

XII-152 - DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS NO SOLO DA FAZENDA RANCHO ALEGRE NO MUNICÍPIO DE BUJARU/PARÁ

Aline Nascimento Pereira⁽¹⁾

Discente do curso de Engenharia Ambiental pela Faculdade Estácio Belém.

Ana Carla de Oliveira Pires⁽²⁾

Discente do curso de Engenharia Ambiental pela Faculdade Estácio Belém.

Bianca Altair Nogueira Cabral⁽³⁾

Discente do curso de Engenharia Ambiental pela Faculdade Estácio Belém.

MSc. Ronaldo Magno Rocha⁽⁴⁾

Químico Industrial pela Universidade Federal do Pará. Professor Titular da Faculdade Estácio Belém.

MSc. Rosalva de Nazaré Oliveira Albuquerque⁽⁵⁾

Engenheira Agrônoma pela Universidade Federal Rural da Amazônia. Professora Titular da Faculdade Estácio Belém.

Endereço⁽¹⁾: Av. Perimetral, 1566, casa A– Marco – Belém –PA – CEP: 66095-780 – Brasil – Tel: (91) 3254-9263 – e-mail: aline.ciamb@gmail.com.

RESUMO

A aplicação de adubos orgânicos em área agrícolas é uma alternativa para reciclagem dos resíduos provenientes da atividade de curtimento. Dentre os resíduos com potencial para aproveitamento agrícola estão os chamados resíduos ou lodos de curtume. O lodo de curtume que antes era despejado nos efluentes e no solo sem qualquer tipo de reaproveitamento é hoje utilizado como adubo orgânico para fertilização do solo. Este adubo já vem sendo utilizado em algumas regiões do Brasil e se constitui em uma fonte alternativa de matéria orgânica a ser utilizada pelos agricultores. O presente trabalho objetiva determinar concentração de metais pesados no solo da Fazenda Rancho Alegre, município de Bujará – PA, no intuito de avaliar o processo de tratamento do lodo após curtimento do couro, e se justifica, a fim de encontrar possíveis soluções para o descarte correto de lodo de curtume, tendo em vista que o mesmo apresenta condições de risco à saúde, além de danos ambientais, provenientes da concentração de metais pesados. A técnica utilizada para quantificar o metal pesado em solo foi a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama para a quantificação de Cromo Total (Cr) e Chumbo (Pb), que consiste em analisar o solo em meio aquoso por intermédio da adição de ácidos e auxílio de uma fonte de microondas para abertura da mesma. Para o Hg foi utilizada a técnica de vapor frio, que consiste basicamente em uma mineralização oxidante seguida da redução do mercúrio ao seu estado elementar, objeto de estudo do trabalho. Através das análises laboratoriais realizadas, que apesar de terem sido apontados níveis traços de Pb e Hg, não se pode afirmar que a área esteja contaminada, pois os níveis estão abaixo do limite de detecção do equipamento e dos valores máximos permitidos pelas legislações vigentes. Quanto aos níveis de Cr, os mesmos apresentaram altas concentrações no solo, mesmo em áreas onde não houve aplicação do lodo de curtume, podendo ser justificado pela lixiviação.

PALAVRAS-CHAVE: Lodos de Curtume, Áreas Agrícolas, Fertilidade dos Solos, Metais Pesados.

INTRODUÇÃO

O processamento de couro gera em torno de aproximadamente 10 kg de resíduos (base seca), por pele processada, desde a matéria-prima (couro cru) até o seu acabamento. Dependendo da finalidade a que se destina o produto acabado do couro, existem variações no processo de curtimento, que pode ser feito com tanino (vegetal), com Cromo ou pela mistura de ambos. O curtimento com Cromo tem sido o mais utilizado (Castilhos, 1998). No Estado do Pará, a produção de couro ainda se restringe, basicamente, à produção do couro cru (salgado) e o *wet blue*.

Técnicas capazes de realizar todas as operações de curtimento, desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado é conhecida como curtume integrado. Já o curtimento conhecido como curtimento *wet blue*, processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso, ou seja, apenas uma etapa do processo de curtimento.

O processamento de couros gera resíduos líquidos e sólidos, curtidos e não curtidos e o lodo, objetivo do estudo, que é gerado na estação de tratamento de efluentes-ETE. A utilização direta do lodo de curtume em solo vem sendo estudada nos últimos anos para fins de melhoria da fertilidade do solo e consequentemente nutrir as plantas.

Apesar dos efeitos benéficos no lodo, este pode apresentar, também, uma série de metais pesados potencialmente tóxicos, tais como: zinco, cobre, níquel, chumbo, cádmio, cromo e mercúrio, entre outros. Alguns desses elementos são micronutrientes essenciais às plantas e animais e, outros não têm nenhuma função biológica conhecida (Oliveira et al., 2003). Alguns estudos mostram que o lodo de curtume apresenta capacidade de aumentar o crescimento vegetal e melhorar a fertilidade do solo. Por outro lado, a aplicação do lodo de curtume tem ocasionado aumento na salinidade, no pH e no conteúdo de Cr do solo.

Nos solos contaminados por metais pesados, os métodos de extração sequencial têm sido usados para identificar as frações químicas, nas quais esses elementos se encontram predominantemente associados (Tessier et al., 1979). Devido ao grande número de produção de couro, a remediação in situ de solos contaminados com metais pesados torna-se necessária com a aplicação de técnicas eficazes e duráveis voltadas para a recuperação do mesmo. Assim sendo, o presente trabalho foi realizado com o objetivo avaliar o tratamento do lodo de curtume através da análise de metal pesado no solo da Fazenda Rancho Alegre, município de Bujará - PA.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo: O estudo foi realizado na fazenda Rancho Alegre, município de Bujará, Estado do Pará, conforme apresentado no mapa de localização (Figura 01). O município de Bujará pertence à mesorregião metropolitana de Belém e à Microrregião de Castanhal. A sede municipal tem as seguintes coordenadas geográficas: 01° 30' 54" de latitude Sul e 48° 02' 30" de longitude a Oeste de Greenwich. Sua Área é de 1.005,16 km². A densidade demográfica é de 25,6 habitantes por km² no território do município, de acordo com o Censo Demográfico do IBGE.

Ao Norte - Municípios de Marituba, Santa Isabel do Pará, Inhangapi, São Miguel do Guamá e Benevides
Ao Sul - Municípios de Concórdia do Pará e Acará
A Leste - Municípios de São Domingos do Capim e São Miguel do Guamá
A Oeste - Município de Acará.

Quanto à vegetação, predominam Florestas Secundárias ou capoeiras, em diversos estágios de regeneração. A vegetação de várzeas, com suas espécies ombrófilas, predomina nos trechos que sofrem inundações, principalmente ao longo da margem do rio Guamá.

O Município apresenta uma geologia bastante simples, representada pelos sedimentos Terciários da Formação Barreiras, e pelas áreas de aluviões (areias, argilas e cascalhos) do Quaternário Subatual e Recente, que apareceram nas várzeas do rio Guamá. Seu relevo apresenta tabuleiros aplainados, planícies e terraços fluviais, inserindo-se na unidade morfoestrutural do Planalto Rebaixado da Amazônia (do Baixo Amazonas).

O clima do Município corresponde ao megatérmico úmido, tipo Am da classificação de Köppen, apresentando temperaturas elevadas com média de 26° C, precipitações abundantes com mais de 2.000 mm, umidade do ar acima de 80% e disponibilidade de água (balanço hídrico) nos primeiros seis meses do ano.

O principal rio do Município é o Guamá, para onde vertem os rios que o atravessam e em cuja margem esquerda localiza-se a sede municipal (IBGE, 2000).

Caracterização local: a área em estudo apresenta um solo do tipo latossolo amarelo, de baixa fertilidade, com cobertura vegetal formada basicamente com o capim quicuí, braquiário, mombaça, o qual é desenvolvido a atividade de pecuária de corte, com sistema de recria e engorda de bovinos, regime de exploração semi-intensivo e a utilização de sistema de pastejo rotacionado.

Instrumentos: Foi realizado um levantamento cartográfico da região por intermédio do programa ArcGis, registros fotográficos em campo e indicação de pontos de referência através de Sistema de Posicionamento Global (GPS) para dimensionamento espacial da coleta de solo em cada área.

População Envolvida e Amostra: proprietários da indústria do couro em geral, empresas agropecuárias e agentes rurais, tais como: fazendeiros, pecuarista, agricultores.

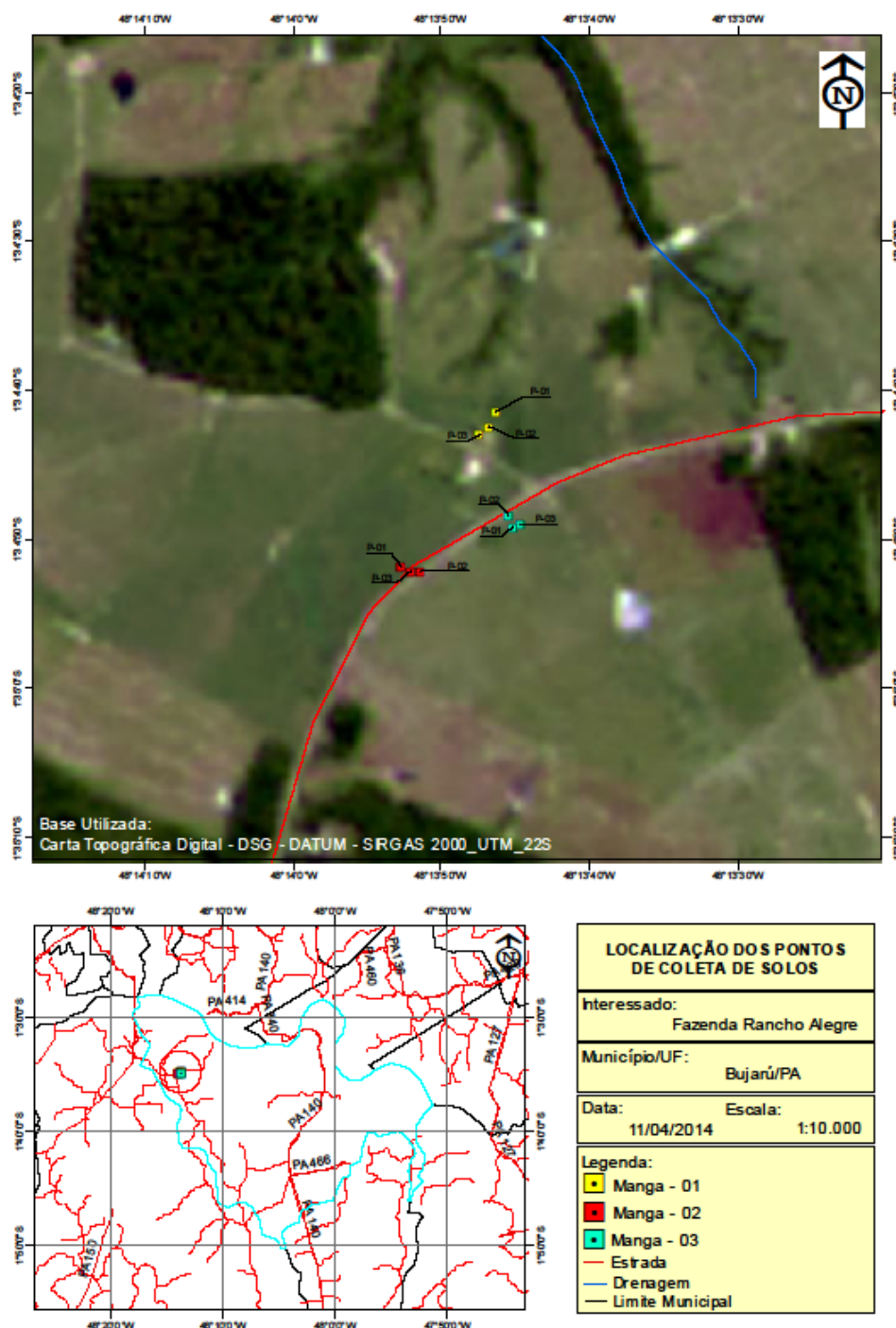


Figura 01: Mapa de Localização
Fonte: SEMA, 2014

Coleta de Dados:

A pesquisa vem sendo desenvolvida desde o mês de Fevereiro, sendo realizada da seguinte forma:

Métodos de Campo: foram realizadas visitas na área de estudo, a fim de coletar amostras de solos na fazenda para identificar e quantificar possíveis indícios de metais pesados presentes no solo.

As análises foram coletadas em três pontos da fazenda, sendo identificadas como Manga 1, Manga 2 e Manga 3 (Figura 01). A nível de identificação, tem-se Manga 1 como mais adubada com o lodo de curtume, Manga 2, pouco adubada e, Manga 3 sem adubo de lodo. Tal terminologia é utilizada pelo proprietário da fazenda para melhor identificação da área estudada, de tal forma que a mesma foi introduzida ao trabalho.

As mangas selecionadas são em função da quantidade de adubo aplicado no solo. Em cada manga, com um total médio de 9 ha, foram retiradas 03 (três) amostras para a determinação de 03 (três) parâmetros em cada um deles, totalizando 09 (nove) análises.

Análises de Laboratório e Métodos Utilizados:

As amostras coletadas foram submetidas à análise para determinação dos seguintes metais pesados: Cromo Total (Cr), Chumbo (Pb) e Mercúrio (Hg). Adotou-se como método de amostragem o manual “Orientações Técnicas para Coleta, Acondicionamento e Transporte de Amostras de Solo” elaborado pelo Ministério da Saúde (2013).

A preparação das amostras de solo em campo, tipo pastagem, consistiu nas seguintes etapas:

- ✓ Todos os pontos definidos no estudo foram georreferenciados (Figura 02);
- ✓ Para o uso do solo tipo pastagem, a profundidade dos pontos de extração das amostras foi de 20 cm (Figura 03);
- ✓ Devido a fonte de contaminação ser $< 100 \text{ m}^2$ em cada ponto coletado (Manga 1, Manga 2 e Manga 3) foram retirados 03 (três) amostras de solo;
- ✓ Limpou-se a superfície do solo nos locais escolhidos para a retirada das amostras, removendo-se as folhas da área com vegetação rasteira;
- ✓ Foram retiradas aproximadamente 500g de amostras de solo, sendo acondicionados em sacolas tipo *ziplog* e armazenadas em caixa isotérmica hermeticamente fechada a temperatura ambiente (Figura 04);
- ✓ Para amostragem de solos superficiais localizado a uma profundidade de até 60 cm, o equipamento utilizado para retirada de solo foi o trado, com profundidade determinada que consiste em um método comum, eficiente e de simples manejo;
- ✓ A distribuição dos pontos de amostragem foi definida conforme o objetivo de amostragem, do tipo distribuição aleatória simples. As áreas para obtenção de amostras de solo não superiores a 10 ha são determinados aleatoriamente.

A técnica utilizada para a determinação de metais pesados foi a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama para quantificação de Cr e Pb, que consiste na execução rápida e de alta sensibilidade.

A técnica consiste em gerar átomos no estado de vapor, introduzindo a solução da amostra em forma de aerossol, em uma chama. As aberturas das amostras foram realizadas através da técnica de forno microondas, esta que vem sendo cada vez mais utilizada devido às vantagens frente aos métodos de digestão tradicionais, pois não há perda do analito por volatilização, permitindo menor consumo de reagentes e menor tempo de digestão, com mínima contaminação externa e sem desprendimento de gases e vapores tóxicos. O uso de microondas nos processos de digestão de amostras, inclusive para a decomposição de silicatos, amostras de solo, tem sido utilizada com grande eficácia.

Para o Hg foi utilizada a técnica de vapor frio, que consiste basicamente em uma mineralização oxidante seguida da redução do mercúrio ao seu estado elementar, aplicando o cloreto estânico ou o borohidreto de sódio como agente redutor.



Figura 02: Localização dos pontos
Fonte: Dados do Projeto, 2014



Figura 03: Medição da profundidade
Fonte: Dados do Projeto, 2014



Figura 04: Amostras acondicionadas
Fonte: Dados do Projeto, 2014



Figura 05: Espectrômetro de Absorção Atômica
Fonte: Dados do Projeto, 2014



Figura 06: Microondas
Fonte: Dados do Projeto, 2014

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As atividades antrópicas, em destaque para a mineração e indústria, que utilizam compostos que na sua composição incluem alguns metais pesados, tais como o Cr e Hg, em grandes quantidades podem ser considerados elementos tóxicos, interferindo na qualidade do meio ambiente e na saúde do organismo humano.

A indústria de curtimento do couro apresenta uma grande geração de resíduos sólidos e líquidos, manifestando uma alta produção de resíduos de couro.

O mercúrio é absorvido pelos organismos vivo, acumulando-se de forma contínua. Pela contaminação da água ou do solo, entra com facilidade na cadeia alimentar, representando um perigo para o homem que se alimenta de peixes ou aves dessas áreas.

A toxicidade do cromo depende da espécie química e seus efeitos estão associados a forma química e exposição. Mas todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações. Sendo a hexavalente a mais tóxica do que a trivalente e a tetravalente. Mineração, produção de ligas resistentes à corrosão, cromagem eletrolítica, adição de cromo a tijolos refratários, produção de óleos lubrificantes, curtimento de couro, produção de pigmentos de cromo, são algumas das fontes de exposição.

Nos solos, o Cr^{3+} tem pouca mobilidade. O Cr^{3+} é absorvido em terra argilosa e em partículas de materiais orgânicos. Acumulando-se no meio ambiente o descarte inadequado de Cr^{3+} podem contribuir para a contaminação dos lençóis freáticos, e dependendo do pH, este pode ser convertido a Cr^{6+} este com potencial tóxico muito maior

A maioria dos microrganismos (protozoário, fungos, algas, bactérias) é capaz de absorver cromo. Plantas em crescimento em solos contendo altas concentrações de Cr em suas raízes, e somente uma pequena parcela é transportada para as partes superiores das plantas.

Altas concentrações de Pb no solo provocam redução no crescimento das plantas, com clorose, inibição da fotossíntese, alteração da nutrição mineral, do estado hídrico e do balanço hormonal.

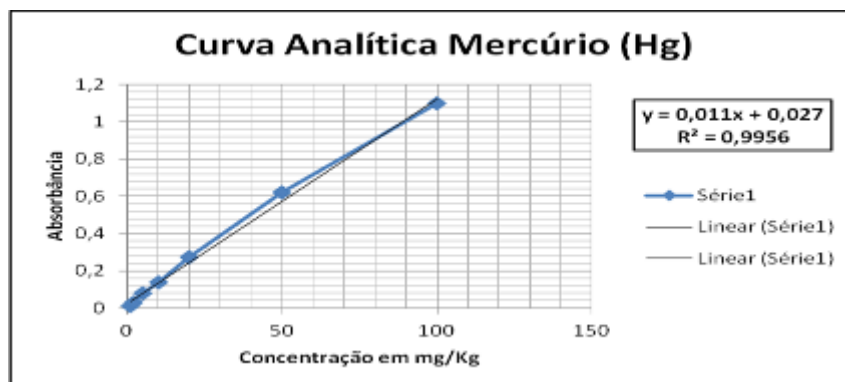


Figura 7- Curva Analítica do Hg

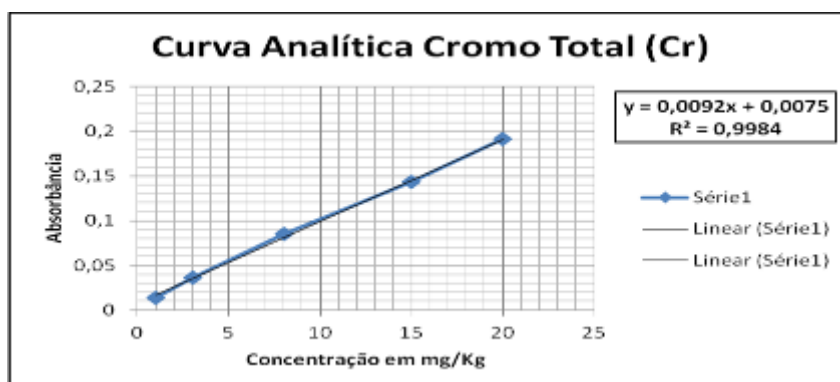


Figura 8 - Curva Analítica do Cr total

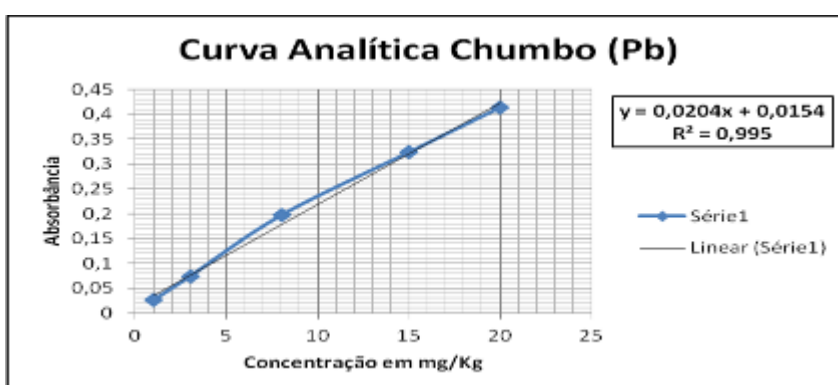


Figura 9-Curva Analítica do Pb

Tabela 1 – Parâmetros Analíticos do Hg, Cr e Pb

Parâmetros Analíticos						
Elementos	λ (nm)	LOD (mg/Kg)	LOQ (mg/Kg)	[a]	[b]	R^2
Hg	253,7	0,001	0,012	0,011	0,027	0,9956
Cr	357,9	0,5	1,5	0,0092	0,0075	0,9984
Pb	217,0	0,1	1,12	0,0204	0,0154	0,9950

LOD: Limite Ótimo de Detecção
LOQ: Limite Ótimo de Quantificação

Tabela 2 – Resultados das Análises para Hg, Cr e Pb

Resultados das Análises dos Elementos Químicos			
Amostra	Elementos Químicos (mg/Kg)		
	Hg	Cr	Pb
NIST SEM 2709a:	$0,90 \pm 0,20$	130 ± 9	$17,3 \pm 0,1$
Manga 1	< LOD	12,8	< LOD
Manga 2	< LOD	7,8	< LOD
Manga 3	< LOD	4,9	< LOD
Percentual de Recuperação SRM 2709 ^a	92,8%	91,8%	93,4%

Os gráficos da figura 7, 8 e 9 representam as curvas calibração do equipamento, através de seus respectivos coeficientes de correlação linear, mostrando a linearidade das curvas, aumentando assim a confiabilidade dos resultados nas análises. A tabela 1 resume a qualidade analítica das determinações de Hg, Cr e Pb.

A tabela 2 mostrou que os resultados para o Hg ficaram abaixo do Limite Ótimo de Detecção (LOD), inferindo que o solo tratado com lodo a partir dos resíduos de curtumes está com níveis traços de Hg.

A análise foi feita para descartar a possibilidade da existência de garimpagem na região do entorno da área estudada. Técnica utilizada amplamente para se medir a dosagem de mercúrio total nos sedimentos, além dos solos e amostras biológicas.

Para todos os pontos analisados (Manga 1, Manga 2 e Manga 3) foram detectados a presença de cromo no solo da fazenda Rancho Alegre. Os valores de cromo foram decrescentes à medida que a aplicação de lodo de curtime tornou-se menor nos pontos, sendo que para a Manga 3, que não houve aplicação de lodo, o cromo identificado pode ser justificado através da lixiviação que é o processo físico de lavagem de solo pelas águas da chuva.

CONCLUSÕES

Após análise das amostras, conclui-se que os resultados para o Hg encontram-se dentro do esperado, haja vista que estavam a níveis fracos, não caracterizando a atividade de garimpo nas proximidades.

Em relação à presença de Cr no solo da fazenda nos três pontos de aplicação, não se pode afirmar que a área esteja contaminada, uma vez que depende da finalidade de uso desse solo, que poderá ser para uso agrícola, residencial ou industrial. Coloca-se ainda que, a presença de altas concentrações de Cr no solo, mesmo em áreas onde não houve aplicação de lodo, pode ser justificada pela lixiviação ocorrida na área, tendo em vista que o índice pluviométrico na região é intenso.

Para fins de investigação detalhada e confirmatória da área em estudo, recomenda-se a aplicação da Resolução Conama nº 420/2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas em decorrência de atividade antrópicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CASTILHOS, D.D. **Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtime e de cromo hexavalente ao solo**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. 197p. (Tese de Doutorado)
2. IBGE, 2000. **Censo Demográfico de 2000**. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, dados referentes ao município de Bujará, fornecidos em meio eletrônico.
3. OLIVEIRA, C.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N. **Evaluación del potencial de contaminación de barro cloacal enriquecido con cadmio y cinc en dos suelos agrícolas**. Revista Terra, México, v.21, n.3, p.351-363, 2003.
4. PARÁ. Núcleo de Geotecnologias da Secretaria Estadual de Meio Ambiente do Pará. **Mapa de Localização da Fazenda Rancho Alegre no município de Bujará (PA)**. [Bujará], 2014. 1 mapa: 14 x 9.93 cm. Escala: 1:10.000.
5. SABBAG, S. K. **Orientações Técnicas para Coleta, Acondicionamento e Transporte de Amostras de Solo**. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília: Ministério da Saúde, 2013.
6. TESSIER, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals**. Analytical Chemistry, Washington, v.51, p.844-851, 1979.