



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA CONTAMINAÇÃO NO SOLO POR METAIS CD, PB, NI E MN
NO PÓLO INDUSTRIAL DE FUNDIÇÃO EM LOANDA, PARANÁ.**

Luciana da Conceição Pavanelli
Maria Aparecida Faustino Pires
Carlos Sérgio da Silva

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA CONTAMINAÇÃO NO SOLO POR METAIS Cd, Pb, Ni E Mn NO PÓLO INDUSTRIAL DE FUNDIÇÃO EM LOANDA, PARANÁ.

Luciana da Conceição Pavanelli²; Maria Aparecida Faustino Pires³; Carlos Sérgio da Silva⁴

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de investigar a contaminação do solo da cidade de Loanda-PR decorrente da emissão de contaminantes provenientes do processo das indústrias de fundição, através da determinação de concentração de Cd, Pb, Ni e Mn, com base nos valores orientadores estabelecidos pela CETESB. Foram selecionados três pontos de amostragem, sendo um na direção dos ventos, um oposto e um central, e coletados dois horizontes, 30 e 60 cm de profundidade. As amostras foram então secas, peneiradas e quarteadas. A extração foi feita através do processo de digestão em forno de microondas com ácido nítrico concentrado, conforme metodologia EPA 3051, e analisadas em espectrômetro de emissão de plasma induzido. Os resultados mostraram contaminação de chumbo e níquel.

Palavras-chaves: metais, contaminação de solo, fundição, espectrometria de emissão de plasma induzido.

Introdução

Os metais estão freqüentemente presentes nas ferramentas que permitem avanços tecnológicos, mas apesar de tanta conveniência, apresenta ameaças potenciais e reais à saúde humana, fato que gera problemas às estruturas políticas e administrativas do Estado moderno. Muitos dos produtos ou resíduos surgem no local de trabalho, no ar, na água, no alimento ou no solo, como contaminantes do processo de produção ou consumo (MONTORO & NOGUEIRA, 1983 e CHASIN & PAOLIELLO, 2001).

Há processos industriais, especialmente nos processos de fundição, que apesar de todo o avanço tecnológico, são motivo de discussão de inúmeros trabalhos científicos, pois ainda é preocupante a contaminação ao meio ambiente (água, ar, solo), bem como aos trabalhadores, (CARDOSO & SILVA, 2000).

A contaminação do solo é um fator de preocupação ambiental e de saúde pública, uma vez que, funcionando como um filtro, o solo tem a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. A migração dos poluentes através do solo para as águas subterrâneas e superficiais constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos principalmente os utilizados para abastecimento público (CASARINI, 2001).

O solo é um compartimento natural constituído por componentes minerais e orgânicos, com suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Sua composição é extremamente diversa, heterogênea e governada por muitos fatores. Os elementos metálicos encontrados com maior freqüência no solo são: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Al, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb (CETESB, 2002). Dessa forma, um solo pode ser considerado isento de contaminação quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural.

Devido ao solo ser um bem de propriedade privada e estar sob a influência de muitos fatores externos, tais como aspectos geológicos, aspectos culturais e sociais, forma de uso e ocupação do solo, históricos industriais, aspectos econômicos, sistema legal e administrativo, tecnologias disponíveis etc., não existe ainda uma abordagem internacional padronizada, portanto a CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo, adotou valores orientadores denominados *valores de referência de qualidade*, *valores de alerta* e *valores de intervenção*, para subsidiar decisões e o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação, visando à saúde pública e a qualidade do solo e das águas subterrâneas (CETESB, 2002).

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a contaminação do solo decorrente da emissão de metais provenientes do processo das indústrias de fundição da cidade de Loanda, através da determinação da concentração de Cd, Pb, Ni e Mn, com base nos valores orientadores estabelecidos pela CETESB, visando à adequação do processo de forma a minimizar o impacto ambiental e promover a saúde pública.

Fundições são processos industriais empregados para obtenção de objetos metálicos na forma desejada. O processo é composto por cinco etapas: macharia (confecção do molde interno), fundição/vazamento (derrame no molde do metal fundido à 960-980°C sobre o macho), desmoldagem / limpeza / usinagem / tamboreamento (retirada do macho), tratamento de superfície (galvanoplastia). (BEELEY, 1972). Utiliza-se uma liga de latão (Zn-Cu), a qual contém as impurezas distribuídas entre não metais, semi-metais e metais, incluindo cádmio, chumbo, manganês e níquel.

Os processos de carga de fornos e acabamento geram poeiras metálicas, enquanto que na fusão e vazamento há emissão de fumos, especialmente quando a temperatura de ebulição do metal for menor do que a usada no processo, dessa forma os metais são dispersos na atmosfera, gerando contaminação no ambiente interno e externo (CARDOSO & SILVA, 2000).

O chumbo, manganês e níquel estão presentes em vários minérios e são abundantes na crosta terrestre (NEMA, 1980). Sendo assim, suas concentrações em solos depende das características geotérmicas, das transformações ambientais, da atividade de microrganismos e incorporação pelas plantas.

A quantidade absorvida pelo organismo é determinada não somente pela quantidade, mas também pelas propriedades físico-químicas de seus compostos, das quais tamanho e solubilidade são fatores fundamentais (COOGAN, 1989).

A toxicidade em relação à humanos e animais é diferente em termos de absorção e distribuição pelo organismo devido à toxicinética peculiar de cada composto. (CHASIN & CARDOSO, 2001). A carcinogenicidade é bastante debatida na literatura e verificada em animais de experimentação (BOYSEN, 1982; DOLL et al., 1970; KASPRZAK et al., 1983; SHANON et al., 1984).

Segue TABELA 1 relacionando as características relevantes aos metais de interesse nesse trabalho:

TABELA 1- Principais características dos metais estudados no solo

Metal	Concentração média (mg.kg-1)	Ponto de ebulição (°C)	Fatores que afetam mobilidade	Principais efeitos à saúde
Cd	0,1-0,4 ⁽¹⁾	767 (emite fumos altamente tóxicos) ⁽²⁾	pH, reações óxido-redução, formação de complexos ⁽¹⁾	Nefrotóxico Carcinogênico ⁽²⁾
Pb	10-70 ⁽⁴⁾		Erosão do solo contaminado ^(4,5)	Saturnismo ^(6,7)
Mn	40-900 950 subsolo ⁽⁸⁾	1962 450 auto-ignição nuvens de poeira, forma óxidos ^(9,10)	pH ácido, solo aerado ⁽⁸⁾	Essencial à processos fisiológicos vegetais e animais SNC – Parkinsonismo mangânico ⁽⁸⁾
Ni	75 ⁽¹¹⁾	2913 ⁽¹¹⁾	Solúvel em água e pH ácido ⁽¹²⁾	Carcinogênico Dermatite de contato Estrutura DNA ⁽¹¹⁾

(1) WHO, 1992; (2) HSDB, 2001; (3) ATSDR, 1995; (4) WHO, 1995; (5) THORTON, 1989; (6) PAOLLIELO & CHASIN, 2001; (7) ZWENNIS et al., 1990; (8) WHO, 1981; (9) CHEMINFO, 2000; (10) HSDB, 2000; (11) WHO, 1991; (12) SUDERMAN, 1989.

A TABELA 2 mostra a lista de valores orientadores para proteção da qualidade dos solos estabelecida pela CETESB:

TABELA 2- Valores orientadores para solo (CETESB)

Substância	Referência (VR)	Alerta (VA)	Solos (mg.kg ⁻¹)		
			Intervenção (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio	<0,5	3	10	15	40
Chumbo	17	100	200	350	1200
Manganês	n.e	n.e	n.e	n.e	n.e
Níquel	13	30	50	200	300

n.e: não estabelecido

Material e método

Local de amostragem:

A cidade de Loanda foi eleita como local de estudo devido à existência de um pólo de fabricação de peças de metais sanitários, agrupando empresas de fundição e galvanicas.

Localizada à noroeste do Paraná, Loanda abrange uma área total de 741,684 km² com uma população urbana de 16.933 habitantes (dados de 2000) e uma população rural de 2.600. Seu clima é tropical superúmido, com meses mais quentes (temperatura média superior a 22° C), meses mais frios isentos de geadas (temperatura média superior a 18° C), sem estação seca (EMBRAPA).

Método de amostragem:

O programa de amostragem de solo foi baseado nos procedimentos adotados pela CETESB, 2002, o qual objetiva assegurar a obtenção de informações confiáveis a respeito da existência, concentração e distribuição de determinadas substâncias na área investigada, devendo ser observados no plano de amostragem a orientação, densidade e forma da malha de amostragem.

A seleção dos pontos de coleta foi baseada no emprego de um esquema com distribuição sistemática (malha de amostragem). Segundo a Agência Ambiental Americana (EPA), a experiência e as considerações teóricas mostram que na maioria dos casos a aplicação de uma malha regular com distribuição sistemática dos postos de amostragem mais práticos gera um retrato da variação das propriedades do solo existentes no local. Tem a facilidade de implantação no campo e a possibilidade de adensamento do número de postos em que for necessário, por meio de amostragem direcionada. (CETESB, 2002).

Foi utilizada uma malha semi-circular por apresentar-se vantajosa na investigação da distribuição dos poluentes próximos ao foco de contaminação, onde o centro da malha é a fonte de emissão do poluente (a indústria) e o semi-circulo selecionado é a área rural, a outra metade é área urbana. Um ponto de amostragem foi orientado na direção do fluxo de dispersão dos poluentes, seguindo a direção predominante dos ventos, denominado DV. O outro ponto é oposto à direção dos ventos, em que há descarte da água do tratamento de superfície diretamente no solo, denominado SE. O terceiro ponto ao meio, onde há uma saída de escoamento de água de chuva e de lavagem da área interna da fábrica, denominado M, demonstrado na FIGURA 1.

A profundidade de interesse para a amostragem do solo varia de acordo com o seu uso (agrícola, água subterrânea), população exposta e vias de exposição (CETESB, 2002) e foram coletadas utilizando um trado de rosca, em duas profundidades: A- 0 a 30cm (solo de superfície, profundidade relevante para absorção via ingestão e via contato direto - absorção termal, zona radicular, camada antropogênea, profundidade máxima alcançável por criança e horizonte de cultivo) e B- 30 a 60 cm (solo para agricultura).

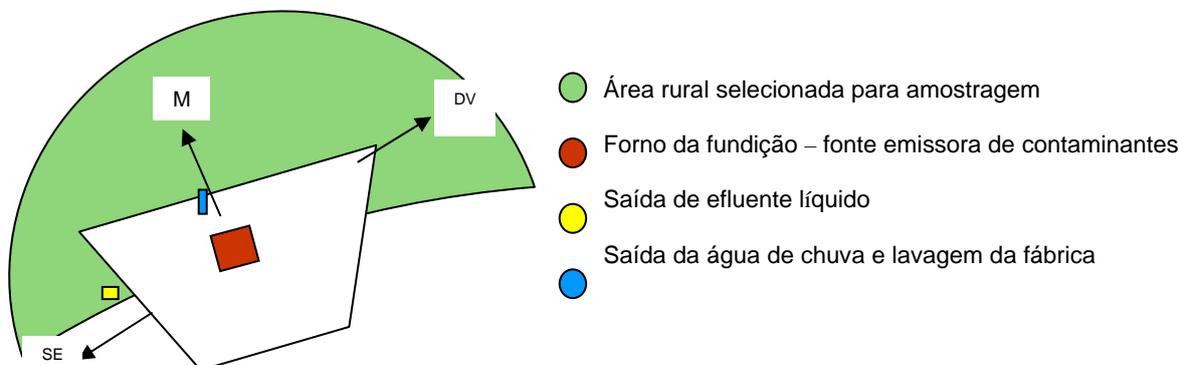


FIGURA 1 - esquema do programa de amostragem

Método de análise

As amostras de solo foram secas e peneiradas em peneiras de abertura 2mm, quarteadas afim de obtenção de três amostras representativas, contendo aproximadamente 0,5g de solo.

Cada amostra foi submetida ao procedimento de digestão ácida, por adição de 10mL de ácido nítrico concentrado por 15 minutos à pressão de 110psi, utilizando forno de microondas, marca CEM. As amostras digeridas foram transferidas quantitativamente para um balão de 100mL utilizando água Milli-Q e filtradas com filtro de papel qualitativo, e posteriormente analisadas por espectrometria de emissão de plasma induzido, seqüencial e tocha axial, marca Spectrum, modelo M120, e analisadas em triplicata.

Resultados e discussões

A tabela 2 mostra os resultados da determinação das concentrações de cádmio, chumbo, manganês e níquel, correlacionando-os aos valores orientadores estabelecidos pela CETESB:

TABELA 2- Concentração de chumbo, cádmio, manganês e níquel no solo em mg.kg⁻¹

	DV A	DV B	MA	MB	SE A	SE B	VR	VA	VI
Pb	64,97	51,12	140,03	19,18	17,25	17,90	17	100	200
Cd	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,5	3	10
Mn	84,7	94,72	75,23	139,29	167,21	187,70	n.e	n.e	n.e
Ni	14,5	10,87	189,98	6,34	161,31	90,75	13	30	50

VR: valor de referencia; VA: valor de alerta; VI: valor de intervenção; DV: direção dos ventos; M: meio; SE: saída de efluente.

n.e: não estabelecido

Os teores encontrados de Cd são insignificantes, pois estão abaixo do limite de detecção do método desenvolvido.

Bem como os teores de chumbo encontrados no ponto de saída do efluente líquido não são preocupantes, pois estão dentro da faixa dos valores de referência estabelecidos pela CETESB 2001, o que indica o limite de qualidade para um solo ser considerado limpo. Já os teores encontrados na direção dos ventos e no horizonte B da saída de efluente líquido estão acima dos valores de referência, indicando a necessidade de mais investigações. Porém, o resultado encontrado no ponto M em que há um escoamento da água de chuva e lavagem da fábrica é preocupante, pois se encontra acima do valor de alerta, o qual indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, exigindo um monitoramento das águas subterrâneas e um controle da fonte de poluição.

O chumbo é fortemente adsorvido à matéria orgânica, e embora não esteja sujeito à lixiviação, pode entrar nas águas subterrâneas como resultado da erosão do solo contaminado. Quando as concentrações se aproximam ou excedem a capacidade de troca catiônica do solo, induz-se o escoamento do metal, portanto solos próximos a fundições podem apresentar condições favoráveis à lixiviação (LIN et al., 1998).

Estudos realizados por BELLINGER e SAVITZ em 1997 mostraram que os níveis naturais de chumbo encontrados em solos rurais estão em concentrações menores que 30ppm, entretanto em áreas próximas à fundição esse valor ultrapassa de 10.000ppm.

Aqui no Brasil, estudos preliminares e solos superficiais na zona rural, próximas a refinarias, desativadas, de chumbo em Adrianópolis-PR apontaram para concentrações que variam entre 117,4-6.406 mg.kg⁻¹ (CUNHA et al., 2001)

A contaminação industrial pode resultar em concentrações de chumbo em plantas iguais a 30 mg.kg⁻¹ ou mais. Gêneros alimentícios provenientes de plantas contém mais chumbo do que os de origem animal (DUDKA, MILLER, 1999).

Já o níquel é preocupante, pois os resultados evidenciam risco potencial à saúde humana, uma vez que os valores encontram-se muito acima do valor de intervenção.

Chuvas ácidas pronunciam a tendência de mobilidade do níquel no solo, aumentando sua concentração em lençóis freáticos e assim elevam o potencial de toxicidade para plantas, microrganismos e animais (SUNDERMAN et al., 1989). Concentrações acima de 50 mg.kg⁻¹ são usualmente tóxicas para plantas (WHO, 1991).

Um trabalho realizado pela WHO 1991 estima que a emissão global a partir de atividade antrópica é de 1,0 x 10⁹kg, na qual atividades de fundição representam 1,0 x 10⁶kg/ano, índice que supera a emissão natural. O transporte e a distribuição do níquel particulado são influenciados pelo tamanho das partículas e pelas condições meteorológicas.

BENCKO, 1983 diz que, de maneira geral, indústrias de fundição possuem duas potenciais fontes de emissão de níquel, a fusão do metal em que o níquel é emitido na forma de poeira e aerossóis, e no processo de tratamento de superfície (galvanoplastia) na forma de sais de níquel e sulfato de níquel. A indústria em questão gera contaminação principalmente no processo de tratamento de superfície.

A figura 2 mostra a relação entre os resultados obtidos nos horizontes A e B, o que permite avaliar a diferença das concentrações ao longo do perfil do solo.

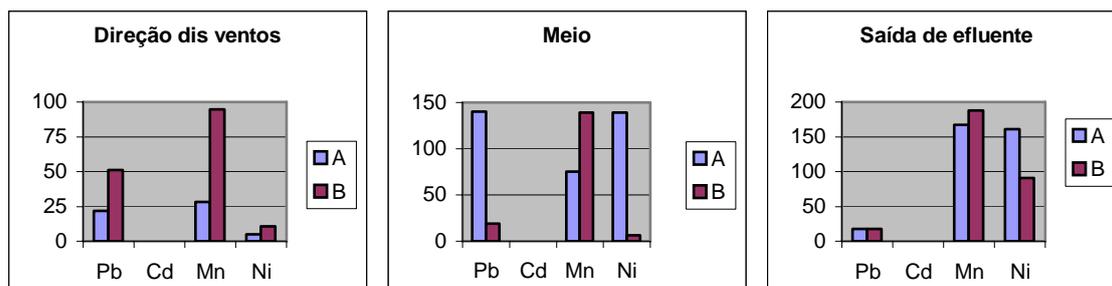


FIGURA 2: Relação entre as concentrações dos metais em mg.kg⁻¹ nos horizontes A e B

Observa-se então que na direção dos ventos, o horizonte B está mais contaminado. Isso ocorre porque os metais são depositados pela ação do vento, tendendo assim a infiltrarem-se no perfil do solo.

Bem como na saída de efluente, há predominância dos metais no horizonte A devido ao escoamento da água do tratamento de efluentes diretamente no solo.

Já no ponto ao meio, os metais predominam no horizonte A devido ao escoamento da água, a qual carrega o metal pela superfície do solo.

Conclusão

A investigação preliminar da contaminação do solo nos arredores da indústria de fundição, objeto deste trabalho, infere níveis preocupantes de contaminação de chumbo e níquel, os quais são transferidos para o ambiente externo da fábrica através da água do tratamento de efluentes, derramada diretamente no solo e da água de lavagem e escoamento de chuva, exigindo assim ações corretivas no processo industrial, o qual é a fonte emissora dos poluentes, monitoramento das águas subterrâneas para possíveis, bem como uma possível maneira de eliminação desses contaminantes das áreas que já foram caracterizadas como risco potencial à saúde humana.

Agradecimentos

Agradeço à FUNDACENTRO pelo apoio financeiro ao projeto e ao IPEN e toda sua equipe técnica, especialmente Maricel e Marlene pela colaboração na realização do trabalho.

Referências Bibliográficas

- [ATSDR]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 1997.
- [ATSDR]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 1993.
- BEELEY, P. R. **Foundry technology**. Butterworth London, 1972.
- BELLINGER, D.; SCHWARTZ, J. Effects of lead in children and adults. In: STEELAND, K.; SAVITZ, D. A. A. (Eds.). **Topics in environmental epidemiology**. New York: Oxford University Press, 1997. cap. 14, p. 314-349.
- BENCKO V. **Nickel: a review of its occupational and environmental toxicology**. J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol. Prague, v.27, p. 237-247, 1983.

- BOYSEN M, SOLBERG LA, ANDERSEN I, HOGETVEIT AC, TORJUSSEN W. **Scand J Work Environmental Health**. Helsinki, v.8, p. 283-289, 1982.
- CARDOSO, M. L.; SILVA, C. S. da; **Relatório de visita para Levantamento Preliminar de Riscos Físicos e Químicos**, FUNDACENTRO, 2000.
- CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L. ; LEMOS, M.M. G. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. (R321).
- CETESB. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. CETESB, GTZ. 2.ed. São Paulo : CETESB, 2001.
- CHASIN, A. A. M; CARDOSO, M. L.; **Ecotoxicologia do Cádmio e seus Compostos**. Série Cadernos de referencias ambiental v.6. NEAMA. Salvador – BA. 2001.
- CHASIN, A. A. M; PAOLIELLO, M. M. B.; **Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos**. Série Cadernos de referencias ambiental v.3. NEAMA. Salvador – BA. 2001
- [CHEMINFO] **Chemistry Information**. Canadian Center for Occupational Health and Safety, Nov., 2000.
- COOGAN TP, LATTA DM, COSTA M, SNOW ET. **Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds**. Crit Rev Toxicol, Cleveland, v.19, p. 341-385, 1989.
- COSTA M, HECK DJ, ROBISON SH. **Seletive phagocytosis of crystalline metal sulfite particles and dna strands break as a mecanism for the indution of cellular transformation**. Cancer Res, Philadelphia, v. 42, p. 2757-2763, 1982.
- CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPTANI, E. M. **Contaminação humana por chumbo no alto do Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. Rio de Janeiro, 2001.
- DOLL R, MORGAN LG, SPEIZER FE. **Cancers of the lung and nasal sinuses in nickel workers**. Br J Cancer, London, v. 24, p. 623-632, 1970.
- DUDKA, S.; MILLER, W. P. **Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food Chain**. J.Eenviron. Sci. Health, B34, n.4, p.681-708, 1999.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro, 1997.
- EPA. **Methods 3051 - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, USA, 1994.
- [HSDB], HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Cadmium**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2000.
- LIN, Z., HARSBO, K., AHLGREN, M., QVAFORT, U. **The source and fate of Pb in contaminated soil at the urban area of Falun in central Sweden**. Sci Total Environ, v. 209, p.47-58, 1998.
- MENA, I. **Manganese**. In: WALDRON, H. A. (Ed.) Metals in the environment. 1st ed. London: Academic Press, p. 199-220, 1980.
- MONTORO, A. F.; NOGUEIRA, D. P.; **Meio Ambiente e Câncer**. Ed. T. A. Queiroz. São Paulo. 1983.
- MUSHAK P. **Metabolism and systemic toxicity of nickel**. In: Nrigau, J. O. Nickel in the environment. New York, p. 499-523, 1980.
- RAMACHANDRAN, V.; D´SOUZA, T. J. **Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese in soils amended with sewage sludge and city compost**. Bull. Environ. Contam. Toxicol., New York, v. 61, p. 347-354, 1998.
- SHANNON HS, JULIAN JA, ROBERTS RS. **A mortality study of 11500 nickel workers**. JNCI J. Nat. Cancer Inst., Bethesda, v. 73, p. 1251-1258, 1984.

- SUNDERMAN Jr FW, HOPFER SM, SWEENEY KR, MARCUS AH, MOST BM, CREASON j. **Nickel absorption and kinetics in human volunteers**. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Washington, v. 191, p. 5-11, 1989.
- THORNTON, I.; RAMSEY, M.; ATKISON, N. **Metals in the global environmental: facts and misconceptions**. Ontario: ICME, 1995.
- THORNTON, I. **Metals in the global environmental**. 1st ed. Ottawa: Int. Council on Metal and the Environment, 1995.
- [WHO]- World Health Organization. - Environmental Health Criteria 134 - **Cadmium**. Geneva: WHO, 1992.
- [WHO]. World Health Organization. - Environmental Health criteria 165 - **Inorganic Lead**. Geneva: WHO, 1995.
- [WHO]. World Health Organization. - Environmental Health criteria 17 - **Manganese**. Geneva: WHO, 1981.
- [WHO]. World Health Organization. - Environmental Health criteria 15 - **Nickel**. Geneva: WHO, 1991.
- ZWENNIS, W. C. M.; FRANSSEN, A. C.; WIJNAS, M. J. **Use zinc protoporphyrin in screening individuals for exposure for lead**. Clin. Chem.. v. 26, n. 8, p.1456-1459, 1990.

Abstract

This work has the objective to investigate the soil contamination of the city of Loanda-PR as result of the emission of contaminants from the industrial foundries, determined from the concentrations of Cd, Pb, Ni and Mn, based on the guidelines set out by the CETESB. Three points of sampling, were selected: one in the direction of the prevailing wind, one in opposite and one in between, samples were collected from two layers: one at 30 and another at 60 cm of depth. The samples were then dried, sieved and quartered. The digestion was carried out microwaves oven with nitric acid as EPA 3051 methodology and analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry. The results had shown contamination of lead and nickel.

Key-words: metals, soil contamination, foundry, inductively coupled plasma mass spectrometry.