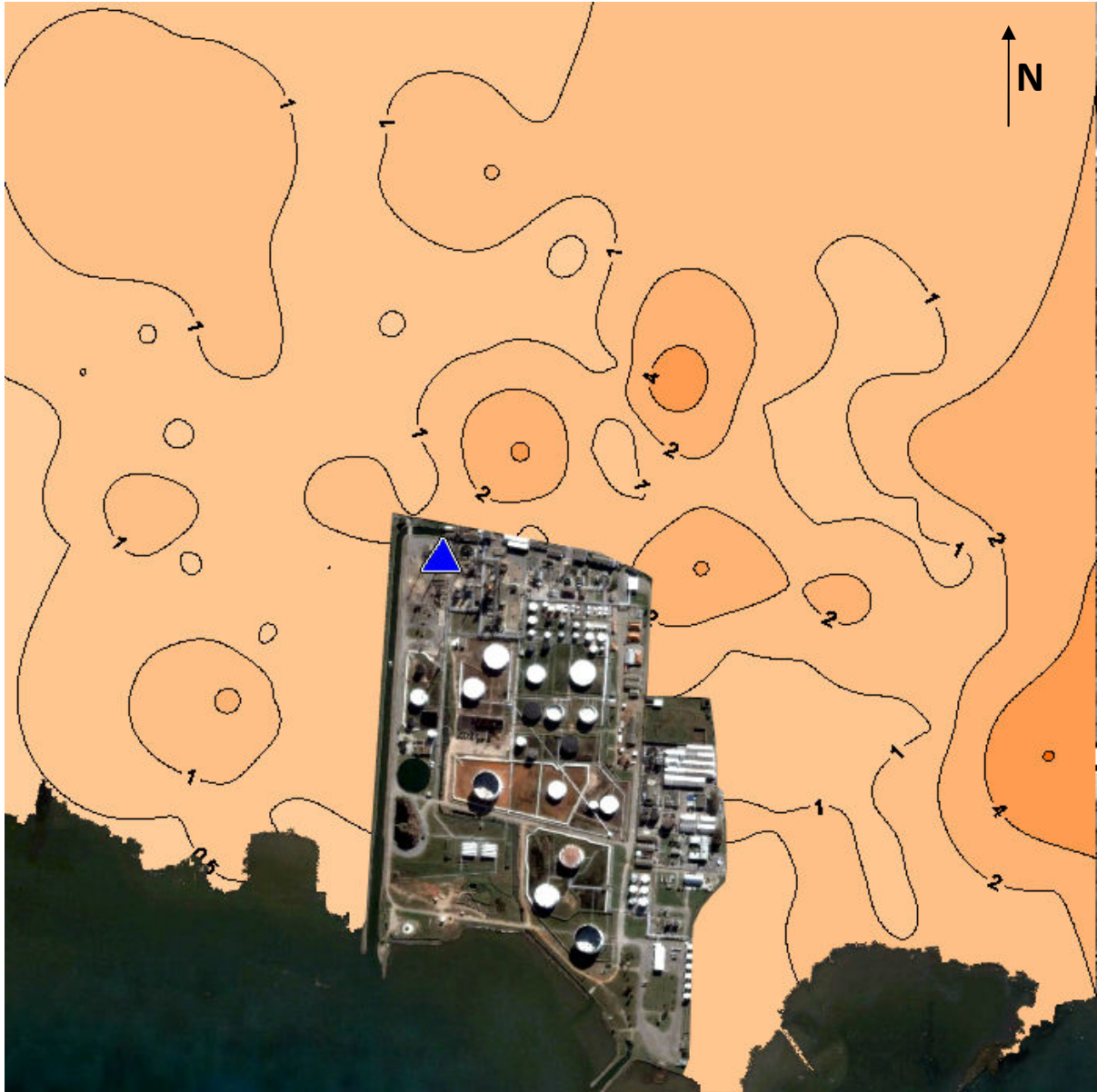
O Cd apresentou diversas anomalias na área de estudo, com valores de  $K_{urb}$  bastante oscilantes em termos espaciais. No entanto, as anomalias mais significativas encontram-se a leste do domínio investigado (Fig. 14), abrangendo as adjacências da zona portuária industrial, onde operava uma indústria de fertilizantes. Admite-se que essa antiga instalação seja responsável pelo enriquecimento de Cd no local. As indústrias de fertilizantes são reconhecidas por emitirem Cd para a região estuarina (Baisch et al. 1988). O Cu apresentou enriquecimento significativo apenas a leste da área estudada (Fig. 15), relacionado muito provavelmente com as atividades portuárias.

As distribuições espaciais dos  $K_{urb}$  dos metais Ni e V são similares entre si e são muito diferentes dos demais elementos. Estes metais apresentaram os valores mais elevados exclusivamente próximos às fontes de emissão da refinaria de petróleo. As anomalias de ambos os metais estenderam-se desse sítio em direção sudoeste de forma extensa e de menor gradiente, já em direção ao norte apresenta extensão mais reduzida e de gradiente mais intenso. Observa-se que as anomalias de Ni e V (Fig. 16 e Fig. 17 respectivamente), além de restritas às proximidades das fontes de emissão da refinaria, concordam com o padrão de ventos da região. Verifica-se que as velocidades médias dos ventos de qualquer direção são muito semelhantes, portanto a frequência da direção dos ventos tem um papel fundamental no transporte atmosférico (Fig. 16 e Fig. 17). Nesse aspecto se destacam os ventos oriundos de nordeste, seguidos pelos de sudoeste, sudeste e oeste. Esse quadro ambiental é uma confirmação de que a anomalia desses metais é um resultado da dispersão aérea das emissões oriundas da atividade de refino de petróleo. O limiar de  $K_{urb} = 1,5$  para ambos os elementos aparenta delimitar a abrangência do impacto.

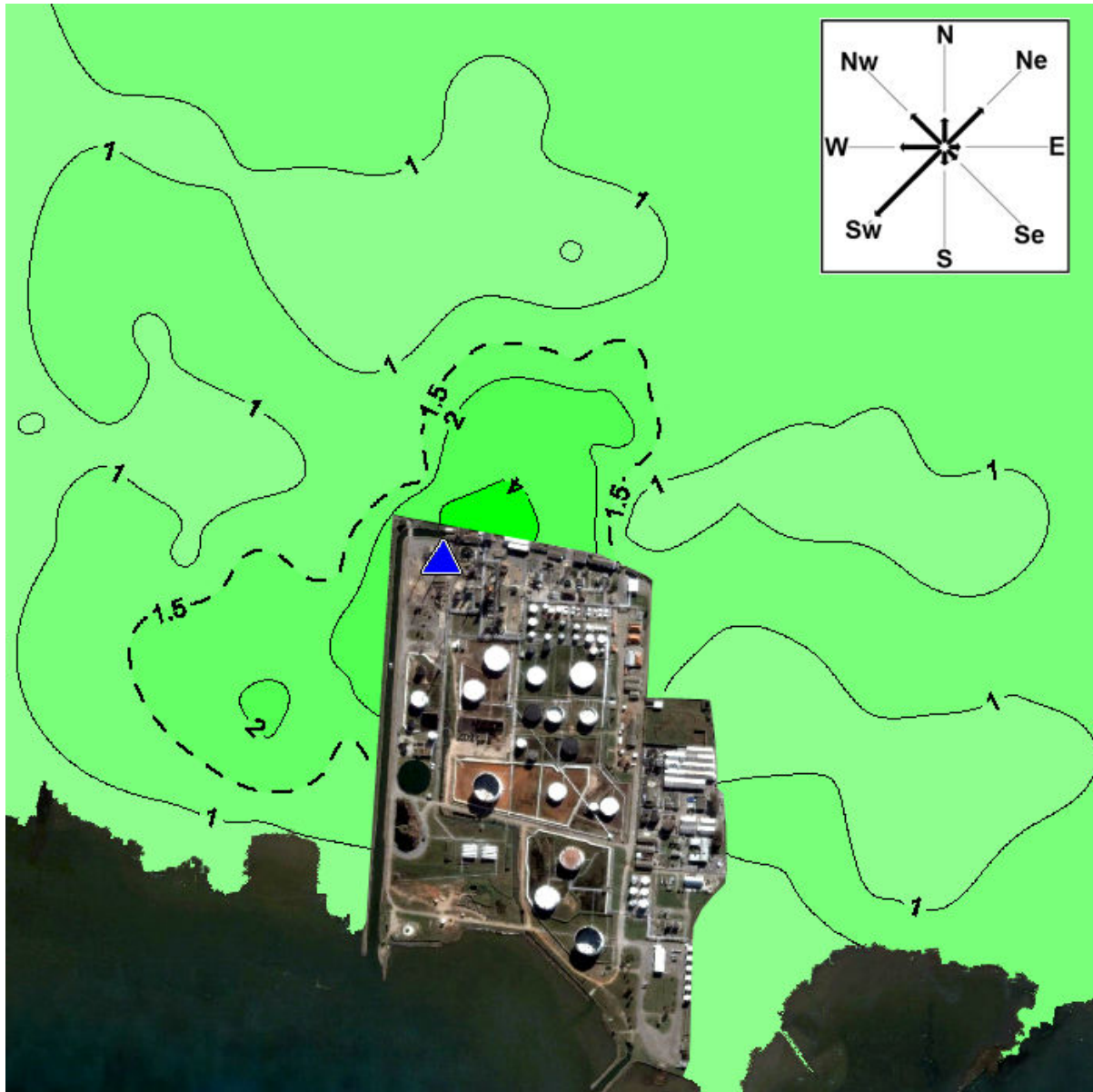
Sendo assim, a população residente no interior da área ocupada pela anomalia tende a ser a mais susceptível ao provável impacto negativo da emissão da refinaria. Em um cálculo aproximativo, as anomalias de Ni e V (limite de  $K_{urb} = 1,5$ ) sobrepostas ocupam cerca de 1% da área urbana residencial do município de Rio Grande ( $\approx 0,30 \text{ km}^2$ ), levando a uma estimativa de 1950 habitantes permanentemente impactados pelas emissões. Apesar do cálculo populacional aproximativo, considera-se essa área como uma zona crítica em relação a qualidade ambiental, justificando a implementação de futuros estudos específicos e pontuais sobre a qualidade do ar.



**Fig. 14** – Variação espacial do enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de Cd nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento.

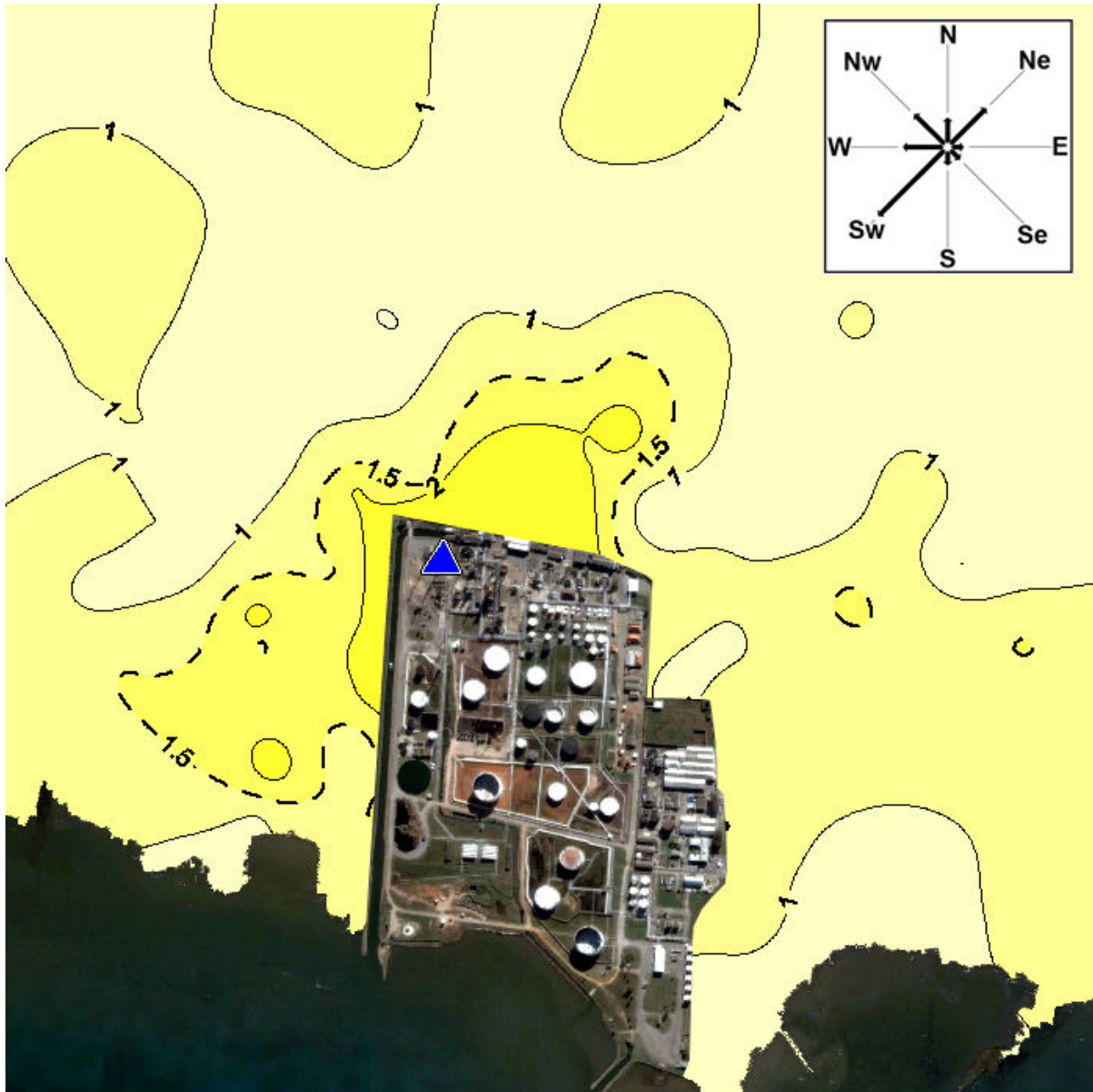


**Fig. 15** – Variação espacial do enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de Cu nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento.



**Fig. 16** – Variação espacial do enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de Ni nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. A linha tracejada corresponde ao limites onde  $K_{urb} = 1,5$ . O triângulo azul indica a localização das principais fontes de emissão, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico.





**Fig. 17** – Variação espacial do enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de V nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. A linha tracejada corresponde ao limites onde  $K_{urb} = 1,5$ . O triangulo azul indica a localização das principais fontes de emissão, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico.

## *8.4. Ni e V em biocoletores*

### 8.4.1. Distribuição dos teores

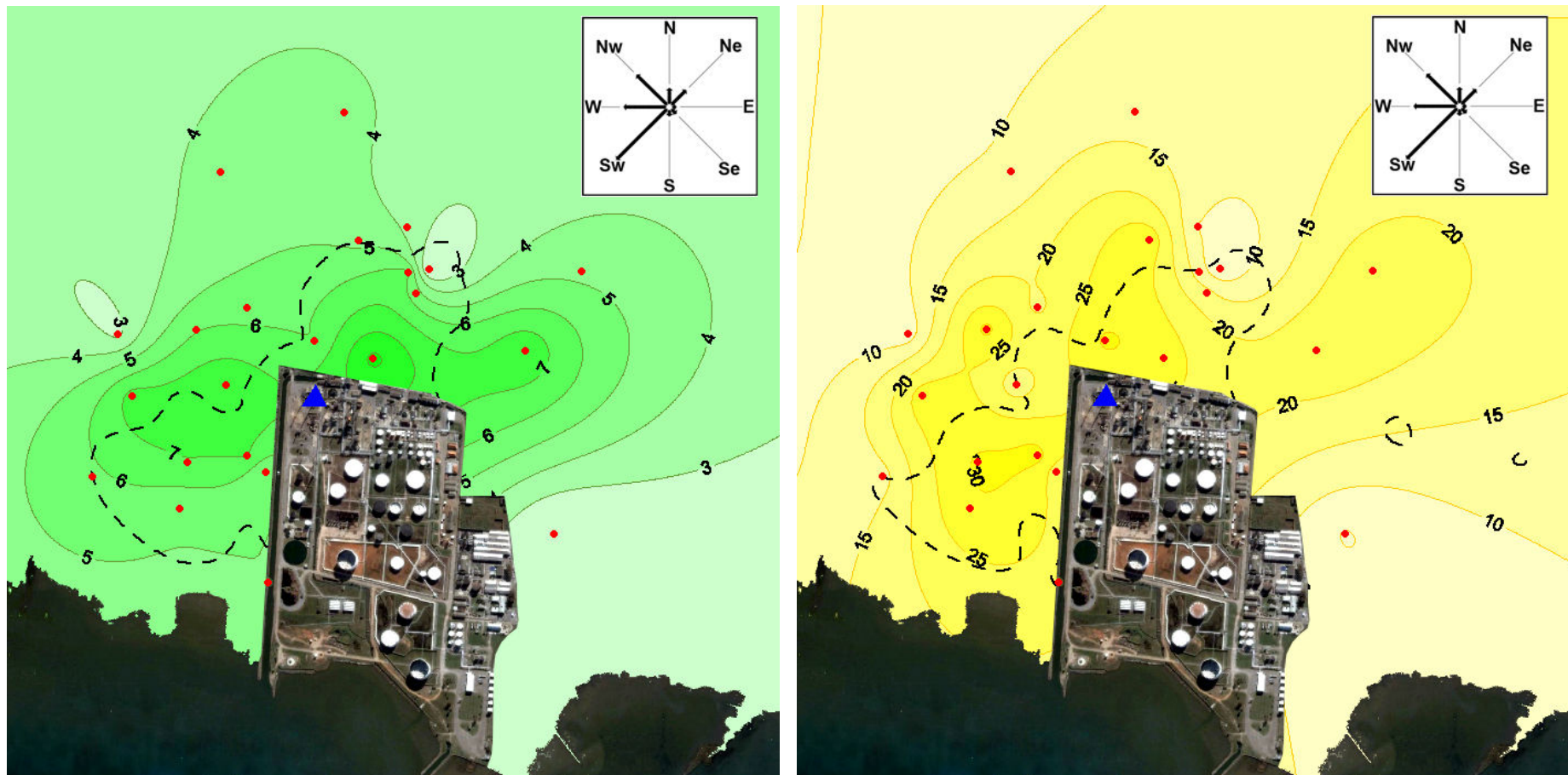
Os valores de concentração de ambos os elementos foi bastante variável entre as amostras analisadas.

O Ni apresentou concentrações nos biocoletores variando de 1,50 mg/kg a 9,29 mg/kg. A média para esse elemento foi de 5,41 mg/kg ( $\pm 1,90$  mg/kg) nas 23 amostras analisadas. Já o V apresentou uma média de 20,05 mg/kg ( $\pm 8,99$  mg/kg), com uma maior diferença entre as concentrações limite, variando de 4,61 mg/kg a até 31,85 mg/kg nos biocoletores.

Com relação à distribuição espacial (Fig. 18), ambos os elementos quando analisados nos biocoletores aparentam concordar com os dados de solo, com concentrações elevadas mais próximas as fontes de emissão da refinaria. As mais altas concentrações também concordam com a distribuição no solo em termos de alcance, tendendo a se restringir a área da anomalia nos solos.

Quanto ao padrão de ventos, o período de exposição historicamente apresenta uma predominância de ventos de Nordeste (31% das ocorrências), seguidos por ventos de Leste e Sudoeste (ambos com 19% das ocorrências). Esse padrão de ventos gera um transporte eólico da pluma de emissão em direção a Sudoeste, Oeste e Noroeste respectivamente. Os demais ventos são pouco significativos, visto que as três direções citadas somam 69% das ocorrências.

Verifica-se desse modo que o elemento Ni concorda pouco com o padrão de ventos, pois sua distribuição ocorre com as concentrações mais elevadas em um eixo leste oeste com a fonte de emissões aproximadamente em seu centro. No entanto as concentrações variam muito pouco, e desse modo, associado ao numero reduzido de pontos de amostragem, a real distribuição pode estar sendo mascarada.



**Fig. 18** – Variação espacial das concentrações (mg/kg) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BG<sub>urb</sub> nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.

De modo oposto, o elemento V apresenta uma grande abrangência e variedade de concentrações nas amostras, e essa variação tende a suprimir a restrição imposta pelo número de estações. Nas concentrações desse elemento fica bastante marcada a influência do transporte eólico, pois as concentrações mais elevadas estendem-se justamente em direção a Sudoeste, Oeste e Noroeste da fonte de emissão da refinaria.

Ocorre porém que o vanádio apresenta concentrações ligeiramente elevadas distribuídas a leste das fontes de emissão, concordando em parte com o Ni. A ocorrência das concentrações elevadas nessa região talvez seja explicada pela possibilidade de no período de exposição tenha ocorrido uma frequência de ocorrência do transporte eólico distinta da média histórica, no entanto isso só poderá ser verificado de posse dos dados meteorológicos desse período específico.

Um aspecto citado em outros trabalhos utilizando líquens como indicadores do impacto de atividades envolvendo combustão de óleo (Garty et al 1997) é a razão V/Ni. Esse autor indica que a razão elevada entre as concentrações seria um indicativo do impacto nos organismos oriundo da contaminação atmosférica.

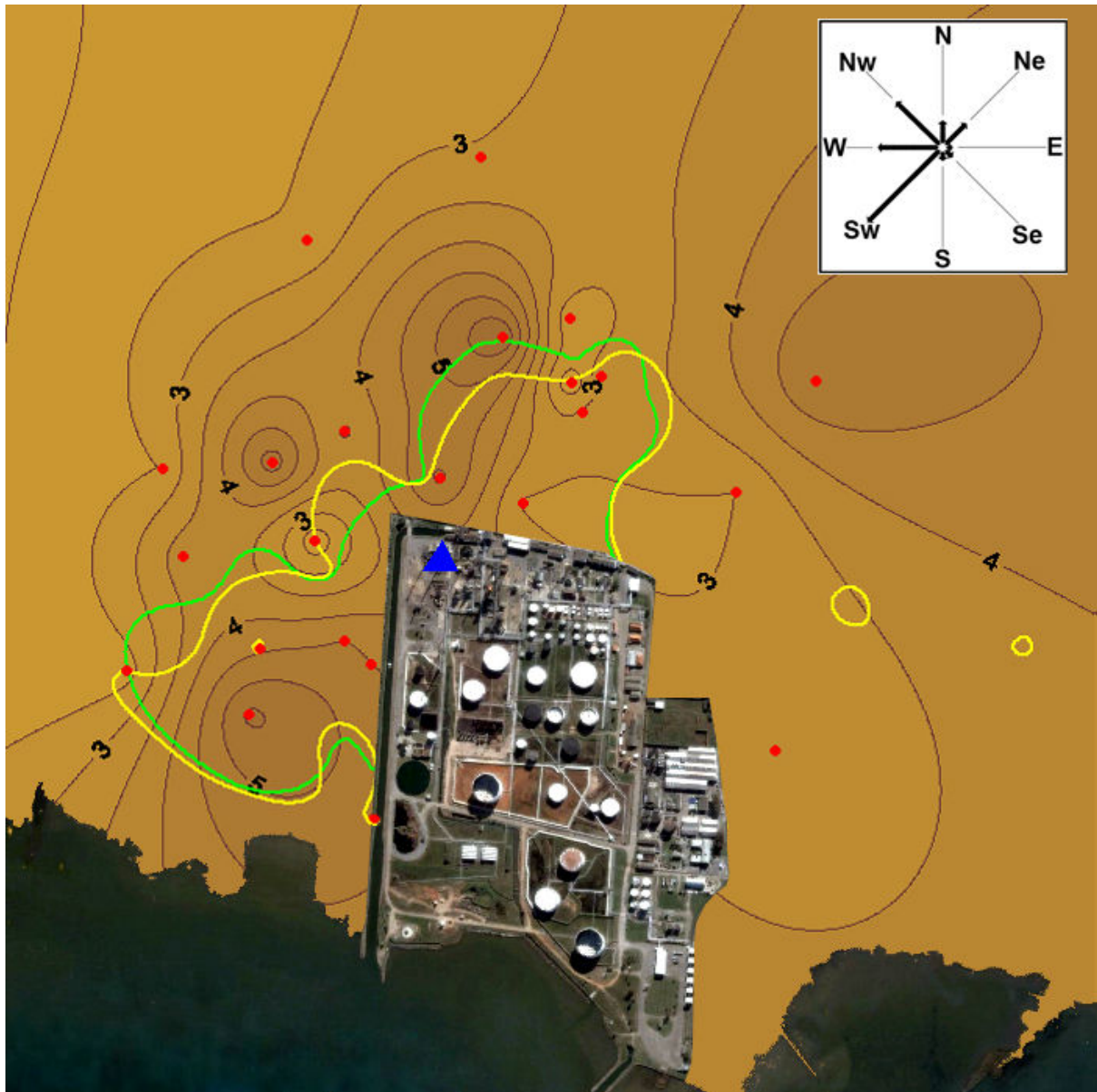
A Fig. 19 ilustra a distribuição espacial da razão entre os dois elementos estudados. Essa distribuição, no entanto, assemelha-se muito com a distribuição do V.

A relação estatística entre os elementos e de cada um deles com a razão entre ambos (Fig. 20, Fig. 21 e Fig. 22) indica também uma maior contribuição do Vanádio nos resultados da razão entre as concentrações. A relação entre os teores de Ni e V (Fig. 20) é uma relação linear positiva e significativa ( $r = 0,48$ ;  $p = 0,01$ ;  $n = 23$ ), porém nas amostras com teores mais elevados há uma grande variabilidade entorno da tendência. Quando comparadas à razão entre os elementos, as concentrações de Ni (Fig. 21) estatisticamente apresentam relação não significativa com os valores encontrados ( $r = -0,12$ ;  $p = 0,01$ ;  $n = 23$ ). Já as concentrações de V demonstram uma relação direta significativa e muito forte ( $r = 0,78$ ;  $p = 0,01$ ;  $n = 23$ ) com a razão entre os teores dos elementos (Fig. 22).

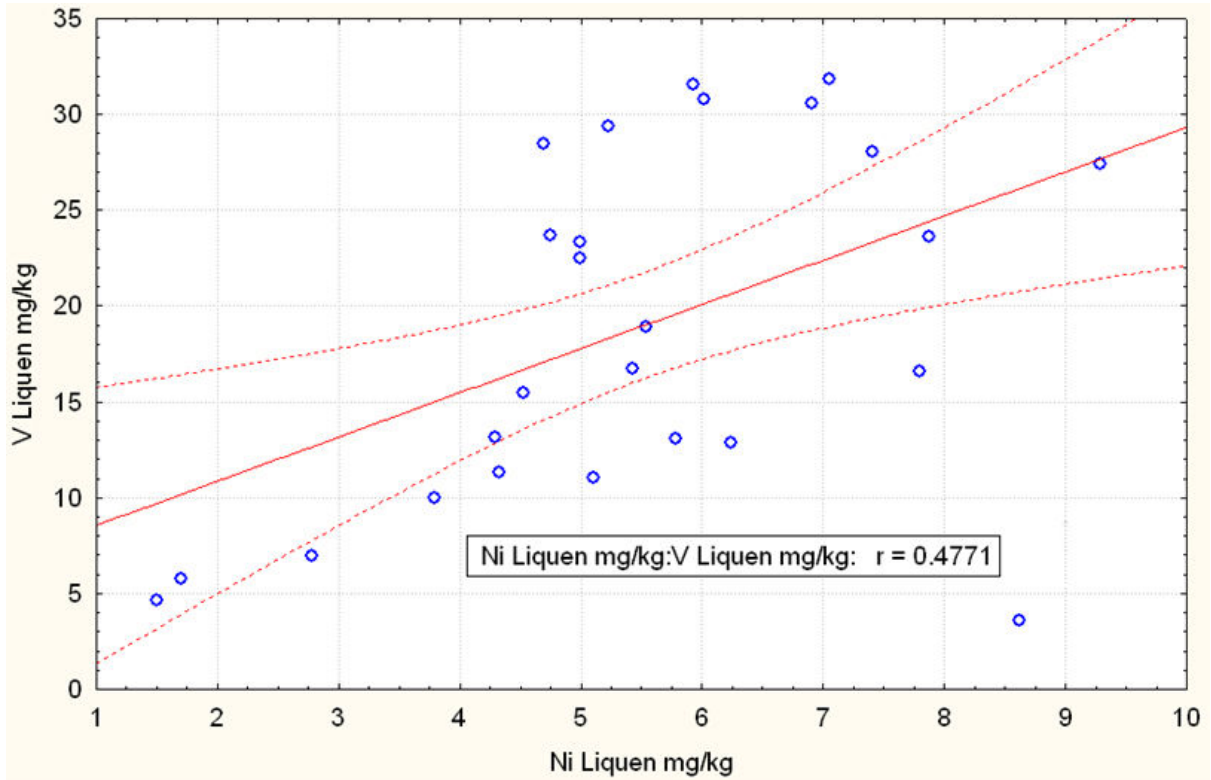
Isso ocorre devido a menor variabilidade das concentrações de Ni em relação às concentrações de V, fazendo com que os valores da razão variem muito mais em função do segundo elemento.

Esse panorama indica que a razão V/Ni em líquens é um bom indicativo do impacto das emissões da atividade de refino somente porque o V é um bom indicador. Com isso estudar a razão entre os elementos Ni e V nos líquens (como indicado por Garty et al 1997)

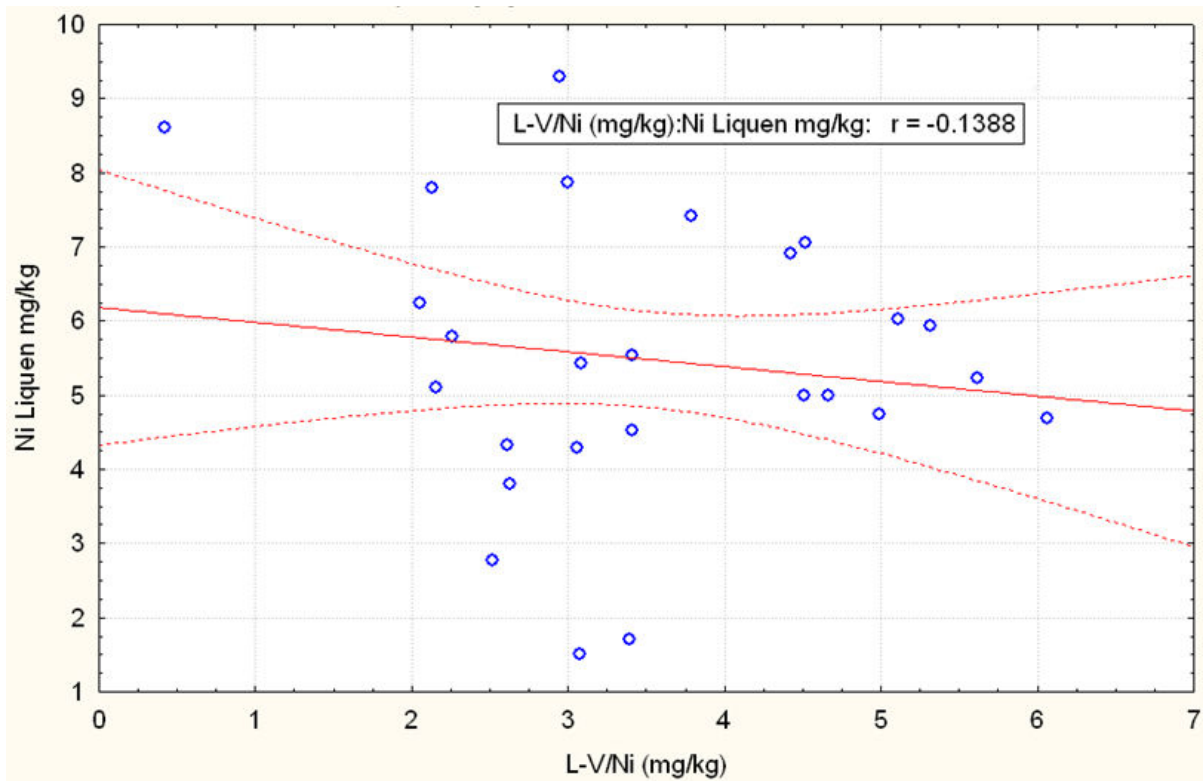
parece desnecessário, sendo mais indicado concentrar esforços nos teores de V simplesmente.



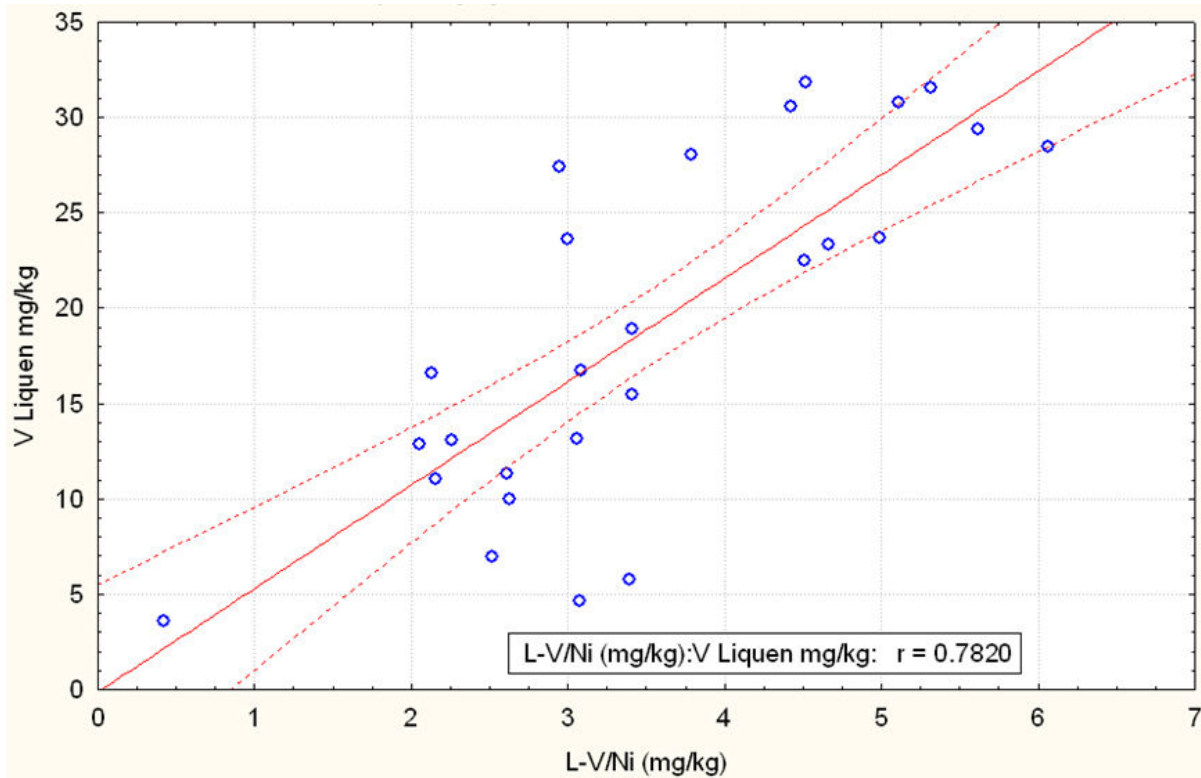
**Fig. 19** – Variação espacial das razão (V/Ni) entre as concentrações de V e Ni para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as linhas do limiar de  $1,5 \text{ BG}_{\text{urb}}$  nos solos (em verde para o Ni e amarelo para o V). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.



**Fig. 20** – Relação entre as concentrações de Ni e V nas amostras de organismos expostos.



**Fig. 21** – Relação entre a razão V/Ni e as concentrações de Ni nas amostras de organismos expostos.



**Fig. 22** – Relação entre a razão V/Ni e as concentrações de V nas amostras de organismos expostos.

#### 8.4.2. Valores de Background

Como valores de Background para os biocoletores foram considerados os teores identificados nas análises realizadas antes da exposição. Portanto o enriquecimento (KK) dos elementos nos organismos devido à exposição foi calculado como a razão entre a concentração final e inicial em cada amostra individualmente.

Para o Ni os valores das concentrações antes da exposição variaram de 0,62 mg/kg a 5,98 mg/kg, com média de 2,34 mg/kg.

Para o V, os valores iniciais variaram de 1,07 mg/kg a 5,65 mg/kg, com média de 3,46 mg/kg.

#### 8.4.3. Comportamento do enriquecimento

Quando avaliamos o enriquecimento, assim como nas concentrações, ambos os elementos apresentaram valores bastante variáveis entre as amostras analisadas.

O Ni apresentou valores de enriquecimento nos biocoletores com  $K_{urb}$  variando de 0,73 a 4,78. A média para esse elemento foi de  $K_{urb} = 2,41 (\pm 0,98)$  nas 23 amostras analisadas. Já o V apresentou uma média de  $K_{urb} = 6,06 (\pm 3,29)$ , com uma maior diferença entre os valores extremos, variando os  $K_{urb}$  de 1,19 a até 11,09 nos biocoletores.

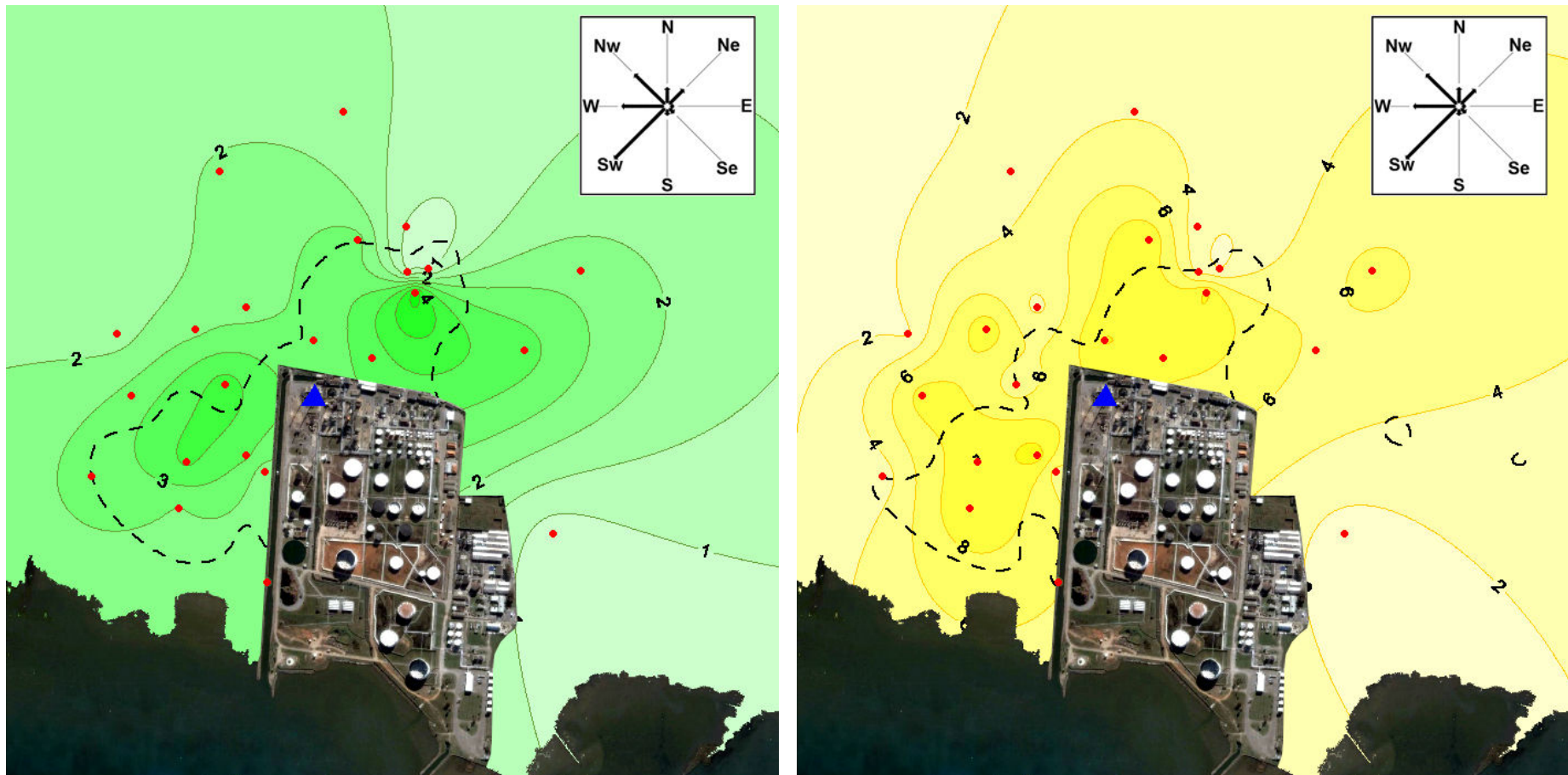
Com relação a distribuição espacial (Fig. 23), o enriquecimento de ambos os elementos quando nos biocoletores aparentam concordar com os dados de solo, com valores de  $K_{urb}$  elevados mais próximos as fontes de emissão da refinaria. Os altos valores de  $K_{urb}$  também concordam com a distribuição no solo em termos de alcance, tendendo a se restringir a área da anomalia dos elementos quando analisados no solo.

Quanto ao padrão de ventos, como já citado anteriormente, o período de exposição apresenta historicamente uma predominância de ventos de Nordeste (31% das ocorrências), seguidos por ventos de Leste e Sudoeste (ambos com 19% das ocorrências). Esse padrão de ventos gera um transporte eólico da pluma de emissão em direção a Sudoeste, Oeste e Noroeste respectivamente. Os demais ventos são pouco significativos, visto que as três direções citadas somam 69% das ocorrências.

Diferentemente das concentrações, verifica-se que o elemento Ni concorda razoavelmente com o padrão de distribuição de ventos (Fig. 23), pois nesse caso a porção oeste da anomalia se estende com uma inclinação para sudoeste, direção em que o transporte eólico costuma predominar nesse período do ano. Ocorre porém que a porção da anomalia estendendo-se em direção a leste, verificada na distribuição dos teores, também se repete na distribuição do enriquecimento.

O elemento V apresenta uma maior concordância do enriquecimento com os teores brutos, ficando também na distribuição do enriquecimento desse elemento bastante marcada a influência do transporte eólico (Fig. 23). Novamente são encontrados valores ligeiramente elevados distribuídos a leste das fontes de emissão, concordando com o observado nos teores e enriquecimento de Ni e com os teores do próprio V.



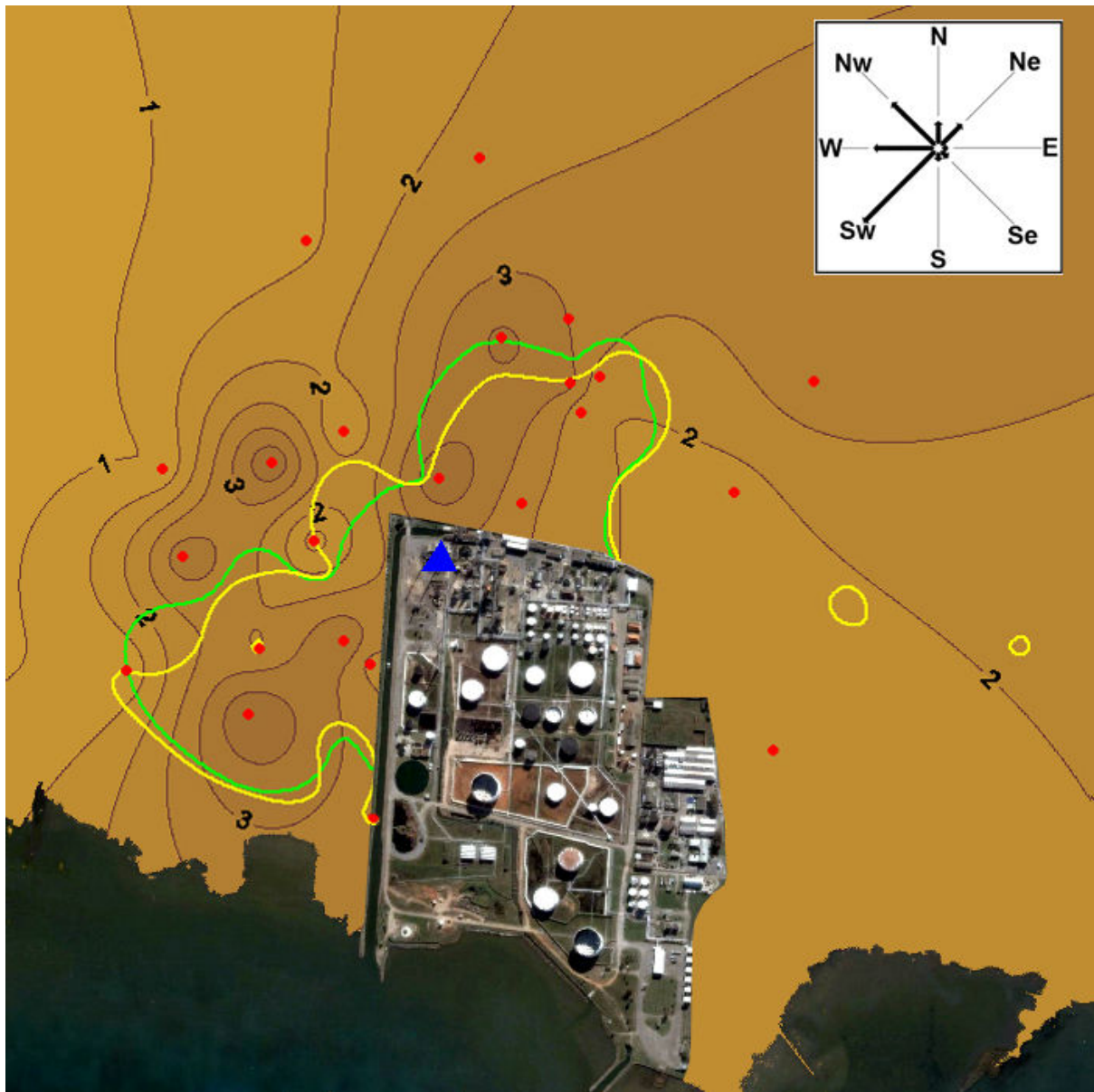


**Fig. 23** – Variação espacial enriquecimento ( $K_{urb}$ ) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as respectivas linhas do limiar de  $1,5 BG_{urb}$  nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.

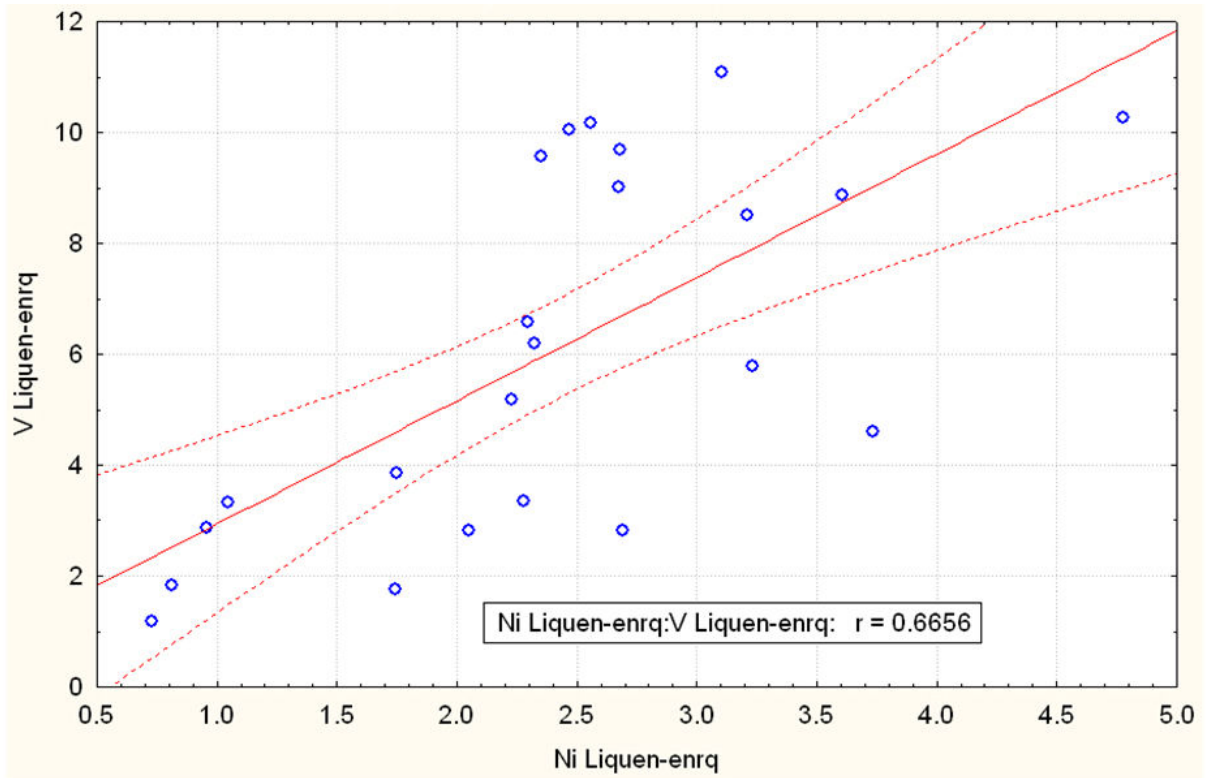
Como essa tendência foi observada em todas as cartas de distribuição dos líquens, é provável que realmente tenha ocorrido um mecanismo de transporte das emissões nessa direção. Esse mecanismo deve ser futuramente investigado comparando-se os resultados geoquímicos com a série de ventos para o período exato de exposição ao invés de uma média histórica, e em caso de o padrão de ventos não concordar, verificar outros mecanismos que possam contribuir com o input desses elementos no local, como a ocorrência de precipitações relacionadas a cada vento.

Como descrito anteriormente (Garty et al 1997), a razão V/Ni em líquens expostos ao impacto de atividades envolvendo combustão de óleo pode ser uma informação importante. Com isso o mesmo procedimento realizado para as concentrações de Ni e V nos líquens foi realizado com o enriquecimento, e a Fig. 24 ilustra a distribuição espacial da razão entre o enriquecimento dos dois elementos estudados. Novamente a distribuição assemelha-se muito com a distribuição do V por si só (Fig. 25, Fig. 26 e Fig. 27).

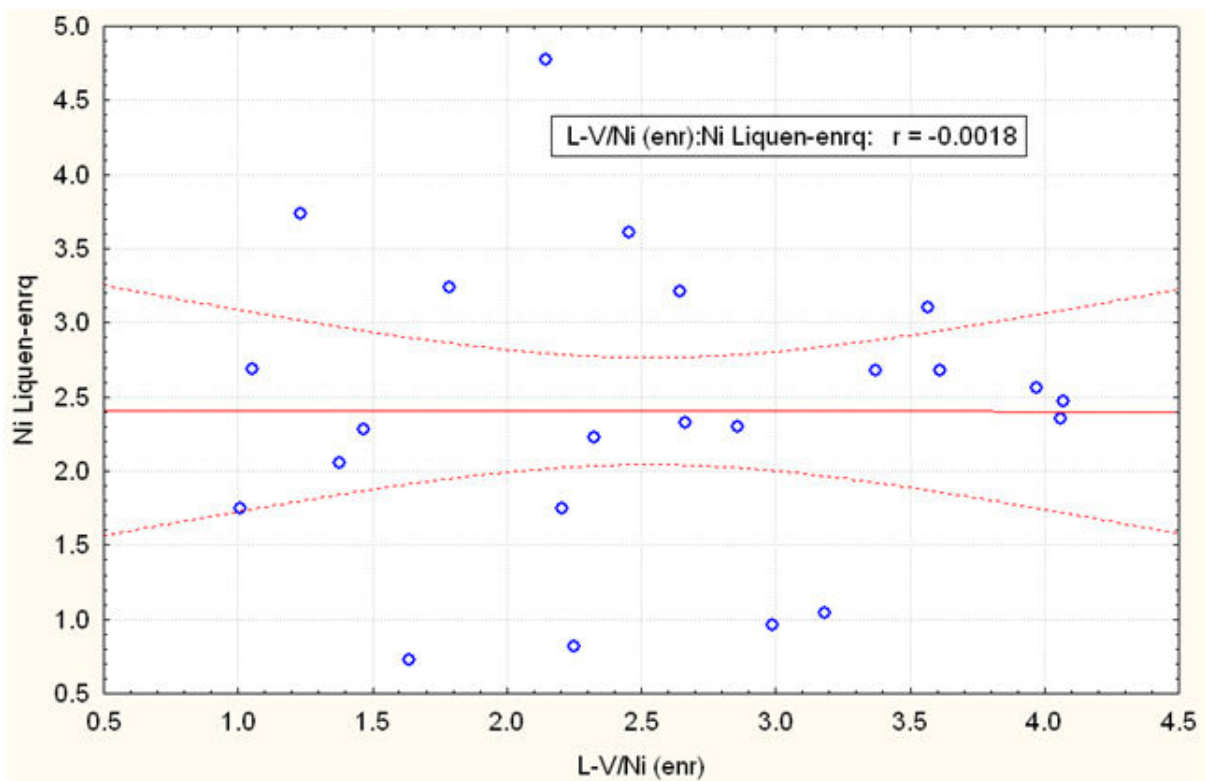
Como verificado para as concentrações, esse panorama indica que também a razão (V/Ni) entre os enriquecimentos dos elementos em líquens é um bom indicativo do impacto das emissões da atividade de refino somente porque o enriquecimento do V é um bom indicador. Com isso expõe-se mais um indicativo que estudar a razão entre os elementos Ni e V nos líquens (como indicado por Garty et al 1997) parece desnecessário, sendo mais indicado concentrar esforços no enriquecimento de V simplesmente.



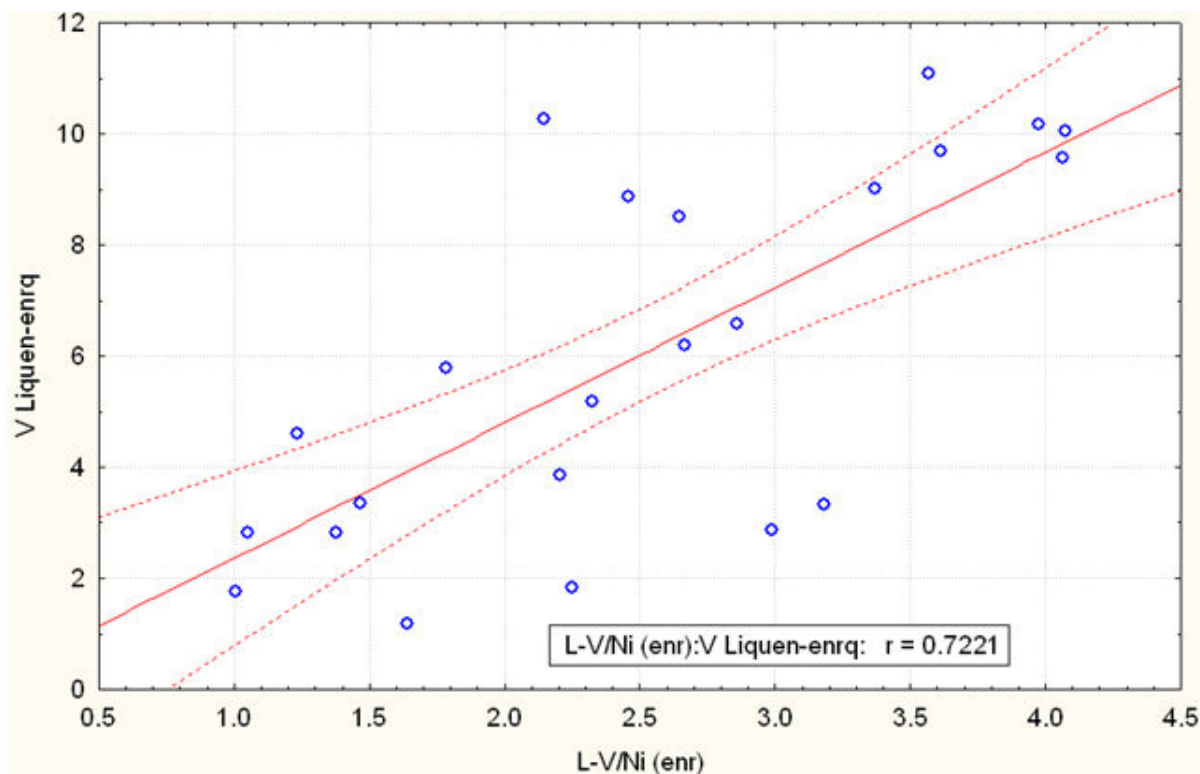
**Fig. 24** – Variação espacial das razões (V/Ni) entre os enriquecimentos de V e Ni para as amostras de líquens expostos (círculos vermelhos) e as linhas do limiar de 1,5 BG<sub>urb</sub> nos solos (em verde para o Ni e amarelo para o V). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triângulo azul, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da frequência de ocorrência da direção do transporte eólico para o período de exposição.



**Fig. 25** – Relação entre os enriquecimentos em Ni e V nas amostras de organismos expostos.



**Fig. 26** – Relação entre a razão dos enriquecimentos (V/Ni) com o enriquecimento em Ni nas amostras de organismos expostos.



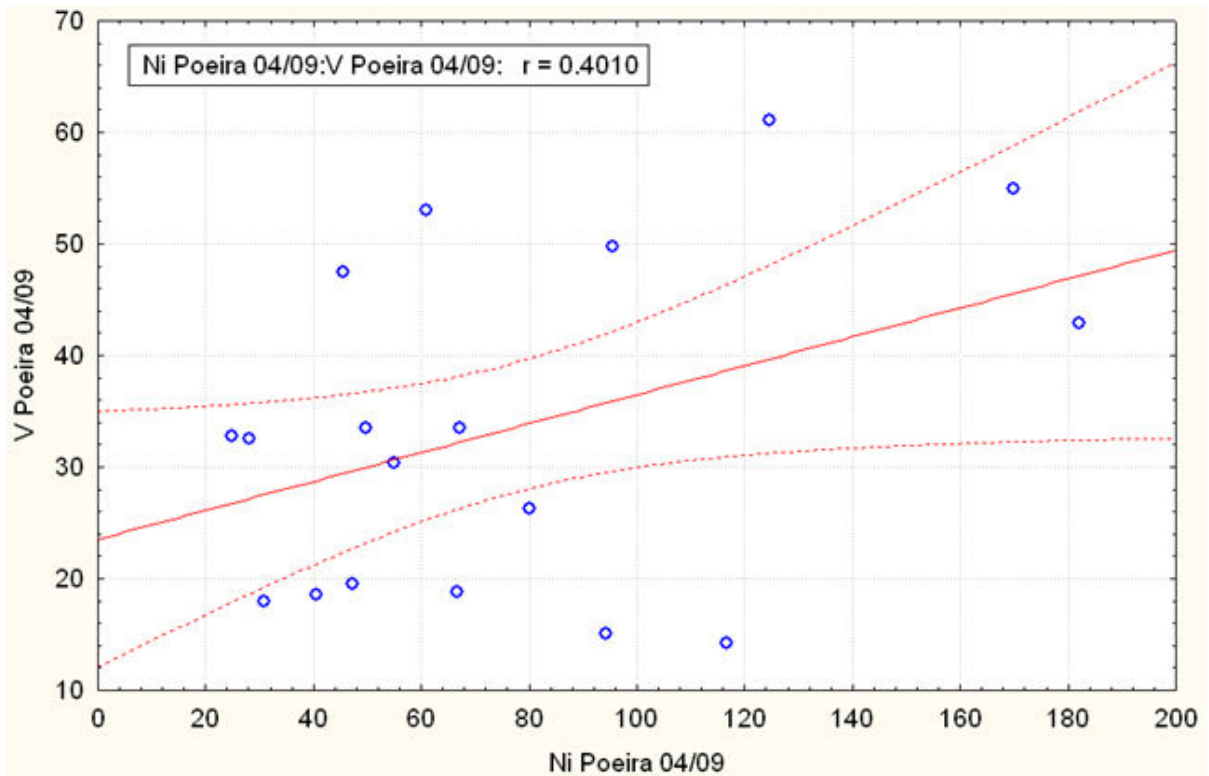
**Fig. 27** – Relação entre a razão dos enriquecimentos (V/Ni) com o enriquecimento em V nas amostras de organismos expostos.

### 8.5. Características químicas da poeira de interiores

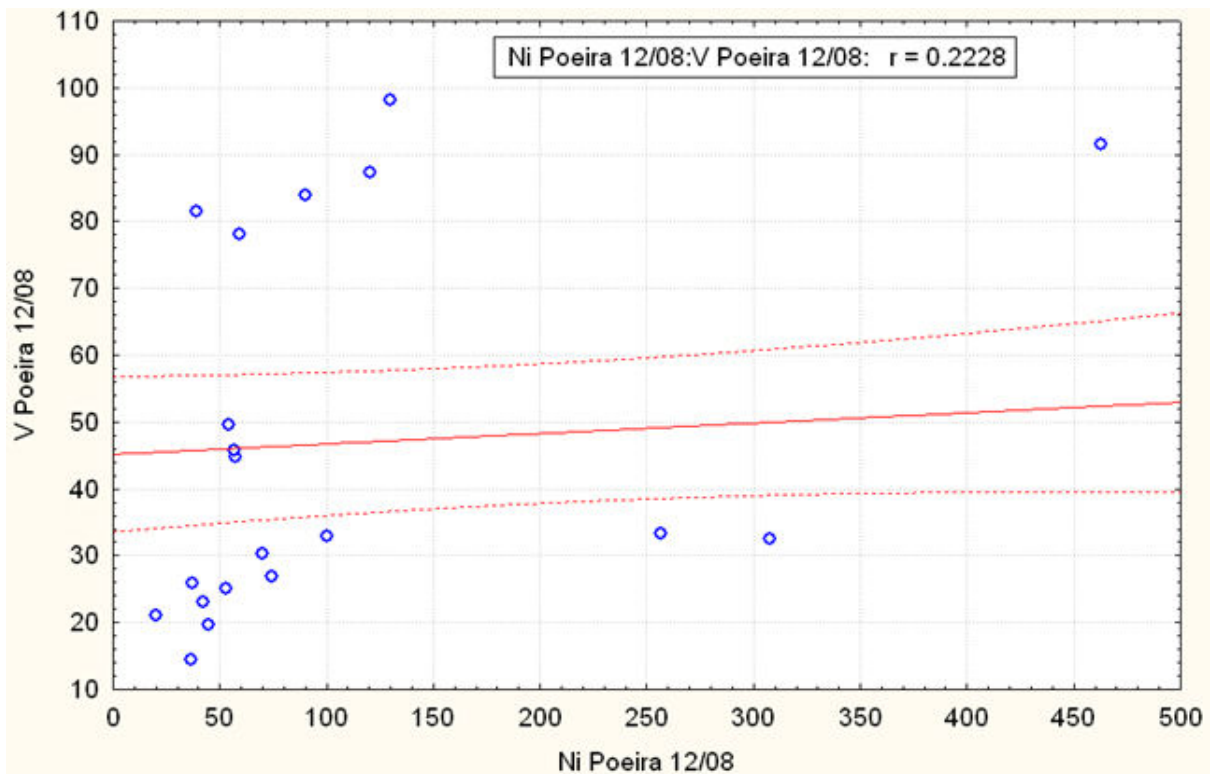
As amostras de poeira de interiores analisadas apresentaram teores bastantes variáveis tanto ao longo da área estudada como entre as campanhas de coleta para ambos elementos.

Na primeira campanha (12/2008) o Ni apresentou para as 21 amostras uma média de 196,38 mg/kg ( $\pm 404,93$  mg/kg) com valores de concentração variando de 20,38 mg/kg a 1.851,83 mg/kg, enquanto que na segunda campanha (18 amostras em 04/2009) apresentou uma média de 79,72 mg/kg ( $\pm 45,75$  mg/kg) com valores de concentração variando de 28,07 mg/kg a 182,11 mg/kg.

Quanto ao V, para as 21 amostras da primeira campanha (12/2008) a média foi de 49,22 mg/kg ( $\pm 27,90$  mg/kg) com valores de concentração variando de 14,52 mg/kg a 98,25 mg/kg, enquanto que nas 18 amostras da segunda campanha (04/2009) a média foi de 33,50 mg/kg ( $\pm 15,40$  mg/kg) com valores de concentração variando de 14,20 mg/kg a 61,08 mg/kg.



**Fig. 28** – Relação entre os elementos Ni e V (mg/kg) nas amostras de poeira de interiores coletadas em 04/2009.



**Fig. 29** – Relação entre os elementos Ni e V (mg/kg) nas amostras de poeira de interiores coletadas em 12/2008.

Quanto a relação entre a presença dos dois elementos na poeira de interiores, a relação entre o Ni e V não é significativa (Fig. 28 e 29).

#### 8.6.1. Distribuição espacial dos teores

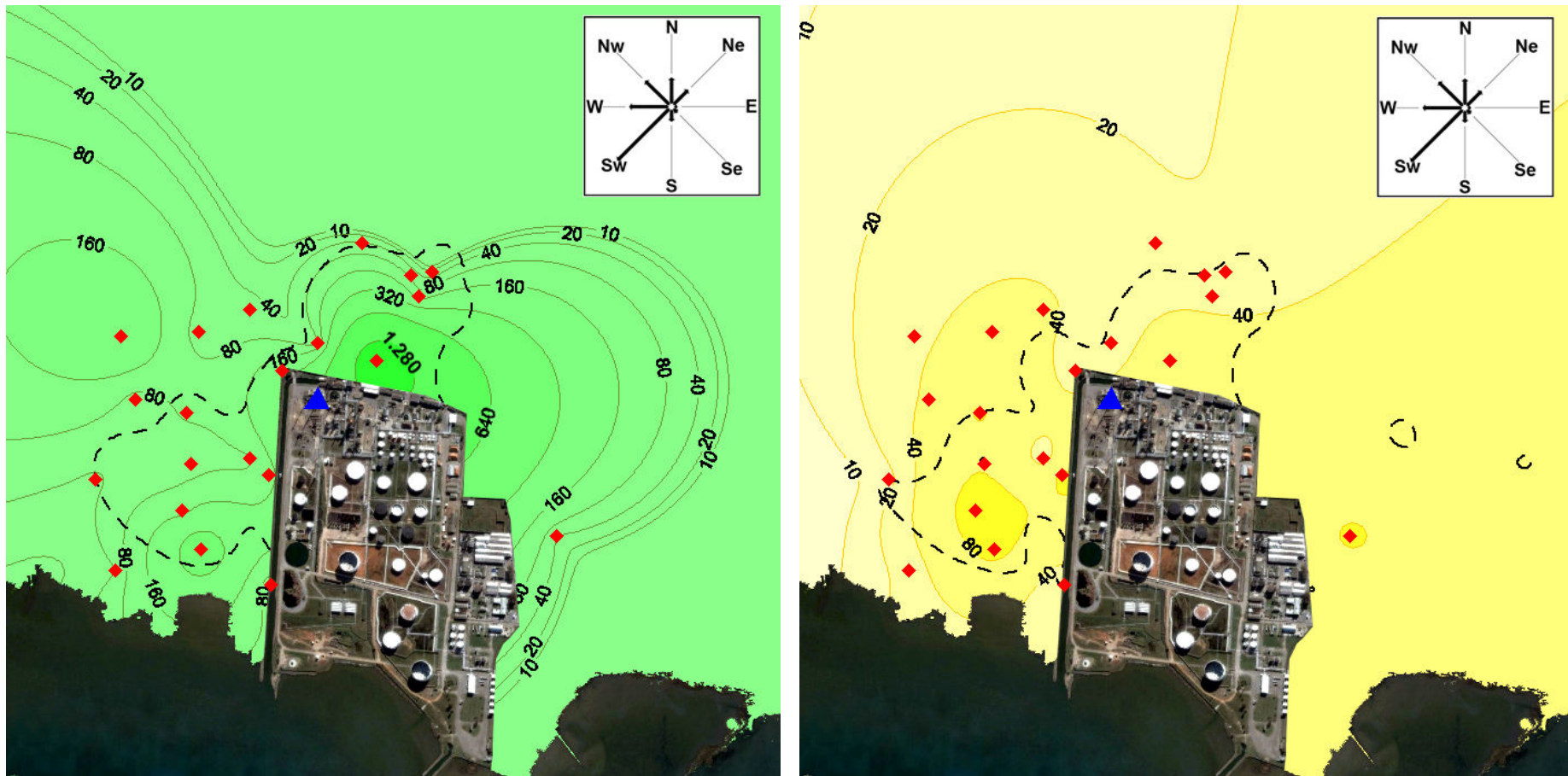
Para ambas as campanhas, como esperado a princípio, os teores mais elevados de ambos os elementos (Ni e V) foram encontrados predominantemente mais próximos a planta de refino.

Para a primeira campanha amostral (12/2008) tanto o Ni como o V aparentam também uma relação com o padrão de ventos estimado para o mês de coleta (Fig. 30).

Esse padrão é menos perceptível para o Ni devido a uma amostra de muito elevada concentração logo ao norte do ponto de emissão, que apesar de aparentar um *outlayer*, sua remoção dos dados tornaria outros pontos potenciais *outlayers*, visto que ocorrem diversos outros valores relativamente elevados se comparados a maioria das amostras. Ainda assim percebe-se que os teores de Ni distribuem-se a sudoeste, leste e noroeste do ponto de emissão da refinaria (Fig. 30 em verde).

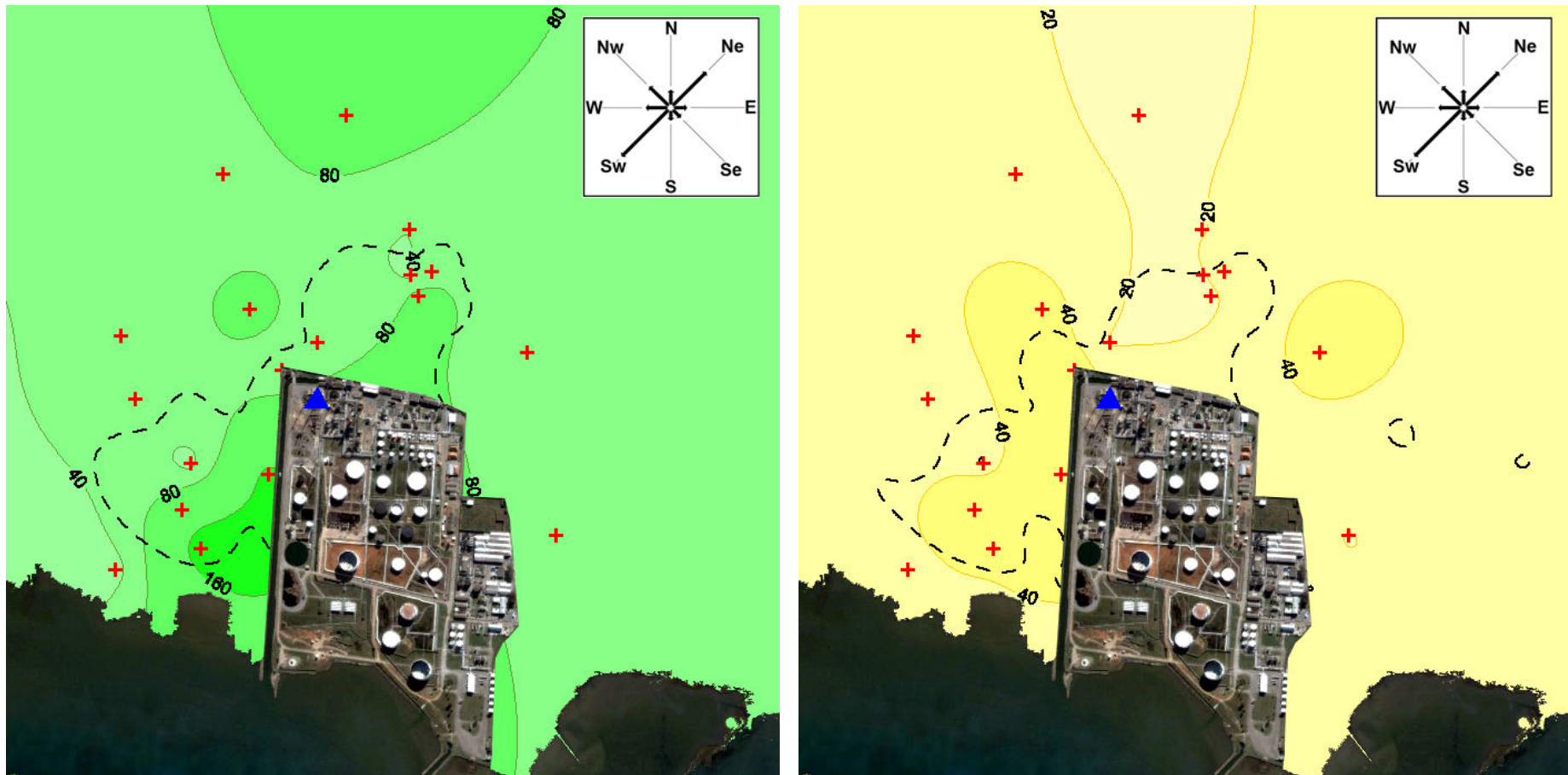
Quanto ao V na primeira campanha a distribuição concordando com o transporte eólico é mais evidente, com a anomalia distribuindo-se predominantemente a sudoeste, leste e noroeste do ponto de emissão da refinaria (Fig. 30 em amarelo). No entanto para esse elemento uma amostra mais afastada (cerca de 640m a sudeste do ponto de emissão) também apresentou valores relativamente elevados, e como se trata de um ponto amostral bastante isolado dos demais, é impossível determinar com precisão se trata-se da amostra em específico ou se é realmente devido a uma influência local no aporte desse elemento distinta da atividade de refino.

Quanto a segunda campanha (04/2009), ambos os elementos apresentaram concentrações mais reduzidas nas poeiras. Ainda assim verificou-se uma relação da distribuição de ambos os elementos com o padrão de ventos esperado para essa época do ano (Fig. 31).



**Fig. 30** – Variação espacial das concentrações (mg/kg) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de poeira de interiores coletadas em 12/2008 (losangos vermelhos) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BG<sub>urb</sub> nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triangulo azul, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico para mês de coleta.





**Fig. 31** – Variação espacial das concentrações (mg/kg) de Ni e V (respectivamente em verde e amarelo) para as amostras de poeira de interiores coletadas em 04/2008 (cruzes vermelhas) e as respectivas linhas do limiar de 1,5 BG<sub>urb</sub> nos solos (linha tracejada). Localização das principais fontes de emissão da refinaria representada pelo triangulo azul, enquanto que as cores mais escuras indicam maior enriquecimento. Os vetores na caixa (canto superior direito) representam a média histórica da freqüência de ocorrência da direção do transporte eólico para mês de coleta.

O Ni apresentou os maiores valores de concentração a sudoeste das fontes de emissão da planta de refino, e a primeira estação amostrada em direção nordeste também apresentou concentração mais elevada que as imediatamente a seguir. Esse padrão concorda com a dispersão eólica gerada pelos ventos mais comuns nessa época do ano, respectivamente de nordeste e sudoeste (Fig. 31 em verde).

Nessa segunda campanha o V também apresentou uma distribuição espacial aparentemente concordando com o transporte eólico esperado para essa época do ano a partir das fontes de emissão da refinaria (Fig. 31 em amarelo). Assim como o Ni, o V apresentou os maiores teores em direção a sudoeste, correspondendo ao transporte gerado pelo vento nordeste. No entanto os teores elevados aparentemente correspondendo ao transporte gerado pelo vento sudoeste ocorreram em um ponto amostral ligeiramente mais a leste que para o Ni. A anomalia de V identificada nas amostras de poeira em abril também se estende em direção a noroeste, de forma contraditória ao padrão de ventos esperado, até uma ponto amostral onde os valores de Ni também se mostram ligeiramente elevados (porem no caso do Ni não aparentava conectado a anomalia ao redor da refinaria).

Esses valores elevados em direção noroeste a partir das prováveis fontes de emissão podem ter como possível explicação um diferente comportamento do clima de ventos no período específico da amostragem, de modo a destoar do padrão de ventos esperado. Também deve-se considerar que diversas outras explicações podem ser possíveis tendo em vista o grande numero de variáveis envolvidas na formação e ocorrência de poeira no interior das residências (hábitos distintos, utensílios e equipamentos, e até mesmo frequência de limpeza do local).

### *8.7. Relação entre os compartimentos*

Com objetivo de avaliar as potencialidades de cada compartimento ambiental, os teores encontrados foram comparados. Esse procedimento permite verificar se os compartimentos fornecem informações significativas e distintas, ou se são meramente réplicas dos mesmos dados.

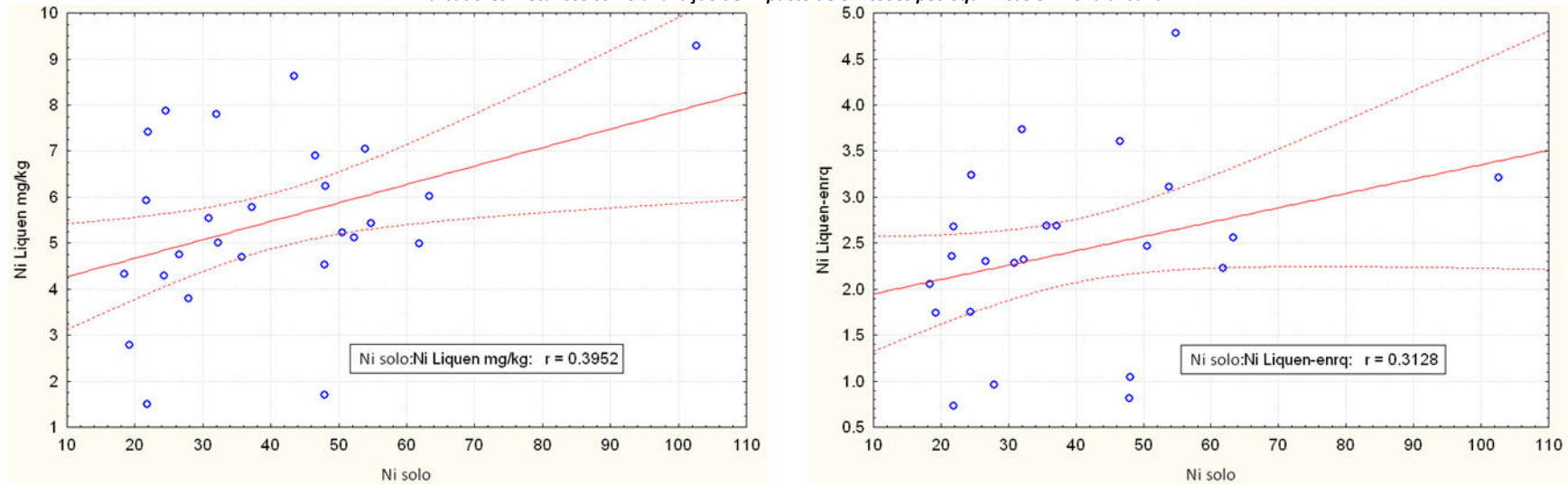


Fig. 32 – Relação entre as concentrações (mg/kg) de Ni nos solos e os teores (mg/kg, na esquerda) e enriquecimento ( $K_{urb}$ , na direita) de Ni nos biocoletores.

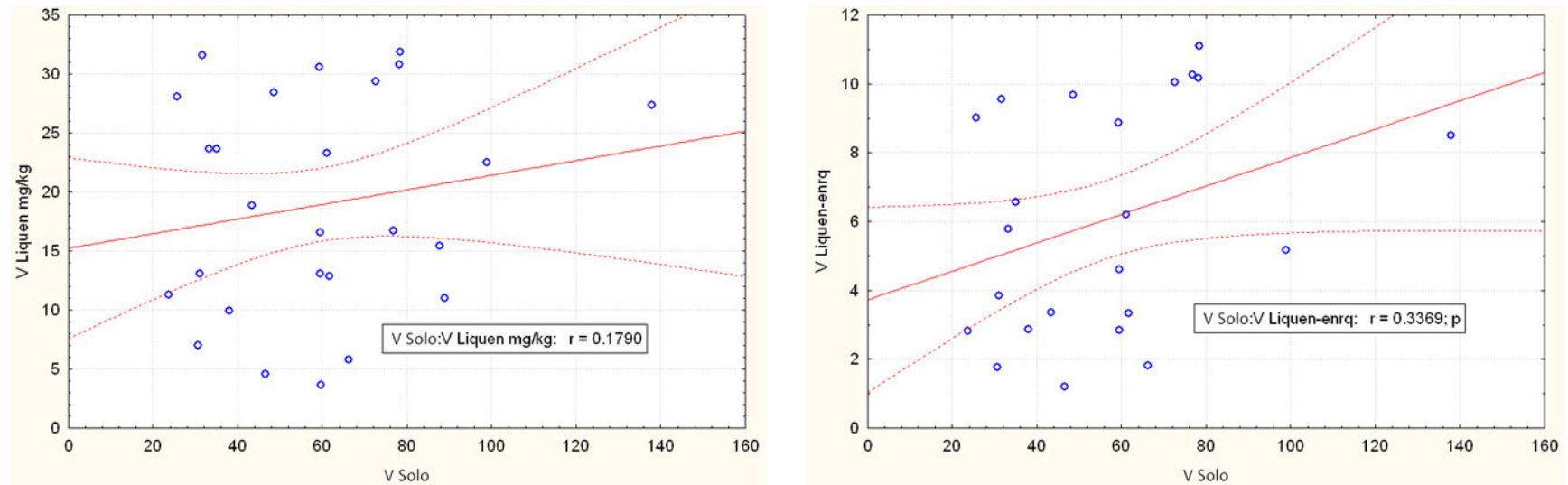
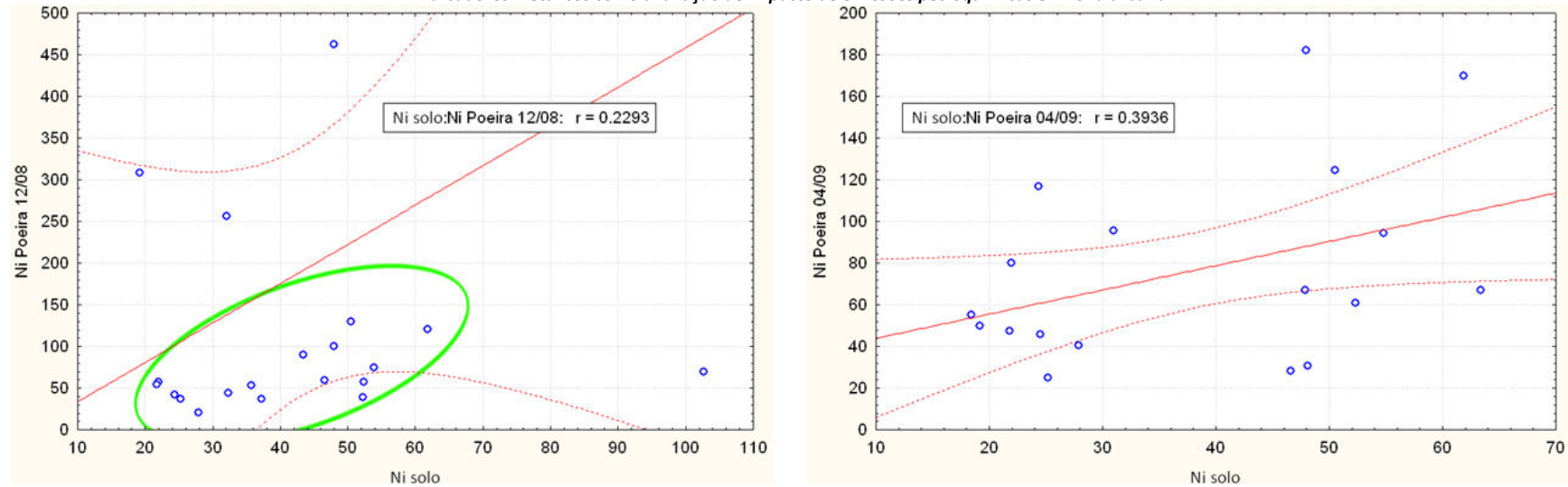
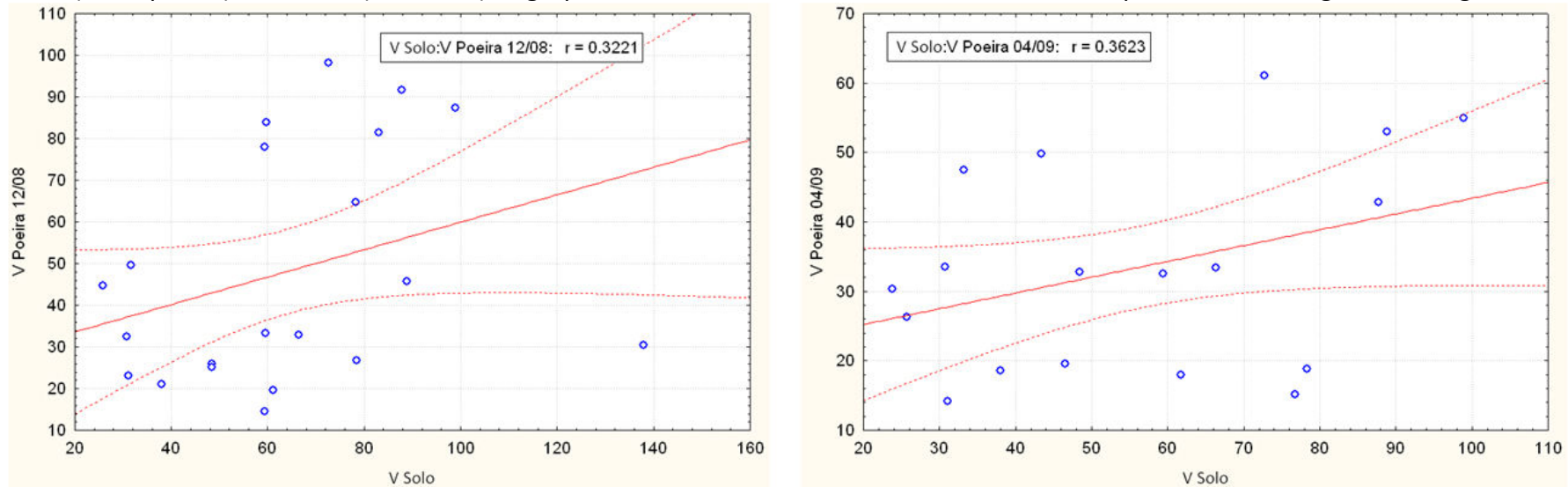


Fig. 33 – Relação entre as concentrações (mg/kg) de V nos solos e os teores (mg/kg, na esquerda) e enriquecimento ( $K_{urb}$ , na direita) de V nos biocoletores.

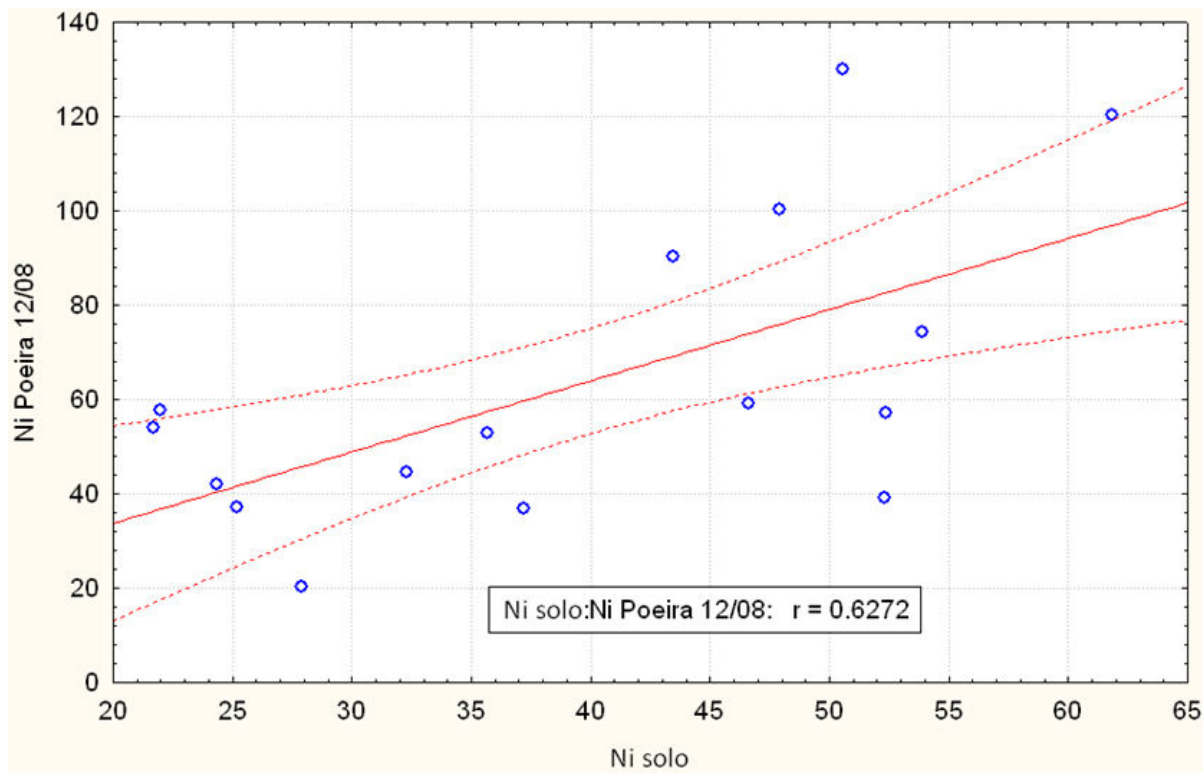


**Fig. 34** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de Ni nos solos e os teores de Ni nas poeiras de interiores (mg/kg) coletadas em 12/2008 (na esquerda) e 04/2009 (na direita). O grupo de amostras destacado em verde é tratado separadamente no gráfico da Fig. 36.



**Fig. 35** – Relação entre as concentrações (mg/kg) de V nos solos e os teores de V nas poeiras de interiores (mg/kg) coletadas em 12/2008 (na esquerda) e 04/2009 (na direita).

Ao comparar os dados de solo com os biocoletores foram averiguados tanto as concentrações brutas como o enriquecimento. O Ni (Fig 32) demonstrou uma correlação não significativa tanto para as concentrações ( $n = 23$ ;  $r = 0,40$ ;  $p = 0,01$ ) como para o enriquecimento ( $n = 23$ ;  $r = 0,31$ ;  $p = 0,01$ ). Porém houve uma diferença razoável entre a significância dessa relação, de modo que nos teores a intensidade da relação mostrou-se próxima do nível de significância ( $r = 0,48$ ) que no enriquecimento. Também o V (Fig. 33) a relação com o solo é praticamente inexistente tanto para as concentrações ( $n = 23$ ;  $r = 0,18$ ;  $p = 0,01$ ) como para o enriquecimento ( $n = 23$ ;  $r = 0,34$ ;  $p = 0,01$ ), ambas aquém do nível de significância ( $r = 0,48$ ).



**Fig. 36** - Relação entre as concentrações (mg/kg) de Ni nos solos e os teores de Ni nas poeiras de interiores (mg/kg) coletadas em 12/2008 (para o grupo de amostras destacados na Fig. 34).

Comparando-se os solos com as amostras de poeira verifica-se que tanto o Ni para as campanhas de 12/2008 ( $n = 21$ ;  $r = 0,23$ ;  $p = 0,01$ ) e 04/2009 ( $n = 18$ ;  $r = 0,39$ ;  $p = 0,01$ ) como o V para as mesmas campanhas ( $n = 21$ ;  $r = 0,32$ ;  $p = 0,01$ ; e,  $n = 18$ ;  $r = 0,36$ ;  $p = 0,01$  respectivamente) não apresentam correlação significativa entre os teores nos distintos

compartimentos ambientais (Fig. 34 e Fig. 35). No entanto um grupo de amostras chama atenção para os dados de Ni na campanha de 12/2008 (destacado em verde na Fig. 34), aparentando ter, isoladamente das demais amostras, uma tendência linear entre os teores dos solos e da poeira. Isso fica comprovado quando esse conjunto é tratado separadamente (Fig. 36), evidenciando uma relação linear ( $n = 16$ ;  $r = 0,63$ ;  $p = 0,01$ ) acima do nível de significância ( $r = 0,55$ ) entre os dois compartimentos ambientais.

Quanto a comparação entre a poeira de interiores com biocoletores, verificou-se a inexistência de qualquer relação significativa entre os dados das poeiras (em qualquer das campanhas) e os dados dos líquens (sejam as concentrações ou o enriquecimento) para qualquer dos elementos estudados.

Analisando todos os compartimentos estudados de um modo geral, verifica-se que não há perfeita compatibilidade dos resultados nos solos em comparação com biocoletores e poeira no interior das edificações. Isso se deve aos fatores que regem a distribuição em cada elemento. Os solos e biocoletores retratam a situação externa as edificações, e por isso diferem da poeira de interiores, porém diferem entre si devido ao tempo de exposição, com os solos refletindo as características integrando vários anos e os biocoletores apenas alguns meses. Já os líquens e as poeiras, apesar de tempo de exposição semelhante, representam sub-áreas com características de circulação de ar bastante distintas, sendo um no exterior e outro no interior das edificações. Esse aspecto demonstra o quão variáveis são as condições de distribuição da pluma de emissões de uma indústria petroquímica, e o porque da dificuldade em simular o real efeito das mesmas sobre a saúde humana e impactos no ambiente ao redor quando trata-se de uma área urbanizada.

## **9. Conclusão**

Com relação a distribuição dos marcadores nos compartimentos ambientais:

- A área cronicamente influenciada pelas emissões foi determinada como a anomalia restrita a  $1,5 BG_{urb}$  para ambos os elementos;
- As informações obtidas nos solos também se mostraram eficientes como dados base para o planejamento de monitoramento de impacto das emissões em curto prazo;
- Em relação ao conhecimento previamente estabelecido (Garty et al 1997), se verificou que a razão entre os elementos V e Ni acumulados nos líquens não é tão informativa, e sua correspondência com o impacto das atividades deve-se mais a correspondência do V com as mesmas;
- A poeira de interiores não mostrou uma correlação tão forte com a provável dispersão das emissões. No entanto, como verificado na bibliografia (Hogervorst et al 2007), a poeira é composta por uma diversidade de fontes. Desse modo as informações contidas nesse compartimento incluem tanto o impacto das emissões, como o retrabalhamento dos solos previamente impactados;

Com relação ao zoneamento geoquímico:

- O limite de  $1,5 BG_{urb}$  para os elementos Ni e V nos solos identificou uma área de cerca de  $0,30 \text{ km}^2$  como impactada pelas emissões da refinaria, com o espalhamento concordando com o padrão de ventos, e corresponde a uma zona residencial com uma população de cerca de 1950 habitantes;;
- Os demais compartimentos demonstraram distribuição concordando com esse padrão;
- A abordagem utilizando líquens como biocoletores demonstrou eficiência satisfatória em traçar as emissões petroquímicas. No entanto o elemento V se mostrou muito mais indicativo que o Ni, e a abordagem utilizando o enriquecimento nos organismos ao invés das concentrações brutas (para ambos elementos) mostrou-se também mais informativa;

Em termos de compartimento mais informativo para estudos ambientais relacionado ao impacto de emissões petroquímicas:

- Verificou-se a grande capacidade dos solos superficiais em traçar o impacto crônico das emissões de uma indústria petroquímica com o auxílio dos marcadores metálicos Ni e V;
- Os biocoletores foram bastante eficazes em traçar a distribuição das emissões em curto período, não concordando plenamente com os solos porém concordando muito com o histórico de ventos observado para o período de exposição;
- A poeira de interiores, no caso de avaliação do impacto da indústria petroquímica, seria mais indicativa da exposição real a que a população residente esta sujeita em cada momento, somando-se o impacto momentâneo (oriundo das emissões) ao passivo ambiental previamente estabelecido (retrabalhamento dos solos).



## 10. Recomendações

Com relação a aplicação dos métodos empregados nesse trabalho recomenda-se:

- Empregar a análise de Ni e V nos solos superficiais quando objetivar-se avaliar as áreas impactadas por emissões atmosféricas de indústrias petroquímicas;
- Empregar a análise do enriquecimento de V em líquens quando objetivar-se avaliar a dispersão das emissões de indústria petroquímica em curto período;
- Empregar a análise dos elementos Ni e V na poeira de interiores quando objetivar-se avaliar a exposição de uma parcela da população as emissões petroquímicas concomitante ao passivo ambiental (retrabalhamento de solos contaminados);

Tendo em vista os possíveis desdobramentos dos resultados e evidências aqui observados recomenda-se:

- Reavaliar os dados dos biocoletores e poeira de interiores comparando-os com os dados meteorológicos correspondentes as datas específicas do período de exposição e época das coletas;
- Dado que o Ni e V representam bons marcadores, avaliar a proporcionalidade desses elementos a outros elementos e compostos na pluma de gases emitida pela planta industrial;

## 11. Bibliografia

- ABADIE, E., *Processos de Refinação*, Petrobras, Rio de Janeiro, 1999
- ABDUL-WAHAB, S. A.; YAGHI, B.; Total suspended dust and heavy metal levels emitted from a workplace compared with nearby residential houses. *Atmospheric Environment*, v. 38, pp. 745–750. **2004**.
- BAISCH, P. R.; NIENCHESKI, F.; LACERDA, L.; Em *Metals in Coast Environments of Latin America*; Seeliger U.; de Lacerda L. et Patchinerlam S. R., eds.; Springer- Verlag: Berlin, 1988, cap. Trace Metals Distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brasil.
- BARBANTE, C.; BOUTRON, C.; MOREAU, A.; FERRARI, C.; VAN DE VELDE, K.; COZZI, G.; TURETTA, C.; CESCO, P.; *J. Environ. Monit.*, **2002**, 4, 960, DOI: 10.1039/b208142c.
- BARWISE, A. J. G.; *Energy & Fuels* **1990**, 4, 647.
- BEUS, A. A.; GRABOPVSKAIA, L. I.; TICHONOVA, N. B.; 1976. Environmental Geochemistry. Nedra, Moscow, 247 p
- BIASIN, M. 2003. Estudo preliminar sobre os aterros e suas conseqüências ambientais no entorno da cidade de Rio Grande. 213p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.
- BRASIL, 1973. Ministério da Agricultura, *Levantamento e reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul*. MA. 431p. (Boletim Técnico, v.30). Recife.
- CALLIARI, L. J., 1998, Características geológicas. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Ecoscientia., p. 11-18. Rio Grande.
- CAMPEN, M. J.; NOLAN, J. P.; SCHLADWEILER, M. C. J.; KODAVANTI, U. P.; EVANSKY, P. A.; COSTA, D. L.; WATKINSON, W. P.; *Toxicological Sciences*, **2001**, 64, 243.
- CAVALCANTE, R. M., 2002, Estudo da distribuição de mercúrio nos componentes principais do meio ambiente, da zona estuarina da laguna dos Patos e áreas adjacentes. 96p. Dissertação (Mestrado em Oc. Física, Química e Geológica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.
- CHIFFOLEAU, J.; CHAUVAUD, L.; AMOUROUX, D.; BARATS, A.; DUFOUR, A.; PECHEYRAN, C.; ROUX, N.; *Aquat. Living Resour.* **2004**, 17, 273.
- CLOSS, D. & MEDEIROS, V.M.F., 1965, New observations on the ecological subdivision of the Patos Lagoon in the southern Brazil. *Biol. I.C.N.* p. 24-35.
- CONCEIÇÃO, C. O. 2005. Contaminação dos aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande-RS. Dissertação de mestrado em Oceanografia Física Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG). 108p.
- CONCEIÇÃO, C.O., 2003, Estudo da composição da transprecipitação em plantas introduzidas na parte sul da planície costeira do Rio Grande do Sul. 50p. Trabalho de graduação. Fundação Universidade federal do Rio Grande. Rio Grande.
- CONTI, M. E.; CECCHETTI, C.; Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environmental Pollution*, v. 114, pp. 471-492. **2001**.
- CRAUL, P.J. **Urban soil in landscape design**. New York: John Wiley, 1992
- CRAUL, P.J. **Urban soils: Applications and practices**. New York : John Wiley, 1999. 366p.
- DE KIMPE, C.R.; MOREL, J.L. Urban soil management: a growing concern. *Soil Science*, v.165, n.1, p.31-40, 2000.

- DE SANTIS, F.; FINO, A.; MENICHELLI, S.; VAZZANA, C.; ALLEGRINI, I.; *Anal Bioanal Chem*, **2004**, 378, 782.
- DYE, J. A.; ADLER, K. B.; RICHARDS, J. H.; DREHER, K. L.; *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*, **1999**, 227, 498;
- FEPAM; LO n° 4886/2006DL, **2006**.
- GARCIA, F. A. P.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. R.; *Química Nova*, no prelo, aceito em agosto de **2009**.
- GARTY, J.; KLOOG, N.; COHEN, Y.; WOLFSON, R.; KARNIELI, A.; The effect of air pollution on the integrity of chlorophyll, spectral reflectance response, and on concentration of nickel, vanadium and sulfur in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Bal. Env. Res. 74, 147-187. **1997**.
- GE, Y.; MURRAY, P.; WENDERSHOT, W.H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. **Environmental Pollution**, v.107, p.137-144, 2000.
- GHIO, A. J.; SILBAJORIS, R.; CARSON, J. L.; SAMET, J. M.; *Environmental Health Perspectives*, **2002**, 110, 89.
- GODISH, T., *Air Quality*, 1 ed. Michigan, Lewis Publishers, 1991.
- GOOGLE EARTH 5.1.3533.1731 - Compilação de 12/Nov/2009. Google Earth Website: <http://earth.google.com> . Google Inc. 2009.
- HANNA, S. R.; BRITTER, R.; FRANZESE, P.; *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 5069, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.08.014
- HARADA, Y.; LEE, S.; BABAYCO, C. B.; CLIFF, S. S.; PERRY, K. D.; KELLY, P. B.; *American Geophysical Union*, **2005**, Fall Meeting ,847.
- HODGSON, E. , LEVI, P. E., *A Textbook of Modern Toxicology*, 1 ed. Connecticut, Appleton&Lange, 1997.
- HOGERVORST, J.; PLUSQUIN, M.; VANGRONSVELD, J.; NAWROT, T.; CUYPERS, A.; HECKE, E. V.; ROELS, H. A.; CARLEER, R.; STAESSEN, J. A.; House dust as possible route of environmental exposure to cadmium and lead in the adult general population. *Environmental Research*, v. 103, pp. 30–37. **2007**.
- IBGE 2007. Contagem da população em 2007. Acesso em 22/12/2009, Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/default.shtm>
- IBGE.,1986, Levantamento dos recursos naturais, folha SH.22, Porto Alegre e SI. 22, Lagoa mirim. Volume 33. Rio de Janeiro, RJ.
- IDRISI Andes 15.00; Clark Labs, Clark University. Worcester MA, USA. 2006
- IIASA - International Institute for Applied Systems Analysis; *The Environmental Impacts of the Gulf War 1991*, IIASA: Luxemburgo 2004, IR-04-019
- JIM, C.Y. Urban soil characteristics and limitations for landscape planting in Hong Kong. **Landscape and Urban Planning**, v.40, p.235-249, 1998.
- KEA, L.; LIUA, W.; WANGA, Y.; RUSSELLC, A. G.; EDGERTOND E. S.; ZHENG M.; *Science of The Total Environment*, **2008**, 394, 290.
- KER, C. J.; ALMEIDA, J. A.; FASOLO, P. J.; HOCHMÜLER, D. P., 1986, Pedologia. In: Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria Geral Radam Brasil. *Levantamento de recursos naturais*. MME., v. 33, p. 29-312. Brasília.
- KJERFVE, B., 1986, Comparative oceanography of coastal lagoons. In: Wolf D. A. *Estuarine Variability*. Academic Press, p. 63-81. New York.

- KLEIN, A. H. F. 1998, Clima regional. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Ecoscientia., p. 5-7. Rio Grande.
- KODAVANTI, U. P.; HAUSER, R.; CHRISTIANI, D. C.; MENG, Z. H.; MCGEE, J.; LEDBETTER, A.; RICHARDS, J.; COSTA, D. L.; *Toxicological Sciences*, **1998**, *43*, 204;
- LEWTAS, J.; *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, **2007**, *636*, 95, DOI: 10.1016/j.mrrev.2007.08.003
- LONG, T.; Le quaternaire du Rio Grande do Sul. Témoin des quater derniers episotes eustatiques majeurs. Geologie et evolution. Tese (Doutorado). Universidade de Bordeaux. France. **1989**.
- LU, Y. et al. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. *Geoderma*, v.1976, p.1-11, 2003.
- MADRID, L.; DÍAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, F. Distributions of heavy metals contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere*, v.49, p.1301-1308, 2002.
- MANTA, D.S. et al. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environmental*, v.300, p.229-243, 2002.
- MARIANO, J. B.; Impactos ambientais do refino de petróleo. *Dissertação de mestrado no programa de pós-graduação de engenharia*. UFRJ Rio de Janeiro, **2001**, 289p.
- MIRLEAN, N., A. VANZ & P. BAISCH., 2000. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região de Rio Grande, RS. *Química Nova* . 23(5): p.590-593.
- MOTA, S., *Introdução à Engenharia Ambiental*, 1 ed. Rio de Janeiro, ABES, 1997.
- MME – Ministério de Minas e Energia. Disponível em <http://www.mme.gov.br/mme>; acesso em **12/2009**.
- NEIVA, J., *Conheça o Petróleo*, 4 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1983.
- OKONA-MENSAHA, K. B.; BATTERSHILLB, J.; BOOBISA, A.; FIELDER, R.; *Food and Chemical Toxicology*, **2004**, *43*, 1103;
- PAYET, C.; BRYSELBOUT, C.; MOREL, J.; LICHTFOUSE E.; *Naturwissenschaften*, **1999**, *86*, 484.
- PEDERZOLI, E. M.; Comparação de Áreas Submetidas a Impacto pelo Refino do Petróleo. Dissertação de mestrado em Oceanografia Física Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), PRH27-ANP. 79p. **2006**.
- PEDRON, F. A.; DALMOLIN, R. S. D.; AZEVEDO, A. C.; KAMINSKI, J. 2004. Solos urbanos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.34, n.5, p.1647-1653.
- PREUSS, R.; ANGERER, J.; DREXLER, H.; *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **2003**, *76*, 556, DOI: 10.1007/s00420-003-0458-1;
- RASMUSSEN, P. E.; Can Metal Concentrations in Indoor Dust be Predicted from Soil Geochemistry? *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*. V. 49, No. 3, PP 166-174. **2004**
- REFINARIA DE PETRÓLEO IPIRANGA; 2004.** Disponível na internet ([http://www.ipiranga.com.br/petroleo/refinaria/conteudo\\_historia.htm](http://www.ipiranga.com.br/petroleo/refinaria/conteudo_historia.htm)) em 08 de novembro de 2004.
- REIMANNA, C.; FILZMOSERB, P.; GARRETT, R. G.; *Science of the Total Environment*, **2005**, *346*, 1, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.023.
- SADIQ, M.; MIAN, A. A.; *Atmospheric environment*, **1994**, *28*, 2249.
- SAET, Y. E.; 1990 *Environmental Geochemistry*. Nedra Moscow, 453 p.

- SALVATORI, E., HABIAGA, L. A. G. P., THORMANN, M.C., 1994, Crescimento horizontal da cidade do Rio Grande. *Revista Brasileira Geográfica*. Rio de Janeiro.
- SOLDI, T.; RIOLO, C.; ALBERTI, G.; GALLORINIB, M.; PELOSO, G. F.; *The Science of the Total Environment*, **1996**, 181, 45.
- SOUZA, R. S.; Fatores de Formação e Desenvolvimento das Estratégias ambientais nas Empresas. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola de Administração. **2004**.
- STATSOFT, INC. (2007). STATISTICA (data analysis software system), version 8.0. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).
- STROGANOVA, M.N.; AGARKOVA, M.G. Urban soils: experimental study and classification (exemplified by soils of Southwestern Moscow). *Eurasian Soil Science*, v.25, n.3, p.59-69, 1993.
- SURFACE MAPPING SYSTEM. Surfer Version 8.09.2391; Golden Software Inc. Colorado, USA. 2008
- TAGLIANI, C. R. A. 1997. *Proposta para manejo integrado da exploração de areia no município costeiro de Rio Grande-RS, dentro de um enfoque sistêmico*. 157p. Dissertação (Mestrado) . UNISINOS. São Leopoldo
- U.S.E.P.A.; *Method 3050B (SW-846): Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*, **1996**, Revision 2,12.
- USDA-NRCS. **Urban soil compaction**. Urban Technical Note Nº 2, march, 2000a. Capturado em 15 de maio de 2002. Online. Disponível na Internet <http://www.statlab.iastate.edu/survey/SQI/pdf/u01d.pdf>
- VANZ, A.; *Dissertação de mestrado no PPGOFQG*. FURG Rio Grande, **2000**, 184p.
- VANZ, A.; MIRLEAN N.; BAISCH P.; *Quim. Nova*, **2003**, 26, 1; Mirlean, N.; Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M. L.; Conceição, R.; Chemale, F.; *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 6204, DOI:10.1016/j.atmosenv.2005.07.002
- VENKATRAM, A.; ISAKOV, V.; YUANA J.; PANKRATZ D.; *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 4633, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.05.018
- VIEIRA, E.F., 1983, *Rio Grande: Geografia física, humana e econômica*. 1 ed. ed.Sagra., 158p. Porto Alegre.
- ZAMBRANO, A. & NASH III, T.H. *Lichen responses to short-term transplantation in Desierto de los Leones, Mexico City*. *Environmental Pollution* v107, pp 407-412. **2000**

## 12. Anexo: prova tipografica do artigo aceito para publicação

Quim. Nova, Vol. XX, No. 00, 1-5, 200...

**MARCADORES METÁLICOS COMO AVALIAÇÃO DO IMPACTO CRÔNICO DE EMISSÕES PETROQUÍMICAS EM ZONA URBANA**

Felipe Azevedo de Paula Garcia\*, Nicolai Mirlean e Paulo Roberto Baisch  
 Instituto Oceanográfico, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 08, s/n, 96201-900 Rio Grande – RS, Brasil

Recebido em 4/10/09; aceito em 19/08/09; publicado na web em

METALLIC TRACERS AS AN EVALUATION TOOL FOR LONG-TERM PETROCHEMICAL EMISSIONS IN URBAN ENVIRONMENT. Nickel and vanadium were tested as tracers of oil refinery emission distribution in populated area of Rio Grande-RS. The anomalies of these elements in surface soil are considered a long-term reflection of the emissions in low atmosphere. The spatial distribution of Ni and V in the soil corresponded to the pattern of local winds. The threshold of 1.5 backgrounds of these metals markedly outlined the area of petrochemical emissions. Anomalies of Ni and V in surface soil have a rather different configuration in comparison with other metal tracers of urban impact: Cd, Cu, Pb and Zn.

Keywords: metal markers; petro-chemistry emission; urban environment.

**INTRODUÇÃO**

O monitoramento e a avaliação do impacto das emissões da indústria petroquímica são importantes devido ao efeito negativo sobre o meio ambiente e população.<sup>1,2</sup> Considerando-se a proximidade entre áreas residenciais e industriais, os efeitos nocivos dos elementos e compostos oriundos de emissões atmosféricas têm consequências sobre a saúde pública e a qualidade ambiental. A exposição de organismos a compostos aromáticos presentes no petróleo pode gerar efeitos carcinogênicos e mutagênicos.<sup>1</sup> Ademais, a exposição de organismos às cinzas geradas pela combustão de óleo pode acarretar lesões pulmonares.<sup>2</sup>

Entre os métodos de monitoramento e controle da dispersão de emissões industriais mais frequentemente usados destacam-se: modelagem numérica; monitoramentos da qualidade do ar e precipitações através de coleta periódica de amostras por meio de vários tipos de coletores.<sup>3,4</sup>

Quanto à modelagem numérica de dispersão, verifica-se uma lenta, mas contínua melhora na capacidade de previsão meteorológica. Essa melhora é devida não só à compreensão de processos importantes no campo da meteorologia, mas também ao rápido aumento da capacidade computacional. No entanto, a elaboração de modelos e sua validação encontram problemas significativos em áreas urbanas, onde a topografia irregular (devido à diversidade de edificações) modifica significativamente os componentes do movimento das correntes de ar junto ao solo, entorno de 1,5 m, na altura da respiração do homem. Modelos aplicados a regiões urbanas possuem um erro na estimativa de duas a três vezes as medições com a rede de coletores.<sup>5</sup> Também se verifica que os modelos numéricos de dispersão em áreas edificadas, ao nível do solo, podem tanto superestimar as concentrações como subestimar o alcance dos contaminantes.<sup>6</sup>

Da mesma maneira, a necessidade das amostragens pontuais para diagnóstico e monitoramento das emissões em geral requer o emprego de equipamentos com alto custo de aquisição e operação. Na cidade de Rio Grande atualmente existem apenas três estações de amostragem de material particulado atmosférico (*Hi vol* - FEPAM) para tentar abranger toda a área urbana e industrial. Este quadro determina a inviabilidade de uso de malhas amostrais de grande densidade e, assim, torna-se necessário um planejamento estratégico específico.

\*e-mail: felipeazevedo@gmail.com

Nota Técnica

2 Garcia et al. Quim. Nova

1 para investigações mais detalhadas em termos de sazonalidade e da ocorrência de contaminantes orgânicos.

3 O presente trabalho teve como foco investigar a possibilidade de uso da distribuição do Ni e V em solos superficiais urbanos como marcadores das zonas de impacto crônico causadas pelas emissões petroquímicas na atmosfera, em uma região densamente urbanizada.

4 **PARTE EXPERIMENTAL**

5 **Área de estudo**

6 O município de Rio Grande está localizado na zona estuarina da Lagoa dos Patos (RS) próximo à desembocadura no Oceano Atlântico e possui uma população de cerca de 190 mil habitantes, com taxa de urbanização superior a 95%.<sup>17</sup>

7 A refinaria de petróleo considerada neste estudo é a mais antiga do Brasil. Foi construída em meados de década de 1930, e teve suas instalações progressivamente envolvidas por áreas residenciais, resultando na atual configuração de zoneamento urbano (Figura 1S, material suplementar). As fontes de emissão da refinaria mudaram pouco ao longo de sua história, podendo ser consideradas fixas durante as últimas décadas de anos.

8 Os ventos predominantes na região são de nordeste durante o verão, e da direção sul durante o inverno, contudo, os ventos de nordeste são os dominantes ao longo do ano.

9 No que tange à geomorfologia, a região é formada por terraços lagunares, campos de dunas e barreiras lagunares. Especificamente na área urbana, foco desse estudo, essas características estão ausentes pela ocorrência de aterros, portanto, não existe a formação de solo propriamente dito. A textura do material no solo urbano é arenosa, rica em silicatos. Na região entorno encontram-se solos podzólicos ou arcia quartzosa, sendo suas características geoquímicas as mais adequadas para eventuais comparações.

10 **Amostragem**

11 Foram coletadas, entre os meses de abril e maio de 2008, um total de 98 amostras de solo nos arredores da refinaria, incluindo áreas urbana e industrial, em um raio máximo de 1,3 km das fontes de emissão (Figura 1S, material suplementar).

12 Para a coleta das amostras foram selecionados locais não alterados por aterros recentes, trânsito de pessoas, animais e/ou veículos e demais atividades que pudessem interferir na qualidade da amostra.

13 Foram coletados os primeiros centímetros da camada superficial do solo (0-5 cm) com o auxílio de uma pá de plástico. Essa camada foi escolhida, pois os marcadores investigados têm baixa tendência de serem lixiviados, acumulando-se na camada superficial dos solos.<sup>4</sup>

14 As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas ao laboratório, onde foram secas em estufas à temperatura de 51 80 °C. Após a secagem, as amostras foram desagregadas e peneiradas manualmente em malha de nylon de 63 µm.

15 Tendo em vista que os solos da região são essencialmente quartzo-arenosos procedeu-se à peneiragem com o objetivo de remover o material inerte, que tende a diminuir a concentração dos contaminantes e, assim, dificultar a interpretação ambiental. Ademais, as partículas mais finas são as que carregam a maior parte dos contaminantes, assim como possuem maior capacidade de serem ressuspensas, podendo ser vetores de contaminação através da respiração humana.

16 **Análises químicas**

17 As amostras de solo (fração < 63 µm) foram submetidas à digestão química, com sucessivos ataques a quente de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HCl, conforme o método EPA 3050b.<sup>18</sup>

18 Ni, Cu, Pb e Zn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica por chama ar-acétileno, utilizando-se um aparelho GBC 932AA, enquanto que V e Cd foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica através de atomização eletrotérmica (GF3000). A precisão e exatidão da análise foram aprovadas pela análise paralela de amostra de referência MESS-3<sup>19</sup> (Tabela 1). A análise demonstrou boa recuperação dos valores de referência na faixa de 95%. Todas as medidas foram feitas com controle de reprodutibilidade entre as réplicas com desvio padrão menor que 5%.

19 **Nível de referência e coeficientes de enriquecimento**

20 Dentre as diversas técnicas para a determinação de valores de *background* e níveis de referência,<sup>20</sup> utilizou-se o valor de concentração correspondente ao primeiro pico modal da distribuição como *background* urbano (BGurb) dos elementos metálicos dos solos.

21 O *background* urbano não tem o objetivo de estabelecer os níveis naturais dos elementos metálicos estudados na região. Esse valor corresponde ao nível de impacto pelos elementos estudados resultante das diversas fontes urbanas. Desta forma, o impacto por metais da indústria de refino de petróleo ficará sobreposto ao BGurb, podendo assim ser identificado.

22 Os coeficientes de enriquecimento (Kurb) foram determinados a partir da razão do teor da amostra pelo valor do BGurb.

23 **Dados meteorológicos**

24 Para comparação dos padrões de distribuição dos elementos com os fenômenos meteorológicos foi utilizada uma série de dados coletados pela Estação Meteorológica n° 83995, de Rio Grande, operada pelo Departamento de Geociências da FURG em convênio com o 8º Distrito de Meteorologia do Instituto Nacional de Meteorologia.

25 A série de dados utilizada representa três medidas diárias de velocidade e direção dos ventos entre 01/01/1990 e 31/12/2007.

26 **Tratamento estatístico**

27 A similaridade da presença dos elementos na área de estudo foi testada utilizando uma análise de Cluster, usando software<sup>21</sup> complementar ao MS Excel.<sup>22</sup>

28 Com os resultados dos Kurb foram gerados mapas de distribuição, utilizando software para interpolação (método Kriging) de resultados e produção de gráficos.<sup>23</sup>

29 **Tabela 1.** Valores certificados para o material de referência<sup>19</sup> e a taxa recuperação nos ensaios analíticos

MESS-3	Ni	V	Pb	Cd	Zn	Cu
Concentração Certificada	46,9 mg/kg	243 mg/kg	21,1 mg/kg	0,24 mg/kg	159 mg/kg	33,9 mg/kg
IC 95%	2,2	10	0,7	0,01	8	1,6
Recuperação	101%	98%	97%	102%	99%	125%
N (RSD)	12 (4,3%)	12 (0,9%)	12 (2,9%)	12 (0,7%)	12 (4,8%)	12 (3,9%)

30 IC, intervalo de confiança; N, número de réplicas; RSD, desvio padrão entre as réplicas

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A análise dos 6 metais nos pontos amostrados apresentou concentrações com distribuições distintas. As médias, desvio padrão e alcance dos teores encontrados no estudo para cada metal estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Média, desvio padrão, máximos e mínimos dos teores metálicos identificados, valores de BG<sub>ca</sub> calculados, BG natural para a região identificado por Vanz<sup>24</sup> e BG para solos pedonóicos relatados na ref. 23 (todos em mg/kg)

	Média (DP)	Alcance	BG <sub>ca</sub>	BG Vanz <sup>24</sup>	BG Beus <i>et al.</i> <sup>23</sup>
Ni	31,25 (16,74)	10,33-112,38	25	7,4	30
V	48,45 (23,30)	19,10-159,40	40	35	63
Zn	514,15 (242,01)	102,20-1614,42	400	21,9	41
Cu	124,71 (118,32)	24,94-826,75	100	5,8	15
Pb	234,97 (185,02)	38,11- 918,90	120	2,7	11
Cd	0,96 (0,76)	0,16-0,52	0,45	xx	0,50

Para a determinação do BGurb foi utilizada a distribuição das ocorrências dos teores conforme classes de teor (de acordo com suas distribuições em diferentes classes). Definiu-se como o valor de BGurb o primeiro pico de ocorrências, estabelecendo-se os valores de 0,45, 25, 40, 100, 120 e 400 mg kg<sup>-1</sup> para Cd, Ni, V, Cu, Pb e Zn, respectivamente (Figura 2S, material suplementar). Segundo Beus *et al.*,<sup>24</sup> o background mundial para Cd, Ni, V, Cu, Pb e Zn em solos arenosos do tipo podsol (Tabela 2) são, respectivamente, 0,50; 30; 63; 15; 11 e 41 mg kg<sup>-1</sup>.

A comparação destes valores indica que os solos urbanos na área estudada não estão, em geral, contaminados por Ni, V, e Cd. Mas a contaminação por Zn, Cu e Pb é considerada significativa e abrange a totalidade da região urbana estudada.

Na Tabela 2 estão também incluídos os valores do background dos metais pesados para a região, calculados a partir de solos arenosos não contaminados.<sup>23</sup> Verifica-se que os valores encontrados nesse trabalho são muito superiores, indicando que o impacto da urbanização é significativo para todos os elementos.

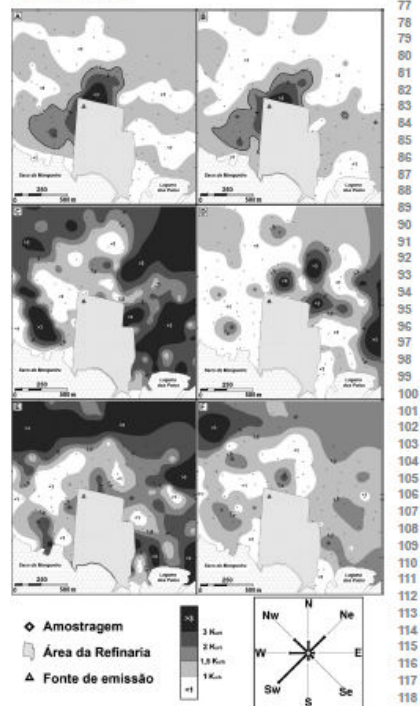
A análise de cluster foi testada com a similaridade conforme a correlação de Pearson (Tabela 3), demonstrando uma forte relação direta entre os elementos Ni e V (r = 0,88; p < 0,05, n = 98) e uma relação nula ou inversa desses elementos com os demais metais. A alta correlação entre Ni e V na área evidencia uma fonte comum para os dois metais. Além disso, os valores de BGurb calculados assemelham-se aos valores de BG mundial para ambos os elementos, indicando a ausência de demais fontes desse elemento na região. Os outros metais, como Pb e Zn, que não apresentaram correlação significativa com o cluster do Ni e V, também demonstraram correlação significativa e positiva entre si (r = 0,71; p < 0,05; n = 98). A correlação positiva entre Pb e Zn em solos contaminados e em precipitações sólidas urbanas é bem conhecida, sendo o resultado da parâgnese desses elementos em áreas urbanas.<sup>25</sup>

A Figura 1 apresenta a distribuição dos elementos estudados na camada superficial de solo. O Zn (Figura 1F) apresentou uma

**Tabela 3.** Matriz de similaridade conforme correlação de Pearson

	Ni	V	Zn	Cu	Pb	Cd
Ni	X	0,876	0,125	0,098	0,000	-0,007
V	0,876	X	0,006	0,090	-0,058	-0,006
Zn	0,125	0,006	X	0,202	0,705	0,338
Cu	0,098	0,090	0,202	X	0,221	0,209
Pb	0,000	-0,058	0,705	0,221	X	0,163
Cd	-0,007	-0,006	0,338	0,209	0,163	X

distribuição dos valores de Kurb bastante aleatória, com uma leve anomalia a noroeste da área estudada, que se aproxima da zona central da cidade. O Pb (Figura 1E) apresentou valores de Kurb elevados em vários trechos da área estudada, porém mais significativamente ao norte, nas proximidades do centro histórico da cidade. Nessa região encontra-se instalado um pólo pesqueiro e trata-se da área urbana mais antiga do município, com numerosas edificações do século XIX e meados do século XX. Tanto a manipulação de equipamentos de pesca, como a degradação da pintura dessas edificações já foram descritas como possíveis fontes desse elemento para o material particulado atmosférico.<sup>27</sup>



**Figura 1.** Variação espacial do enriquecimento de Ni, V, Cd, Cu, Pb e Zn (A-F) nos solos superficiais, ao redor da indústria de refino de óleo. A linha preta nos mapas de Ni e V (A e B) correspondem aos limites onde Kurb = 1,5. Os vetores na caixa da legenda representam a frequência de ocorrência do transporte eólico

O Cd apresentou diversas anomalias na área de estudo, com valores de Kurb bastante oscilantes em termos espaciais. No entanto, as anomalias mais significativas encontram-se a leste do domínio

investigado (Figura 1C), abrangendo as adjacências da zona portuária industrial, onde operava uma indústria de fertilizantes. Admite-se que essa antiga instalação seja responsável pelo enriquecimento de Cd no local. As indústrias de fertilizantes são reconhecidas por produzirem Cd para a região estuarina.<sup>28</sup> O Cu apresentou enriquecimento significativo apenas a leste da área estudada (Figura 1D), relacionando-se muito provavelmente com as atividades portuárias.

As distribuições espaciais dos Kurb dos metais Ni e V são similares e são muito diferentes dos demais elementos. Estes metais apresentaram os valores mais elevados exclusivamente próximos às fontes de emissão da refinaria de petróleo. As anomalias de ambos os metais estenderam-se desse sítio em direção sudoeste, de forma extensa e com menor gradiente; já em direção ao norte apresenta extensão mais reduzida e de gradiente mais intenso. Observa-se que as anomalias de Ni e V (Figuras 1A e B), além de restritas às proximidades das fontes de emissão da refinaria, concordam com o padrão de ventos da região. Verifica-se que as velocidades médias dos ventos de qualquer direção são muito semelhantes, portanto, a frequência da direção dos ventos tem um papel fundamental no transporte atmosférico (Figura 1). Nesse aspecto se destacam os ventos oriundos do nordeste, seguidos pelos de sudoeste, sudeste e oeste. Esse quadro ambiental é uma confirmação de que a anomalia desses metais é um resultado da dispersão aérea das emissões oriundas da atividade de refino de petróleo. O limiar de Kurb = 1,5 para ambos os elementos aparenta delimitar a abrangência do impacto.

Sendo assim, a população residente no interior da área ocupada pela anomalia tende a ser a mais susceptível ao provável impacto negativo da emissão da refinaria. Em um cálculo aproximativo, as anomalias de Ni e V (limite de Kurb = 1,5) sobrepostas ocupam cerca de 1% da área urbana residencial do município de Rio Grande, levando a uma estimativa de 1950 habitantes permanentemente impactados pelas emissões. Apesar do cálculo populacional aproximativo, considera-se essa área como uma zona crítica em relação à qualidade ambiental, justificando a implementação de futuros estudos específicos e pontuais sobre a qualidade do ar.

**CONCLUSÃO**

Os elementos metálicos Ni e V mostraram ser marcadores muito eficientes do impacto crônico de emissões atmosféricas oriundas de atividades de refino de petróleo. A distribuição dos teores nos solos superficiais demonstra uma forte relação entre a atividade industrial e o padrão de ventos, mesmo sob condições de densa construção urbana. O limiar de 1,5 BGurb para Ni e V demonstra claramente a área de influência das emissões da atividade de refino de petróleo na região urbana de Rio Grande (RS).

Os demais elementos analisados (Zn, Pb, Cu e Cd) não apresentaram relação com as atividades de refino, possuindo fontes oriundas de outras atividades do complexo portuário urbano-industrial da cidade de Rio Grande.

O estudo realizado apresenta-se como um exemplo da aplicação de marcadores metálicos no solo para mapear a contaminação atmosférica de atividades petroquímicas em uma área urbana, podendo ser reproduzido em outras regiões e servir de diagnóstico indireto da qualidade do ar.

O posicionamento de estações amostrais de qualidade do ar, o estabelecimento de locais para amostragem de compostos aromáticos e a investigação da ocorrência de endemias na população poderão ser adequadamente planejados e implantados, tendo por base a distribuição do Ni e V nos solos.

Sendo assim, o uso dos elementos Ni e V como ferramenta de diagnóstico ambiental mostra-se bastante eficaz, tanto devido aos custos reduzidos, quanto na reprodutibilidade da dispersão das emissões.

A abordagem empregada neste trabalho para o diagnóstico de emissões petroquímicas pode ser reproduzida em outras localidades no Brasil e exterior, servindo de diagnóstico de impacto ambiental e de embasamento para programas de monitoramento de qualidade do ar.

**MATERIAL SUPLEMENTAR**

Está disponível em <http://quimicanova.siq.org.br>, na forma de arquivo .PDF, com acesso gratuito e compreende a Figura 1S e a Tabela 1S.

**AGRADECIMENTOS**

À Agência Nacional do Petróleo (através do PRH-27) e ao CNPq pela concessão de bolsas, assim como à equipe do Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG (Toc. E. R. Seus e Acadêmicos G. C. Santos, T. B. Trojan e C. H. S. Campos) pelo apoio nas amostragens e etapas analíticas do estudo.

**REFERÊNCIAS**

- Preuss, R.; Angeer, J.; Drexler, H.; *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **2003**, *76*, 556, DOI: 10.1007/s00420-003-0458-1; Okona-Mensah, K. B.; Battershall, J.; Boobis, A.; Fielder, R.; *Food Chem. Toxicol.* **2007**, *43*, 1103; Lewtas, J.; *Mutat. Res/Reviews in Mutation Research* **2007**, *636*, 95, DOI: 10.1016/j.mrrev.2007.08.003.
- Kodavanti, U. P.; Hauser, R.; Christiani, D. C.; Meng, Z. H.; McGee, J.; Ledbetter, A.; Richards, J.; Costa, D. L.; *Toxicol. Sci.* **1998**, *43*, 204; Dye, J. A.; Adler, K. B.; Richards, J. H.; Dresher, K. L.; *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.* **1999**, *277*, 498; Ghio, A. J.; Silbajoris, R.; Carson, J. L.; Sames, J. M.; *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110*, 89.
- Chiffolleau, J.; Chauvaud, L.; Amouroux, D.; Barais, A.; Daffour, A.; Pécheyran, C.; Roux, N.; *Aquat. Living Resour.* **2004**, *17*, 273.
- International Institute for Applied Systems Analysis; *The Environmental Impacts of the Gulf War 1991*, IIASA: Luxemburgo 2004, IR-04-019.
- Campen, M. J.; Nolan, J. P.; Schladoweik, M. C. J.; Kodavanti, U. P.; Evansky, P. A.; Costa, D. L.; Watkinson, W. P.; *Toxicol. Sci.* **2001**, *64*, 243.
- De Santis, F.; Fino, A.; Menichelli, S.; Vazzana, C.; Allegrini, I.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 782.
- Kea, L.; Liu, W.; Wang, Y.; Russell, A. G.; Edgerton E. S.; Zheng M.; *Sci. Total Environ.* **2008**, *394*, 290.
- Sadiq, M.; Mian, A. A.; *Atmos. Environ.* **1994**, *28*, 2249.
- Sokół, T.; Riolo, C.; Alberti, G.; Gallorini, M.; Peloso, G. F.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *181*, 45.
- Hanna, S. R.; Brüster, R.; Franzese, P.; *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 5069, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.08.014.
- Venkataram, A.; Isakov, V.; Yuans J.; Pankratz D.; *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 4633, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.05.018.
- Harada, Y.; Lee, S.; Babayco, C. B.; Cliff, S. S.; Perry, K. D.; Kelly, P. B.; *American Geophysical Union 2005. Fall Meeting*, 847.
- Payet, C.; Brysselbout, C.; Morné, J.; Lichtfouse E.; *Naturwissenschaften* **1999**, *86*, 484.
- Barwise, A. J. G.; *Energy Fuels* **1990**, *4*, 647.
- Barbante, C.; Bouton, C.; Moresu, A.; Ferrari, C.; Van de Velde, K.; Cozzi, G.; Turatta, C.; Cescon, P.; *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 960, DOI: 10.1039/b208142c.
- FEPA; LO nº 4886/2006/DL, 2006.
- EMS Consultoria; *Atlas do desenvolvimento humano no Brasil*, 2003.
- U.S.E.P.A.; *Method 3050B (SW-846): Acid Digestion of Sediments, Sludge, and Soils*, 1996, Revision 2.12.
- NRC Canada; *Cert. Ref. Mat. data sheets*, 2009.
- Reimann, C.; Filzmoser, P.; Garrett, R. G.; *Sci. Total Environ.* **2005**,

1 346, 1, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.023. 66  
 2 21. statsoftXL; *Version 1.5; Statistical Power for MS Excel*, University of 67  
 3 Western Austrália, 2005. 68  
 4 22. Microsoft Professional Edition; *Microsoft Office Excel 2003*; Microsoft 69  
 5 Corporation, 2003. 70  
 6 23. Golden Software, Inc; *Surfer Version 8.00; Surface Mapping System*; 71  
 7 Golden Colorado, 2002. 72  
 8 24. Beus, A. A.; Grabopvkaia, L. I.; Tichonova, N. B.; *Environmental 73  
 9 Geochemistry*, Nedra: Moscow, 1976. 74  
 10 25. Vanz, A.; *Dissertação de mestrado*, Fundação Universidade do Rio 75  
 11 Grande, Brasil, 2000. 76  
 12 26. Saet, Y. E.; *Environmental Geochemistry*, Nedra: Moscow, 1990. 77  
 13 27. Vanz, A.; Mirlean N.; Baisch P.; *Quim. Nova* 2003, 26, 25; Mirlean, N.; 78  
 14 Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M. L.; Conceição, R.; Chemale, F.; 79  
 15 *Atmos. Environ.* 2005, 39, 6204, DOI:10.1016/j.atmosenv.2005.07.002. 80  
 16 28. Baisch, P. R.; Niencheski, F.; Lacerda, L. *Em Metals in Coast Environ- 81  
 17 ments of Latin America*; Sedliger, U.; de Lacerda, L.; Patchinerlam, S. 82  
 18 R., eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1988. 83  
 19 84  
 20 85  
 21 86  
 22 87  
 23 88  
 24 89  
 25 90  
 26 91  
 27 92  
 28 93  
 29 94  
 30 95  
 31 96  
 32 97  
 33 98  
 34 99  
 35 100  
 36 101  
 37 102  
 38 103  
 39 104  
 40 105  
 41 106  
 42 107  
 43 108  
 44 109  
 45 110  
 46 111  
 47 112  
 48 113  
 49 114  
 50 115  
 51 116  
 52 117  
 53 118  
 54 119  
 55 120  
 56 121  
 57 122  
 58 123  
 59 124  
 60 125  
 61 126  
 62 127  
 63 128  
 64 129  
 65 130

**MARCADORES METÁLICOS COMO AVALIAÇÃO DO IMPACTO CRÔNICO DE EMISSÕES PETROQUÍMICAS EM ZONA URBANA**

Felipe Azevedo de Paula Garcia\*, Nicolai Mirlean e Paulo Roberto Baisch  
 Instituto Oceanográfico, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 08, s/n, 96201-900 Rio Grande – RS, Brasil

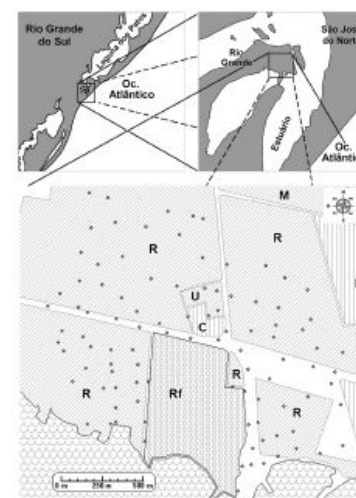


Figura 1S. Localização da área de estudo, distribuição das atividades antrópicas e locais de amostragem de solo. M, Marinha do Brasil; R, Residência; U, Universidade; P, Zona Portuária; C, Companhia de energia elétrica; Rf, Refinaria; ◊, Amostras

Tabela 1S. Ocorrências por classes de teor para cada elemento, com o primeiro pico modal destacado, e estabelecimento do valor de BCGurb

Elemento	mg/kg	Classes de teor e respectivas ocorrências															BCG <sub>urb</sub>	
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75		>80
Ni	mg/kg	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	>80	25 mg/kg
	ocor.	0	3	6	16	28	15	13	1	4	6	2	0	1	0	0	3	
V	mg/kg	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	>160	40 mg/kg
	ocor.	0	9	20	23	22	9	5	3	3	1	1	0	0	1	0	1	
Zn	mg/kg	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1.000	1.100	1.200	1.300	1.400	1.500	>1.600	400 mg/kg
	ocor.	3	6	14	22	16	12	13	4	5	1	0	0	0	1	0	1	
Cu	mg/kg	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	>320	100 mg/kg
	ocor.	2	9	12	20	27	2	11	0	3	1	1	2	1	0	0	7	
Pb	mg/kg	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420	450	>480	120 mg/kg
	ocor.	1	7	12	14	12	12	5	5	6	3	5	1	1	1	0	13	
Cd	mg/kg	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	0,90	1,05	1,20	1,35	1,50	1,65	1,80	1,95	2,10	2,25	>2,40	0,45 mg/kg
	ocor.	4	11	21	17	5	7	3	1	8	3	9	2	1	1	0	5	

\*e-mail: felipeoceanofag@gmail.com

Material Suplementar

56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)