



VI-046 - DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SOLO DE FERRO-VELHO POR ANÁLISES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Júlio César Rodrigues de Azevedo⁽¹⁾

Formado em Licenciatura e Bacharelado em Química pela PUC/PR, doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais – UEM/PR. Professor de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Desenvolve pesquisa em ambientes aquáticos, com determinação de metais, caracterização da matéria orgânica natural (MON) e o efeito da radiação solar na MON.

Nadia Novazki Venafro

Graduanda do curso de Tecnologia em Processos Ambientais e aluna voluntária de iniciação científica.

Fernanda Dittmar Cardoso

Graduanda do curso de Tecnologia em Processos Ambientais e aluna voluntária de iniciação científica.

Endereço⁽¹⁾: Av. Sete de Setembro, 3165 - Bairro Rebouças- Curitiba - Paraná - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: +55 (41) 3310-4666 - e-mail: jcrazevedo@utfpr.edu.br.

RESUMO

Freqüentemente, peças automotivas e sucatas são dispostas em ferros-velhos, diretamente nos solos, tornando-se uma possível fonte de contaminação por metais e outras substâncias. No presente estudo, avaliaram-se os teores totais de Fe, Al, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em dois depósitos de ferro-velho, no município de Curitiba – PR. A extração dos metais foi realizada com digestão triácida ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$), e as concentrações foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) e por Espectrofotometria na Região do Visível (colorimetria). Os resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas foram comparados, através da ANOVA (Teste de Tukey, 95% de confiança). As duas metodologias não apresentaram diferença significativa apenas para o Mn. Para a colorimetria, foram encontrados valores superestimados para Pb e Ni. Baseando-se nos resultados obtidos por FAAS e na legislação pertinente, constatou-se que a área de amostragem não apresenta contaminação por metais, mas foi observado seu acúmulo neste ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: solo, ferro-velho, áreas contaminadas, metais.

INTRODUÇÃO

Os solos são corpos naturais que se desenvolvem em escalas de tempo da ordem de centenas a milhares de anos, e compõem a cobertura pedológica que reveste as áreas emersas da Terra. Tal cobertura, influenciada pela biosfera e pela hidrosfera, é formada por uma camada de material alterado, resultante de inúmeras combinações de fatores e de processos que atuam sobre rochas e sedimentos, originando a grande variedade de solos existentes (PEDRON *et al.*, 2004). O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, associado ao crescimento acelerado da população e ao desenvolvimento agrícola e industrial, têm originado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos (MOREIRA, 2004).

A disposição inadequada de resíduos no solo e nas águas superficiais é reconhecida como um dos graves problemas da atualidade. Por ser uma maneira fácil e barata, o solo recebe grandes quantidades de rejeitos, muitos deles contaminados com substâncias potencialmente tóxicas. Os efeitos do lançamento destes resíduos na natureza recaem principalmente na escassez, contaminação da água e aumento das doenças associadas à poluição ambiental (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000; OLIVEIRA e JUCÁ, 2004).

Quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser divididos em duas categorias: litogênicos e antropogênicos. Os primeiros são provenientes de fontes geológicas, como resíduos de rochas ou liberados por processos naturais, como o intemperismo. Já as fontes antropogênicas estão associadas com as atividades agrícolas, industriais, de mineração e descarte inadequado de resíduos e produtos comerciais (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Os metais comumente associados com toxidez ou poluição são As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Hg, Mo, Ni, Se e Zn. Uma vez liberados para a solução do solo, podem ser lixiviados para o subsolo, atingindo o lençol freático; podendo causar toxidez às plantas e organismos ou ser



adsorvidos nas argilas e complexados à matéria orgânica, representando uma potencial fonte poluidora (ACCIOLY e SIQUEIRA, 2000).

No Brasil, um estudo de grande importância sobre contaminação de solos consiste no Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, trabalho desenvolvido pela Cetesb (2001a), no qual foram estabelecidos critérios, valores e padrões de referência para solos e águas subterrâneas contaminados, através de dados obtidos a partir de estudos em diversos pontos do estado de São Paulo. Para o município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solos e águas subterrâneas são estabelecidos pelo Decreto Municipal nº 1.190, de 14 de dezembro de 2004, o qual considera o uso e ocupação do solo, sendo dividido em três categorias: (i) residencial/Área de Proteção Ambiental (APA), (ii) comercial/serviços e (iii) industrial.

A quantificação correta da concentração de contaminantes existentes em um solo torna-se fundamental para um melhor entendimento dos processos que controlam a disponibilidade e a mobilidade de tais contaminantes no ambiente, bem como para prever seu transporte no meio e para o entendimento de seu ciclo biogeoquímico. Outro motivo essencial para o conhecimento da concentração correta de elementos no solo consiste na escolha do tratamento utilizado no caso de remediação da área.

Um dos desafios da pesquisa com metais pesados consiste na busca de métodos de avaliação que, além de práticos e rápidos, sejam seguros, exatos, precisos, sensíveis e econômicos. Com os recentes avanços da instrumentação analítica, várias técnicas têm sido desenvolvidas, enfocando diferentes metais, tipos de solos e ambientes. Combinado com o melhor entendimento do comportamento dos metais no solo, isso possibilita o uso da análise de solo como critério de diagnóstico. Vários processos estão disponíveis, e a escolha dependerá do metal de interesse e do objetivo da quantificação. O aprimoramento dos equipamentos e dos métodos analíticos faz com que tal tema esteja sendo constantemente revisto e reavaliado (ABREU *et al.*, 2002; BERNARDI *et al.*, 2003; MACHADO *et al.*, 2003).

A técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) é bastante simples e largamente utilizada para determinar concentrações de elementos metálicos. Tal metodologia pode ser aplicada para uma grande variedade de matrizes, como amostras aquosas em geral, extratos, resíduos, solos, lodos e sedimentos. Assim, devido à sua alta sensibilidade e capacidade de distinguir diferentes elementos em uma amostra complexa, a FAAS é uma das principais ferramentas da Química Analítica (HARRIS, 2005).

Outra técnica que também permite a determinação de metais é a chamada colorimetria, ou Espectrofotometria na Região do Visível (ERV). Segundo Merck (2004), os reagentes utilizados em tal metodologia provocam o desenvolvimento de um composto colorido caso o analito em questão esteja presente na amostra. A medida da intensidade da coloração é dada pela grandeza absorvância, a qual é diretamente proporcional a concentração do analito, segundo a Lei de Beer (HARRIS, 2005).

Um exemplo de resíduo que contém metais são as peças automotivas dispostas em locais comumente chamados de “ferro-velho”, geralmente sem qualquer tipo de impermeabilização ou pavimentação, favorecendo a contaminação do solo por metais. Os objetivos do presente trabalho consistiram em comparar as técnicas analíticas de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) e Espectrofotometria na Região do Visível (ERV), determinando os teores totais de Al, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn em amostras de solos de dois ferros-velhos, verificando se existe contaminação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

As amostras de solo foram coletadas no mês de setembro de 2007, no bairro Tarumã, em Curitiba – PR. Três pontos foram coletados dentro de dois depósitos de carros do DETRAN/PR, sendo que uma das áreas abriga peças automotivas há pelo menos quinze anos (P1 e P2), enquanto a outra por aproximadamente três anos (P3). Também foi amostrado um ponto em um terreno lateral do depósito (P4), com a finalidade de determinar se está ocorrendo acúmulo de metais no solo. Os solos foram coletados com materiais de plástico, após a separação do material grosseiro, na camada superficial (0-20 cm de profundidade) em dia seco e ensolarado. A amostragem foi composta, sendo cada ponto formado por dez subamostras. As coletas foram realizadas de acordo com o esquema de distribuição aleatória simples, descrito pela Cetesb (2001b).



Caracterização física e química do solo

Foram realizadas análises de granulometria, pH, acidez potencial, alumínio, cálcio, magnésio, potássio, fósforo e carbono. A partir destes parâmetros, pôde-se calcular soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC), índice de saturação por bases (V%) e índice de saturação por alumínio trocável (m%). Os ensaios foram executados no Laboratório do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, setor de Ciências Agrárias, na Universidade Federal do Paraná.

Digestão das amostras

O equipamento utilizado para determinar o teor de metais por FAAS foi o Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama GBC, modelo Avanta, com chama de óxido nitroso-acetileno para alumínio e de ar-acetileno para os demais metais. Para determinação dos metais por ERV, foram empregados os fotômetros Merck SQ 118 e Merck Nova 60. As análises foram realizadas por kits fotométricos Merck Spectroquant. Os ensaios seguiram todas as recomendações do fabricante, respeitando o valor ótimo de pH e temperatura, bem como o limite de tempo considerado seguro entre a adição do último reagente e a leitura da amostra.

O material utilizado na digestão dos solos e no armazenamento dos extratos foi previamente descontaminado com solução de HNO_3 5%. Foi realizada digestão triácida (HNO_3 , HClO_4 e HF), obtendo-se assim, o teor total dos metais. O procedimento adotado foi o descrito por APHA (2005), com pequenas adaptações. A abertura das amostras foi realizada com três repetições, em cadinho de teflon, onde foram adicionados aproximadamente 1,0000g de solo seco em estufa a 60°C por 72 horas. Preparou-se também, em triplicata, uma amostra em branco. Após a digestão, foi adicionado 0,5 g de ácido bórico (H_3BO_3), visando eliminar a interferência do íon fluoreto. Os extratos foram filtrados a vácuo, em membrana Millipore de porosidade 0,45 μm . As amostras extraídas e filtradas foram transferidas para balão volumétrico, e o volume aferido para 100,0 mL. As soluções provenientes da abertura foram armazenadas em frasco de polipropileno e mantidas sob refrigeração até a realização das análises.

Para realização das análises por ERV a partir dos extratos preparados, foi necessário corrigir o pH das amostras para uma faixa entre 3,00 e 6,00. Utilizou-se solução de NaOH 50% para este fim, adicionada em 50 mL dos extratos, o que levou à formação de um precipitado alaranjado e insolúvel, mesmo em pH relativamente baixo, tornando impraticável a adição dos reagentes colorimétricos nas amostras. Segundo Brady (1989), os hidróxidos de ferro, manganês e cobre precipitam com valores mais baixos de pH e são extremamente insolúveis. O hidróxido de ferro (III) precipita com valores de pH próximos a 3, enquanto os hidróxidos de ferro (II) não precipitam até que seja atingido pH igual ou maior que 6,00.

Na tentativa de dissolver o precipitado, formado provavelmente pela reação de Fe (III) com a base forte adicionada, levaram-se as amostras já com pH corrigido a aquecimento e adicionou-se 1,0 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 1,0%, reduzindo o ferro (III) para ferro (II), mais solúvel. As amostras foram aquecidas por cerca de seis horas, com aumento gradativo da quantidade de hidroxilamina adicionada, e não foi obtido nenhum resultado satisfatório quanto à dissolução do precipitado. Os extratos foram filtrados em papel quantitativo faixa preta, o que ocasionou perda de metais, os quais ficaram retidos no filtro. Porém, sem a filtração, os sólidos iriam interferir na passagem da luz pela cubeta, alterando ainda mais os resultados. Abreu *et al.* (2002) citando Chao (1972) verificaram que a hidroxilamina 0,1 mol.L^{-1} em HNO_3 0,01 mol.L^{-1} a pH 2 dissolveu 85% dos óxidos de manganês e somente 5% de ferro em vários sedimentos. Os autores citam ainda que Miller *et al.* (1996) reconhecem que o pirofosfato de potássio solubilizou óxidos, enquanto o cloridrato de hidroxilamina não o fez.

RESULTADOS

Características físicas e químicas do solo

Os resultados obtidos na caracterização química das amostras de solo encontram-se na Tabela 1. De acordo com Serrat *et al.* (2006), valores de pH em CaCl_2 menores do que 5,0 são considerados muito baixos; resultados entre 5,4 e 5,8 são considerados médios; e consideram-se muito altos valores maiores do que 6,2. De acordo com esta classificação, P2 e P4 apresentaram valores muito baixos de pH, enquanto P1 valor médio e P3 valor muito alto. Serrat *et al.* (2006) afirmam ainda que, para uma mesma amostra, o pH em água é maior do que o pH em CaCl_2 , porém tal diferença não apresenta valor fixo, oscilando freqüentemente em torno de 0,6. Assim, baseando-se na classificação de Embrapa (1999a) para pH em água, o ponto P2 apresenta-se



fortemente ácido; os pontos P1 e P4 classificam-se como moderadamente ácidos; e o ponto P3 apresenta-se praticamente neutro.

Um solo de pH ácido, como o encontrado para os pontos P1, P2 e P4, favorece a disponibilidade de partículas positivas para a solução do solo, uma vez que o número de sítios negativos para a adsorção de cátions diminui e ocorre competição por cargas permanentes disponíveis. Em solos muito ácidos, há relativa abundância de íons ferro, manganês, zinco e cobre (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; BRADY, 1989).

Segundo Serrat *et al.* (2006), os valores de alumínio trocável dos pontos P1, P3 e P4 são considerados muito baixos ($<0,3 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$), enquanto o ponto P2 apresenta alto teor do elemento ($>1,0 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$). Os pontos P2 e P4 apresentam altos valores de cálcio trocável ($4,0 - 6,0 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$), enquanto P1 e P3 apontam teores muito altos do elemento ($>6,0 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$). Em relação ao magnésio disponível, todos os pontos possuem valores considerados muito altos ($>1,0 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$), e o mesmo acontece para o potássio trocável ($>0,40 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$).

A quantificação da concentração de carbono é comumente utilizada para estimar o teor de matéria orgânica do solo, por meio de sua multiplicação por um fator. Admitindo-se que a matéria orgânica possui 58% de carbono orgânico, o fator 1,724 é geralmente utilizado para tal conversão (EMBRAPA, 1999b).

Tabela 1. Caracterização química das amostras de solos coletadas no ferro-velho e em terreno próximo ao ferro-velho.

Ponto	pH	Al^{3+}	$\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SB	CTC*	T**	P	MO	V
	H_2O	$\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$							$\text{mg}.\text{dm}^{-3}$	$\text{g}.\text{dm}^{-3}$	%
P1	6,2	0,0	5,0	11,6	3,6	15,6	20,6	51,6	23,8	71,4	76,0
P2	5,0	1,7	10,5	5,1	2,5	7,9	18,4	46,1	8,5	46,4	43,0
P3	7,0	0,0	2,5	9,6	3,1	13,1	15,6	62,7	25,9	56,7	84,0
P4	5,5	0,2	6,7	4,3	2,5	7,4	14,1	31,4	7,9	54,7	53,0

SB: soma de bases. CTC: capacidade de troca catiônica. V: índice de saturação por bases. MO: matéria orgânica. *CTC total: $\text{CTC} = \text{SB} + (\text{H}^+ + \text{Al}^{3+})$. **Atividade da fração argila: $T = \text{CTC} \times 100 / \% \text{argila}$.

Assim, fazendo as conversões para as amostras estudadas, o teor de matéria orgânica é de 71,4; 46,4; 56,7 e 54,7 $\text{g}.\text{dm}^{-3}$, respectivamente para P1, P2, P3 e P4, que, de acordo com Serrat *et al.* (2006), todos os pontos apresentam teor muito alto de carbono orgânico ($>20 \text{ g}.\text{dm}^{-3}$).

A quantidade de cátions que pode ser reversivelmente adsorvida de forma trocável no solo é chamada de capacidade de troca de cátions (CTC total), e seu valor é obtido pela soma da acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) com a soma de bases (SB). A atividade da fração argila (T) é calculada pela expressão: $\text{CTC} \times 100 / \% \text{argila}$. Valores iguais ou superiores a $27 \text{ cmol}.\text{dm}^{-3}$ designam alta atividade da fração argila, enquanto valores menores referem-se à baixa atividade (ALLEONI *et al.*, 2005; EMBRAPA, 1999b). Os quatro pontos estudados apresentam valores muito altos de CTC ($>15,0 \text{ cmol}_c.\text{dm}^{-3}$), segundo Serrat *et al.* (2006), e alta atividade da fração argila, segundo Embrapa (1999b).

Alguns cátions, denominados bases permutáveis, podem neutralizar a acidez do solo. A proporção de tal capacidade de permuta é denominada índice de saturação por bases (BRADY, 1989). Segundo Embrapa (1999a), alta saturação refere-se a solos com saturação por bases (valor V) igual ou superior a 50% (caráter eutrófico), enquanto abaixo deste valor os solos em geral apresentam baixa saturação (caráter distrófico). Deste modo, somente o ponto P2 apresenta baixa saturação por bases e caráter distrófico, enquanto os demais pontos são caracterizados como eutróficos. Brady (1989) afirma que existe uma relação direta entre pH e o valor V, o que pode ser verificado nas quatro amostras, pois ao menor pH corresponde a menor saturação por bases.

Os resultados da caracterização granulométrica das amostras estudadas são apresentados na Tabela 2. Para Embrapa (1999a), solos com textura argilosa são os que contêm entre 35% e 60% de argila (P1, P2 e P4). Solos que contêm entre 20 e 35% de argila, menos de 28% de silte e 45% ou mais de areia são classificados como franco argilo arenosos (P3).



A relação silte/argila (Tabela 2) indica o grau de intemperismo em solos de região tropical; quanto menor o valor da relação, mais intemperizado é o solo (EMBRAPA, 1999a). Assim, o ponto P2 apresenta maior intemperismo, seguido do ponto P4.

Tabela 2. Composição granulométrica das amostras estudadas.

Amostra	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Relação Silte/Argila
P1	13,55	12,46	33,99	40	0,85
P2	19,43	22,11	18,47	40	0,46
P3	35,43	13,96	25,62	25	1,02
P4	18,85	12,57	23,59	45	0,52

Teor de metais e comparação dos resultados

As concentrações de metais obtidas pelos dois métodos analíticos foram avaliadas através da ANOVA. Para cobalto e zinco, não foram realizadas análises colorimétricas, portanto para estes elementos não foi possível comparar resultados.

A Figura 1 apresenta as concentrações médias de ferro (A), alumínio (B), cobre (C) e cromo (D) obtidas pelas duas técnicas analíticas. Nos quatro pontos amostrados, os resultados por ERV se apresentaram muito inferiores às determinações por FAAS, indicando assim que ocorreu a precipitação destes metais quando foi ajustado o pH para a determinação por ERV. Neste caso, a concentração dos metais determinada por ERV está subestimada em relação ao procedimento de FAAS. O mesmo foi observado para chumbo e níquel, sendo somente para o manganês onde os resultados foram semelhantes (Figura 2).

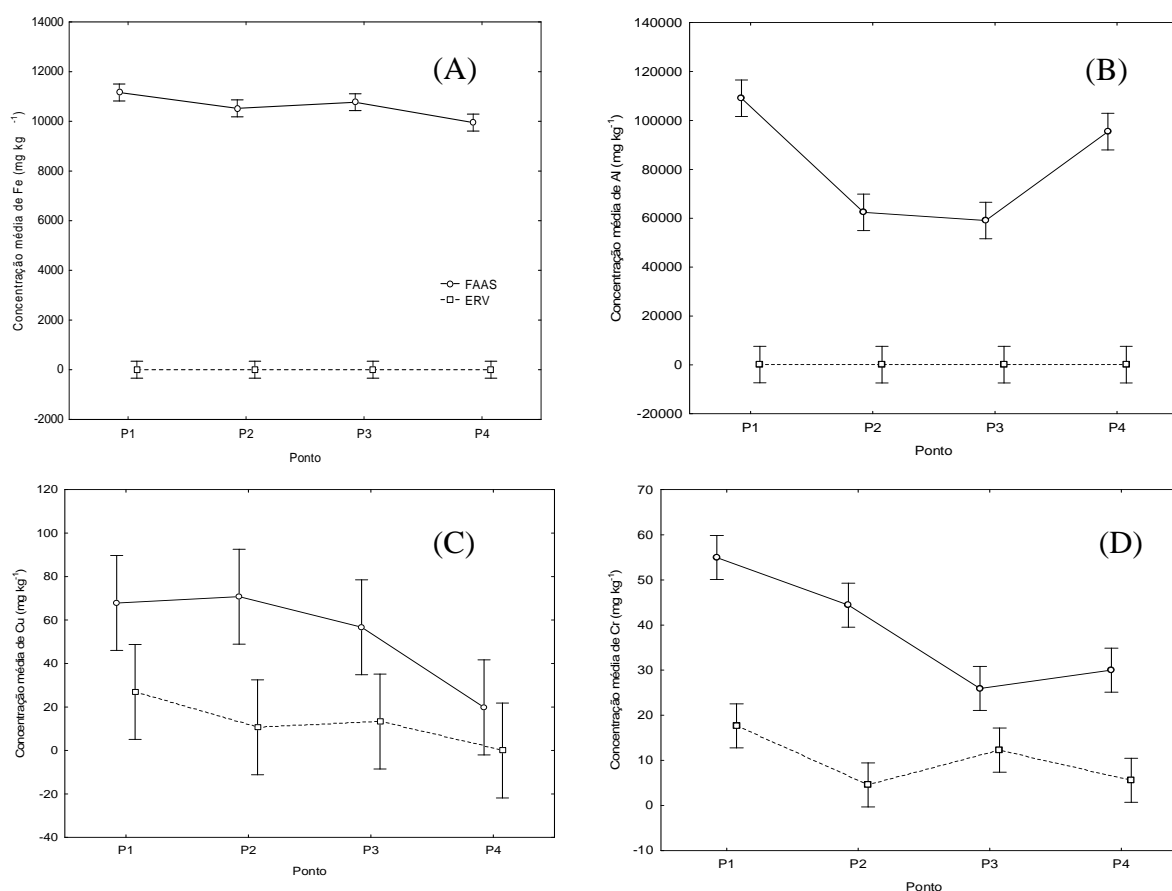


Figura 1. Concentração média de ferro, alumínio, cobre e cromo (mg.kg⁻¹), nos quatro pontos estudados, determinada pelas técnicas de FAAS e ERV.

Pelos resultados obtidos para ferro, alumínio e manganês observa-se que o material precipitado após a correção do pH era formado por estes metais, e que a adição de hidroxilamina foi capaz de dissolver somente o Mn mas não o Fe (III). Estes resultados estão de acordo com Abreu *et al.* (2002) citando Chao (1972), os quais verificaram que a hidroxilamina dissolveu os óxidos de manganês e pequena quantidade de ferro. Esta precipitação do ferro e alumínio provavelmente foram os responsáveis pela precipitação dos demais metais, através da incorporação dos mesmos aos óxi-hidróxidos formados.

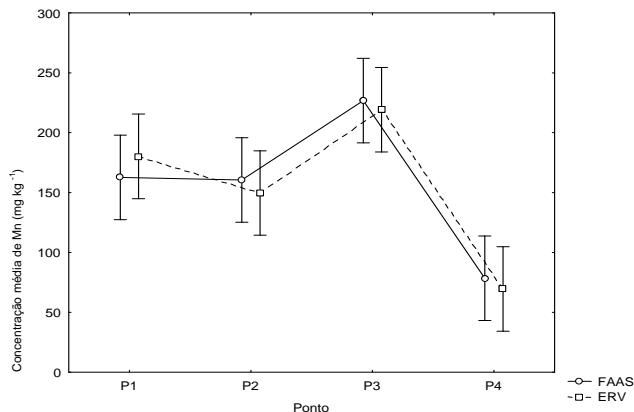


Figura 2. Concentração média de manganês (mg.kg^{-1}), nos quatro pontos estudados, determinada pelas técnicas de FAAS e ERV.

Guilherme *et al.* (2005) afirmam que valores discrepantes de concentração de um determinado elemento podem ser encontrados para uma mesma amostra de solo simplesmente devido à variação no método analítico empregado. A formação do precipitado durante a correção de pH, com conseqüente necessidade de filtração das amostras, é uma das prováveis causas da grande diferença de resultados entre as duas técnicas analíticas.

Contaminação do solo no ferro-velho

Nos quatro pontos analisados foram encontradas concentrações elevadas de alumínio e ferro. Tanto a Cetesb (2005) como a legislação municipal pertinente, não estabelecem valores de referência para os teores máximos destes metais, os quais não são considerados contaminantes, pois fazem parte, em grandes quantidades, da composição natural dos solos.

Em relação aos resultados de manganês, baseando-se nos valores sugeridos por McBride (1994), cuja faixa varia entre 80 e 1300 mg.kg^{-1} do elemento para solos não contaminados, os pontos P1, P2 e P3 apresentam as concentrações esperadas do metal (respectivamente 162,7; 160,5 e 226,8 mg.kg^{-1}), enquanto o ponto P4 apresenta uma concentração pouco menor do que a sugerida pelo autor (78,5 mg.kg^{-1}). Para o manganês, em termos de valores orientadores estabelecidos pela Cetesb (2005), não existem critérios de contaminação adotados, visto que o metal faz parte da composição natural de grande parte dos solos. Já a legislação municipal sugere 1000 mg.kg^{-1} o teor máximo aceitável em áreas comerciais, valor este muito acima do encontrado nos quatro pontos amostrados. Segundo Fadigas *et al.* (2002), o ferro e o manganês são os metais que normalmente aparecem em maior quantidade nos solos.

A Figura 3A mostra a concentração média de cobre nos quatro pontos amostrados. Foi encontrada diferença significativa, a 95% de confiança, entre o ponto P4 e todos os outros pontos estudados. Observam-se maiores concentrações do metal na área mais antiga de disposição (P1 e P2). Já o ponto P4 possui o menor teor de cobre, indicando provável acúmulo do metal devido à disposição das peças automotivas nos pátios. Em solos não contaminados, Alloway (1995) afirma que a concentração média de cobre varia entre 20 e 30 mg.kg^{-1} . Assim, comparando os resultados obtidos para as quatro amostras analisadas (67,8; 91,9; 68,9 e 19,8 mg.kg^{-1} , respectivamente para P1, P2, P3 e P4) observa-se que os pontos P1, P2 e P3 apresentam concentrações acima do valor sugerido por Alloway (1995). Segundo Souza *et al.* (1996), o teor de cobre em solos não contaminados do estado do Paraná varia entre 10,2 e 466 ppm; todos os pontos analisados apresentam concentrações dentro desta faixa. Em relação aos valores orientadores propostos pela Cetesb (2005), observa-se que todos os pontos apresentam teor de cobre muito abaixo do valor de intervenção (400 mg.kg^{-1}), bem como para a legislação municipal (500 mg.kg^{-1}).

Na Figura 3B representa o teor médio de cromo nos quatro pontos amostrados. Foi encontrada diferença significativa, a 95% de confiança, entre os pontos P4 e P1 ($p = 0,000252$) e P4 e P2 ($p = 0,000423$). Assim,



observa-se um acúmulo do elemento nestes pontos, provavelmente devido à disposição direta dos resíduos no solo. As concentrações de cromo são maiores nos pontos P1 e P2, indicando aumento da concentração com o tempo de disposição dos resíduos.

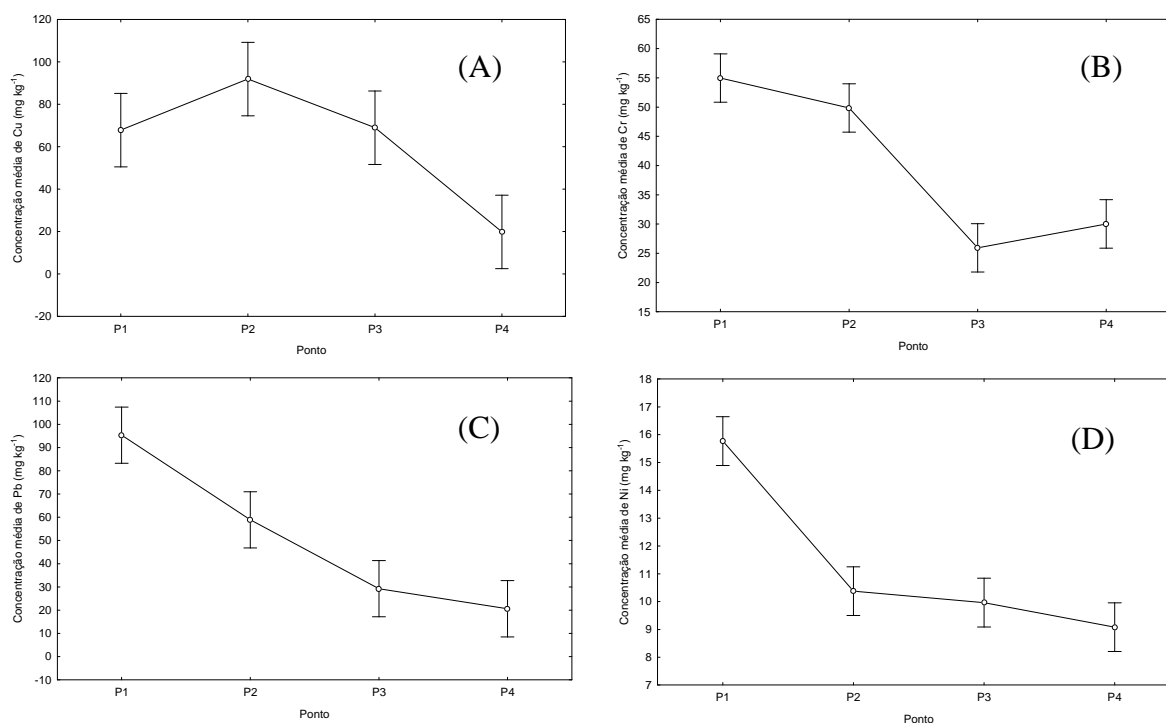


Figura 3. Concentração média de cobre, cromo, chumbo e níquel (mg.kg^{-1}), por FAAS, nos pontos dentro do ferro-velho (P1, P2 e P3) e de solo próximo do ferro-velho (P4).

Os teores de cromo encontrados nos pontos amostrados foram 55,0; 49,8; 26,4 e 30,0 mg.kg^{-1} , respectivamente para P1, P2, P3 e P4. Souza et al. (1996) sugerem que a concentração de cromo em solos não contaminados do estado do Paraná varia entre 4,4 e 145,5 ppm. Assim, todos os pontos analisados apresentam teores do metal dentro da faixa estabelecida por estes autores. Para todos os pontos amostrados foram encontrados teores de cromo abaixo do valor de alerta (75 mg.kg^{-1}) estabelecido pela Cetesb (2005).

Na Figura 3C consta a concentração média de chumbo nos quatro pontos amostrados. Existe diferença significativa, a 95% de confiança, entre os pontos P4 e P1 ($p = 0,000247$) e P4 e P2 ($p = 0,003934$). Observa-se maior teor e provável acúmulo do metal na área de amostragem onde os resíduos estão dispostos há mais tempo (P1 e P2). As concentrações de chumbo encontradas nos quatro pontos amostrados estão muito abaixo dos limites estabelecidos pela legislação municipal (500 mg.kg^{-1}). Os teores de chumbo para as quatro amostras encontram-se dentro da faixa esperada por Souza et al. (1996), os quais afirmam que a concentração do metal varia entre 13,9 e 94,0 mg.kg^{-1} em solos não contaminados no estado do Paraná. Em relação aos valores estipulados pela Cetesb (2005), todos os pontos possuem concentrações muito inferiores ao valor de intervenção (300 mg.kg^{-1}).

Os teores de chumbo encontrados nos pontos amostrados foram 95,3; 58,9; 29,3 e 22,8 mg.kg^{-1} , respectivamente para P1, P2, P3 e P4. O alto teor do metal no ponto P1 pode estar relacionado com o teor de matéria orgânica, pois, segundo Abreu et al. (1998), McBride (1994), Alloway (1995) e Kabata-Pendias e Pendias (2001) horizontes superficiais dos solos têm grande afinidade para acumular chumbo devido ao acúmulo superficial da matéria orgânica.

Para níquel (Figura 3D), as concentrações encontradas foram 15,8; 10,4; 10,0 e 9,1 mg.kg^{-1} , respectivamente para P1, P2, P3 e P4. Estes valores estão de acordo com o esperado por McBride (1994), o qual considera que solos não contaminados apresentam teor do elemento entre 4 e 55 mg.kg^{-1} . Nas quatro amostras, os valores do metal encontram-se dentro da faixa prevista por Souza et al. (1996) para solos não contaminados do estado do Paraná, a qual varia de 8 a 89 ppm. Na Figura 3D indica que no ponto P1 houve maior acúmulo de Ni,



provavelmente devido à disposição das peças automotivas, e as maiores concentrações do metal correspondem ao depósito mais antigo (P1 e P2). A principal diferença significativa, a 95 % de confiança, foi observada entre P1 e P4 ($p = 0,000232$).

CONCLUSÕES

A técnica de ERV, quando comparada com FAAS, não se apresentou satisfatória para as condições de abertura utilizada e para o tipo de amostra analisada no presente estudo, visto que foram encontrados valores muito superiores para chumbo e níquel, e geralmente muito inferiores para os demais metais, exceto manganês. As prováveis causas do baixo desempenho relativo à técnica de ERV, consistem na (i) formação do precipitado durante a correção de pH, (ii) interferência da matriz, (iii) necessidade de diluição das amostras devido à faixa relativamente pequena de quantificação.

De acordo com os resultados das concentrações totais de metais obtidas pela técnica de FAAS, conclui-se que existe acúmulo dos elementos estudados nas áreas de amostragem. Há, geralmente, maior teor de metais na área mais antiga, indicando relação direta entre tempo de disposição dos resíduos e concentração dos possíveis contaminantes.

Ainda segundo os valores encontrados pela técnica de FAAS, conclui-se que os três pontos amostrados dentro dos ferros-velhos não apresentam contaminação, quando comparados aos valores orientadores estabelecidos pela Cetesb (2005), assim como quando comparados aos limites estipulados pelo Decreto Municipal 1.190/2004. entretanto, deve ser destacado o fato de que não foi avaliada a possibilidade de lixiviação dos metais acumulados para o lençol freático, o que pode acarretar sérias consequências ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição de chumbo no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v. 57, n. 1, p.185-192, 1998.
2. ABREU, C.A.; ABREU, M.F. BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. V.2, p. 645-692. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002.
3. ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. V.1, p. 299-352. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.
4. ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; BORBA, R.P. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. V.4, p. 1-42. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.
5. ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. London: Blackie Academic, 1995. 368 p.
6. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 20 ed. Washington, DC: APHA, 2005.
7. BERNARDI, A.C.C.; SOARES, R. ESCALEIRA, V. **Comparação de técnicas analíticas para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis em amostras de solos**. (Circular Técnica 21). EMBRAPA Solos. Rio de Janeiro, 2003.
8. BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7.ed. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1989. 878 p.
9. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001a.
10. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 2001b.
11. CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de Diretoria nº 195 E, de 23 de novembro de 2005**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2001. São Paulo: 2005.
12. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Serviço de Produção de Informação, 1999a. 412 p.
13. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação Para Transferência de Tecnologia, 1999b. 370 p.



14. FADIGAS, F.S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, p.151-159, 2002.
15. GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. V.4, p. 345-390. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.
16. HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 876 p.
17. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.
18. MACHADO, P.L.O.A.; BERNARDI, A.C.C.; SANTOS, F.S. **Métodos de preparo de amostras e de determinação de carbono em solos tropicais**. (Circular Técnica 19). EMBRAPA Solos. Rio de Janeiro, 2003.
19. MERCK. **Fotômetro Spectroquant Nova 60**. Manual do Fabricante. 2004.
20. McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford University Press Inc., 1994. 406p.
21. MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
22. OLIVEIRA, F.J.S.; JUCÁ, J.F.T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 3, p. 211-217, 2004.
23. PEDRON, F.A.; DALMOLIN, R.S.D.; AZEVEDO, A.C.; KAMINSKI, J. Solos urbanos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 5, p.1647-1653, 2004.
24. SERRAT, B.M.; KRIEGER, K.I.; MOTTA, A.C.V. Considerações sobre interpretações de análises de solos (com exemplos). In: LIMA, M.R. **Diagnósticos e recomendações de manejo do solo: aspectos teóricos e metodológicos**. p. 125-142. Curitiba: UFPR / Setor de Ciências Agrárias, 2006.
25. SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B.; DOMASZAK, S.C. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do estado do Paraná. **Sanare**, Curitiba, v. 5, n.5, 68-75, 1996.