

ESTUDO DA MOBILIDADE DE METAIS PESADOS E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SOLO DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Fernando Scaburri¹, Renata Michele Rosa Albano², Joel Dias da Silva³,
Adilson Pinheiro⁴ e Marcos Rivail da Silva⁵

Resumo: A contaminação dos solos e águas subterrâneas por compostos de metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) tem gerado um grande problema ambiental nas últimas décadas. O presente estudo teve como objetivo avaliar a presença de alguns compostos contaminantes no solo, bem como nas águas subterrâneas. Foram selecionados 16 compostos de HPA e 10 metais pesados, distribuídos em 12 pontos de amostragem, em três alturas distintas para as amostras de solo, totalizando 36 amostras e 12 amostras dos poços de monitoramento das águas subterrâneas, formando uma malha de amostragem em local passível de contaminação. Também foram coletadas amostras no entorno do local de estudo para a verificação da possível dispersão destes compostos. Os equipamentos analíticos utilizados para a determinação dos analitos em amostras de solo foram espectrometria de emissão atômica em plasma de argônio indutivamente acoplado, e para água cromatógrafo líquido de alta eficiência Modelo ULTIMATE 3000. Foram encontrados resíduos de HPA em solo e águas subterrâneas, porém os limites máximos da legislação não foram ultrapassados. As análises de metais pesados mostraram os valores máximos de 7,75 mg.L⁻¹ para o bário, 1,15 mg.L⁻¹ para o chumbo, 0,66 mg.L⁻¹ para o cobre, 0,53 mg.L⁻¹ para o cromo, 0,0025 mg.L⁻¹ para o mercúrio, 0,31 mg.L⁻¹ para o níquel, 0,08 mg.L⁻¹ para o selênio e 1,98 mg.L⁻¹ para o zinco.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Metais pesados. Contaminação. Resíduo industrial.

1 Introdução

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com que estes episódios são verificados e magnitude com que o meio ambiente é afetado. Muitas substâncias decaem rapidamente ou são imobilizadas no solo, de maneira que o número de compostos com persistência e mobilidade suficientes para deslocar-se até o lençol freático e contaminar as águas subterrâneas é relativamente pequeno. O comportamento posterior dos compostos orgânicos, por exemplo, que migram para o lençol freático depende significativamente de sua densidade relativa à da água. Líquidos menos densos que a água formarão uma massa que flutuará sobre a parte superior do

lençol freático. Todos os hidrocarbonetos que têm uma massa molar pequena ou média pertencem a esse grupo (OGUNTIMEHIN, KONDO; SAKUGAWA 2010).

Os limites máximos para os parâmetros a serem avaliados são explicitados pela resolução n° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) que estabelece os padrões e condições de lançamento de efluentes, a n° 396 (BRASIL, 2008) que indica o enquadramento das águas subterrâneas, a n° 420 (BRASIL, 2009) que estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas, a portaria 2914 (MS, 2011) que dispõe sobre a qualidade da água potável para consumo humano, e a Lei Estadual 14.675 (SANTA CATARINA, 2009) que institui o código estadual do meio ambiente.

¹ Email: fernando@metaquimica.com.br

² Email: renata.albano@sc.senai.br

³ Email: dias_joel@hotmail.com

⁴ Email: pinheiro@furb.br

⁵ Email: rivail@furb.br

REA – Revista de *estudos ambientais* (Online)
v.15, n. 2, p. 25-38, jul./dez. 2013

As classes de enquadramento estão associadas aos usos preponderantes dos corpos de água e solo, que são os usos a que se pretende. Sendo assim, para cada uma das classes está previsto um nível de qualidade que assegure o atendimento das necessidades da comunidade, bem como o equilíbrio ecológico ambiental (MILARÉ, 2011).

A interação de compostos como os hidrocarbonetos com o fluxo freático, com os argilo-minerais e com a matéria orgânica presentes no solo é complexa do ponto de vista físico e químico. Mais ainda, sendo produtos orgânicos de possível conversão, as ações biológicas que se deflagram no solo a partir da presença destes são significativas e alteram o comportamento dos contaminantes ao longo do tempo. Assim, aos profissionais que se apresentam para investigar uma contaminação por hidrocarbonetos com essas características e a partir desses resultados proporem e executarem uma estratégia de remediação eficaz impõe-se um desafio que transcende a especialidade do geotécnico ou do geólogo. O problema, tratado na sua escala de vida, é tipicamente multidisciplinar e exige o domínio dos processos químicos e biológicos que estão inerentemente associados (AZAMBUJA; CANCELIER; NANNI, 2000).

Então, este trabalho teve como objetivo a avaliação da mobilidade dos compostos orgânicos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA - e elementos traços de metais pesados, como o arsênio, bário, cádmio, cobre, cromo, chumbo, mercúrio, níquel, selênio e zinco de forma a avaliar a qualidade do solo e das águas superficiais e subterrâneas verificando assim o nível de exposição e o acúmulo destes elementos químicos na região do município de Schroeder/SC, distante 67,5 km de Blumenau/SC, localizado nas coordenadas geográficas 26°23'26,13" S / 49°05'23,06". O local está possivelmente contaminado devido à atividade de processamento de resíduos industriais através de técnicas de encapsulamento de resíduos com agentes alcalinos.

2 Materiais e métodos

2.1 Amostragem

As áreas de amostragem tiveram por objetivo assegurar informações confiáveis a respeito da possível existência, concentração

e distribuição dos analitos envolvidos no estudo. De acordo com os procedimentos indicados para amostragem de solo CETESB (2013) e USEPA (2012), preparou-se um plano de amostragem, seguindo as seguintes diretrizes: distribuição dos pontos de amostragem; número de pontos de amostragem; profundidade da amostragem; quantidade das amostras necessárias; amostras simples e compostas; protocolo de amostragem e preparação de amostras do solo e técnicas de amostragem. A Figura 1 apresenta os pontos de coleta de amostras de solo.

2.1.1 Profundidade de amostragem

Em áreas suspeitas de contaminação ou contaminadas a distribuição das substâncias contaminadoras deve ser investigada tanto no sentido horizontal (superfície do solo) quanto no vertical (perfil do solo).

As profundidades foram determinadas baseando-se no documento da 'Regulamentação da Lei Federal de Proteção do Solo e de AC da Alemanha' (SÃO PAULO, 1999) e amostragem de solos 6300 (CETESB, 2013). Foram definidas a profundidade de coleta das amostras em 0,5 m (A); 1,0 m (B) e 2,0 m (C), para cada ponto a ser coletado. Esse número de pontos trás uma melhor confiabilidade nos resultados, pois as diferentes profundidades mostram o comportamento dos analitos ao longo do tempo, visto que as camadas de sedimentos servem como um histórico do perfil do solo.

Já as amostras líquidas foram coletadas na superfície da água de cada poço acompanhando, portanto, a linha do lençol freático.

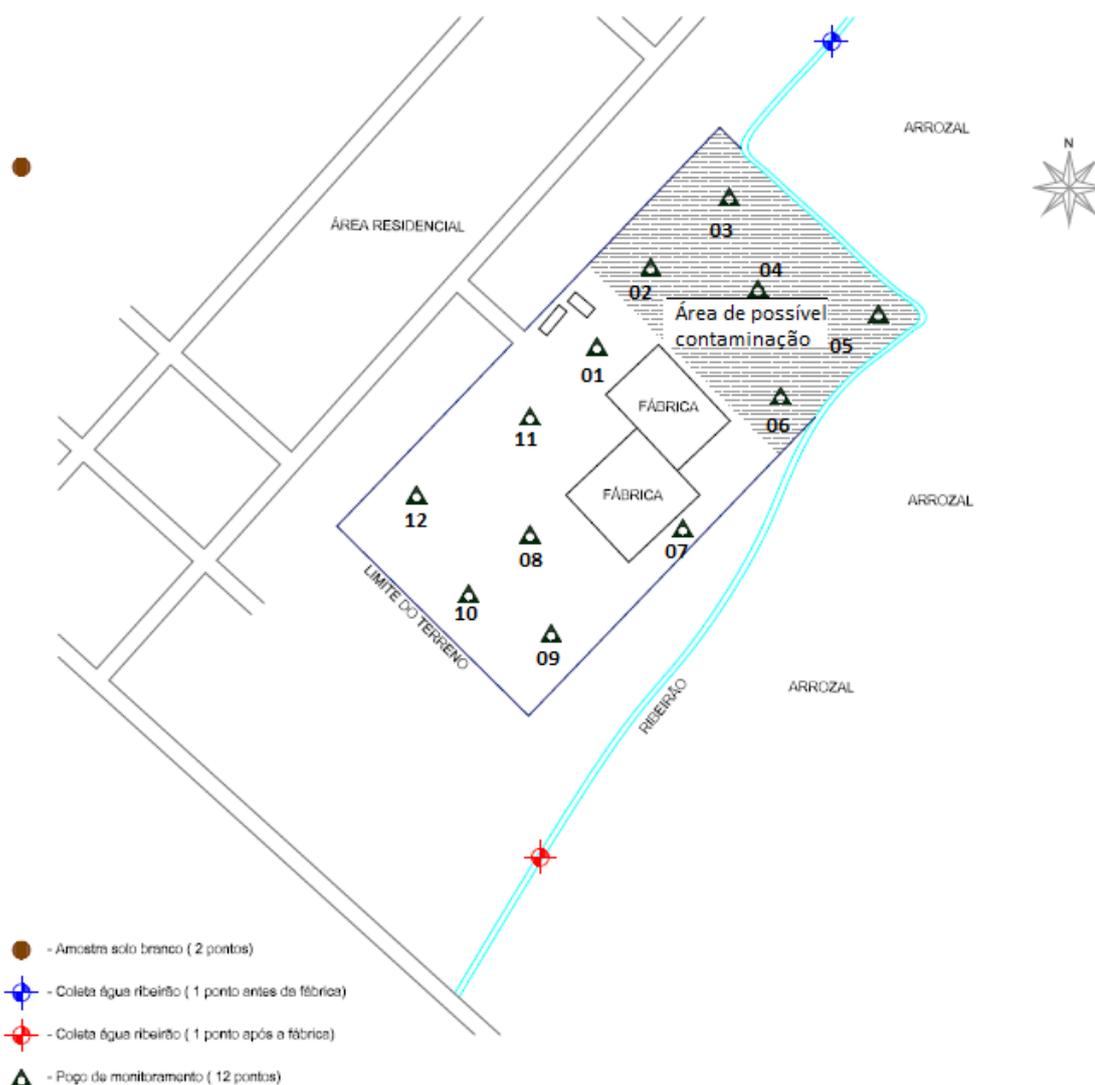
2.1.2 Procedimento para amostragem de solo contaminado com substâncias semivoláteis e metais pesados

Foram utilizadas sondas tubulares em inox, especial para coletas de solos, para evitar possíveis perdas dos analitos. Colocou-se a primeira amostra representativa rapidamente em um frasco de vidro com boca larga esmerilhada, fornecido pelo laboratório. O frasco foi fechado com tampas revestidas com teflon. As amostras foram mantidas no estado indeformado e não foram peneiradas. Cada frasco foi devidamente identificado e anotado os dados

do local amostrado (localização, profundidade de amostragem, condições etc.). Para as amostras líquidas do lençol freático, foram utilizados frascos coletores de vidro âmbar com tampa e batoque, e as

amostras identificadas e armazenadas em isopor com gelo (4°C) até encaminhamento para o laboratório de análise terceirizado, seguindo procedimento de coleta conforme CETESB (1999).

Figura 1 – Planta de identificação dos pontos de amostragem da área de estudo



Fonte: Autores (2013)

2.1.3 Soluções padrão

A solução padrão contendo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos utilizada nos experimentos é proveniente da SUPELCO 595 North Harrison Road lote nº Lb 24238 catalogo nº. 47940-U.

2.1.4 Curva de calibração

Uma solução padrão contendo 16 HPA com concentrações conhecidas,

certificada pela Supelco™, foi utilizada como padrão. A solução padrão utilizada continha os seguintes HPA: naftaleno (Naf), acenaftileno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flu), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[a]perileno (BPer). A partir deste padrão foram feitas curvas de calibração com 5 pontos e concentrações variando

REA – Revista de *estudos ambientais* (Online)
v.15, n. 2, p. 25-38, jul./dez. 2013

entre 5 e 254 ng.mL⁻¹ para obtenção das equações de reta, limites de quantificação e detecção (Tabela 1).

Observou-se que os HPA de menor massa molecular apresentam os menores tempos de retenção, sendo caracterizados também por serem os compostos mais

voláteis e de maior solubilidade em água. O limite de detecção (LD) foi determinado por meio da análise de amostras com concentrações conhecidas (ou padrões) do analito de interesse para estabelecer a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado.

Tabela 1 – Resultados analíticos do padrão de referência de HPA e os respectivos LD e LQ

HPA	SLOPE	SD	LD	LQ	R ²
Naftaleno	0,36040	0,01800	0,15	0,50	99,95
Acenaftileno	0,27760	0,01100	0,12	0,40	99,97
Acenafteno	0,16740	0,00800	0,14	0,48	99,96
Fluoreno	1,60560	0,09600	0,18	0,60	99,93
Fenantreno	4,35100	0,42300	0,29	0,97	99,82
Antraceno	9,60140	0,38700	0,12	0,40	99,97
Fluoranteno	1,10860	0,07200	0,19	0,65	99,92
Pireno	0,96310	0,05900	0,18	0,61	99,92
Criseno	1,97340	0,14700	0,22	0,74	99,90
Benzo(a)antraceno	1,16170	0,09900	0,26	0,85	99,86
Benzo(b)fluoranteno	2,17750	0,26300	0,36	1,21	99,73
Benzo(k)fluoranteno	1,64880	0,12400	0,23	0,75	99,89
Benzo(a)pireno	2,57030	0,20500	0,24	0,80	99,88
Dibenzo(a,h)antraceno	0,57630	0,03700	0,19	0,64	99,92
Indeno(1,2,3)pireno	2,24420	0,20000	0,27	0,89	99,85
Benzo(g,h,i)perileno	0,68010	0,06900	0,30	1,01	99,80

Fonte: Autores (2013)

SD: Desvio padrão; LD: limite de detecção; LQ: Limite de quantificação. Valores expressos em ng mL⁻¹

O LD foi determinado baseando-se no desvio padrão da curva de calibração e na inclinação da reta (Equação 1)

$$LD=(3,3*SD)/S \quad (1)$$

Na qual é o desvio padrão da curva de calibração e S é o ângulo de inclinação da reta da curva de calibração. O limite de detecção dos padrões analisados esteve entre 0,36 ng mL⁻¹ (Naf) e 0,68 ng mL⁻¹ (D-benz-Ant). A Figura 2 mostra os picos e os tempos de retenção das moléculas alvo desse estudo. O limite de quantificação (LQ) foi determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas do analito de interesse para o estabelecimento da concentração mínima na qual o analito pode ser quantificado com precisão. O LQ foi determinado baseando-se no desvio padrão da curva de calibração e na inclinação da reta (Equação 2).

$$LQ=(10*SD)/S \quad (2)$$

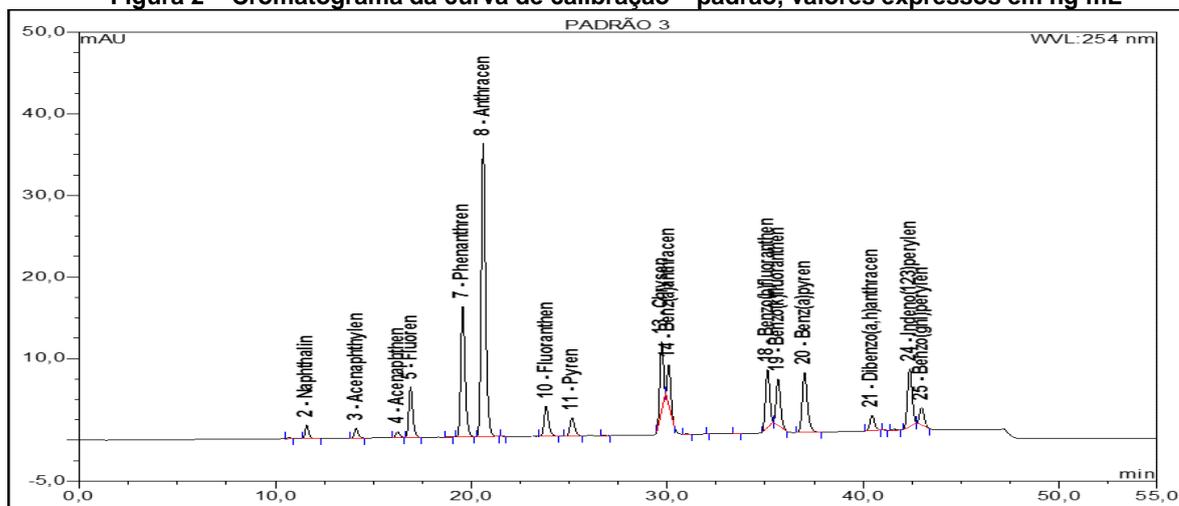
Com SD é o desvio padrão da curva de calibração e S é o ângulo de inclinação da reta da curva de calibração.

2.2 Procedimento para análise de elementos traços e metais pesados

2.2.1 Procedimento de análise do solo

Para as análises dos metais arsênio, bário, cádmio, cobre, cromo, chumbo, mercúrio, níquel, selênio e zinco nas amostras de solo contaminado, foram aplicados o procedimentos NBR 10.004 (ABNT, 2004), e 10.005 (ABNT, 2004) e 10.006 (ABNT, 2004). Posteriormente os compostos do extrato solubilizado e lixiviado foram quantificados em espectrometria de emissão atômica em plasma de argônio indutivamente acoplado, em extratos aquosos, e similar ao método de quantificação 6010 B (USEPA, 2012) após digestão ácida em sistema fechado pelo método 3052 (USEPA, 2012) para amostras sólidas.

Figura 2 – Cromatograma da curva de calibração – padrão, valores expressos em ng mL⁻¹



Fonte: Autores (2013)

2.2.2 Procedimento de análise da água do lençol freático (poços de monitoramento)

As amostras líquidas dos poços de monitoramento foram analisadas diretamente no equipamento de espectrometria de emissão atômica em plasma de argônio indutivamente acoplado, em extratos aquosos, e similar ao método de quantificação 6010 B (USEPA, 2012), após digestão ácida em sistema fechado pelo método 3015 (USEPA, 2012) para amostras líquidas. Os ensaios do mercúrio foram realizados por meio do método 7470A (USEPA, 2012), com quantificação do vapor de mercúrio por espectrometria de absorção atômica, gerado após redução do mercúrio com solução de cloreto estanoso e arraste do vapor por fluxo de argônio até a cubeta no caminho ótico. O extrato de leitura foi obtido por digestão ácida em sistema fechado pelos métodos 3015 (USEPA, 2012) para amostras líquidas e 3052 (USEPA, 2012) para amostras sólidas. Na Tabela 2 apresentam-se os limites de quantificação do equipamento (LQ).

2.3 Procedimento para análise de Hidrocarboneto Policíclicos Aromáticos

2.3.1 Procedimento de análise do solo

Para as análises de solo, o procedimento de extração foi realizado com a colocação do material homogeneizado em uma alíquota de solução padrão interno e misturado com água, acetona e éter de petróleo (1:2:1 v/v) e 80g de NaCl. Os

extratos foram homogeneizados e em seguida o sobrenadante (fase orgânica) foi seco com sulfato de sódio, filtrado e concentrado a 0,5mL em rotatório com banho termostático (40° C).

Os extratos foram limpos por meio de cromatografia com permeação a gel (GPC). Em seguida, os resíduos foram diluídos com 10mL de ciclohexano/acetato de etila (1:1 v/v), sendo 5 mL do eluato aplicado ao GPC. Após liberação do solvente por completo, purificado através de um fluxo de nitrogênio e em coluna Sephadex LH-20, o eluato foi coletado, concentrado e secado sob um fluxo de nitrogênio. O resíduo foi dissolvido em 0,5 ml de ciclohexano. As determinações quantitativas foram realizadas por meio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência.

2.3.2 Procedimento de análise da água do lençol freático (poços de monitoramento)

As determinações das amostras líquidas foram realizadas de forma direta, tendo em vista que o analito é altamente volátil. Este foi aplicado diretamente no cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo ULTIMATE 3000, com limite de detecção (LDET) na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) com colunas cromatográficas Acclaim 120^a (5 μm . 4,6x150mm).

2.4 Branco das amostras da área de estudo

Para a verificação dos limites detectados nas amostras em campo foram

REA – Revista de *estudos ambientais* (Online)
v.15, n. 2, p. 25-38, jul./dez. 2013

utilizados dois parâmetros. O primeiro correspondeu à uma amostra de solo e água do lençol freático em dois pontos distintos, distantes 1,0 km do local de estudo, identificados como Branco 1 localizado no lado oeste da área de estudo e Branco 2 localizado a leste da área de estudo, estabelecendo assim um padrão do solo da região em área que provavelmente não

houve qualquer tipo de interferência antrópica. O segundo parâmetro foi o confronto com padrões preconizados nas normativas ambientais, a saber, CETESB P-6300 (SÃO PAULO, 1997), resolução n° 396 do CONAMA (BRASIL, 2008), Portaria n°2914 (MS, 2011), resolução n° 420 do CONAMA (BRASIL, 2009) e resolução n° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011).

Tabela 2 – Limites de quantificação (LQ) para metais (mg L⁻¹)

PARÂMETRO	[CAS]	LQ
Arsênio	[7440-38-2]	0,05
Bário	[7440-39-3]	0,005
Cádmio	[7440-43-9]	0,005
Chumbo	[7439-92-1]	0,03
Cobre	[7440-50-8]	0,005
Cromo	[7440-47-3]	0,005
Mercúrio	[7439-97-6]	0,0001
Níquel	[7440-02-0]	0,005
Selênio	[7782-49-2]	0,05
Zinco	[7440-66-6]	0,005

Fonte: Autores (2013)

2.5 Identificação dos pontos de amostragem

Os pontos de amostragem, tanto dos solos como dos líquidos, foram identificados através de códigos distintos e cada amostra foi devidamente lacrada e preservada. Posteriormente, as amostras foram enviadas para unidade laboratorial onde foram realizados os procedimentos analíticos. Para as amostras líquidas, no instante da coleta foi realizada determinação do pH, de acordo com procedimento (APHA, 1995).

3 Resultados e discussão

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos para os metais pesados em amostras de solo. Todas as amostras de arsênio e cádmio apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação, já o selênio pode ser quantificado apenas em dois pontos acusando 0,08 mg.L⁻¹, valor esse abaixo do limite máximo permitido por legislação.

A concentração dos metais, bário, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel e

zinco no solo, variaram de 0,0001 a 7,75 mg.L⁻¹. Por sua vez os autores Santana e Barroncas (2007), determinaram a concentração de zinco, cromo e cobre em amostras de água e quantificaram esses analitos no intervalo de concentração de 0,03 a 0,5 mg.L⁻¹.

Ferreira, Horta e Cunha (2010), quantificaram metais pesados em amostras de sedimentos no Rio de Janeiro, sendo que o intervalo de concentração de cada metal foi, 0,1 a 11,3 µg.L⁻¹ para o cádmio, 52,8 a 609,6 µg.L⁻¹ para o zinco, 3,6 a 49,6 µg.L⁻¹ para o cobre, 4,2 a 15,5 µg.L⁻¹ para o chumbo, 1,2 a 56,3 µg.L⁻¹ para o cromo e 3,3 a 45,3 µg.L⁻¹ para o níquel.

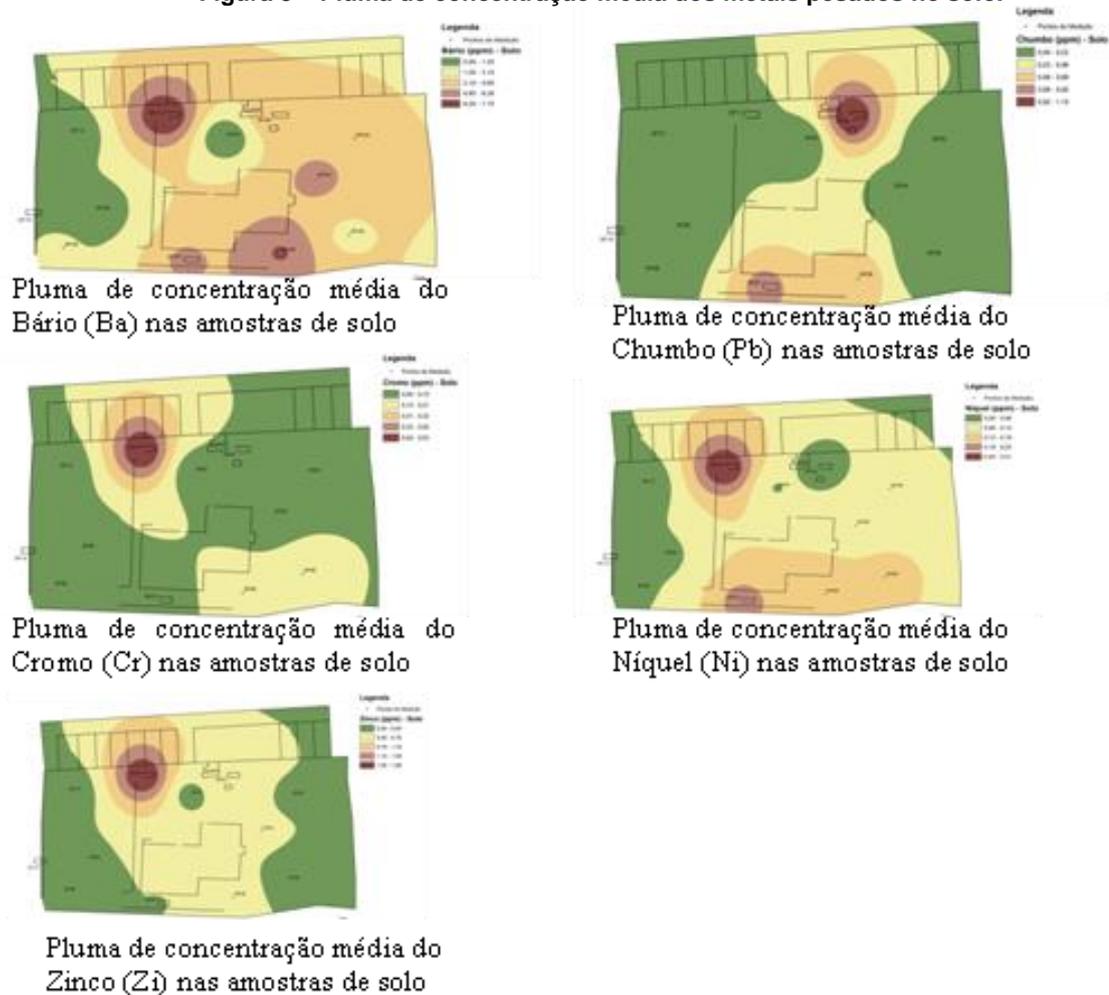
Através dos resultados obtidos pelas análises de metais pesados coletados nos 12 pontos da área em estudo, gerou-se um mapeamento em pluma dos principais contaminantes encontrados, no caso bário, chumbo, cromo, níquel e zinco (Figura 3).

Observa-se que os compostos encontrados nos solos estão mais localizados nos pontos SP11 e SP01, local este de maior trânsito de veículos (possivelmente de carga e descarga dos caminhões) e manejo dos resíduos, porém,

suas concentrações estão abaixo dos limites da resolução n° 420 do CONAMA (BRASIL, 2009), conforme comparativo apresentado na Tabela 4. Os demais parâmetros, arsênio, cádmio, cobre, mercúrio e selênio, praticamente não apresentaram valores

significativos em comparação com a legislação, desta forma não foram listados nos mapas de plumas. Para todos os ensaios nas amostras de branco, coletadas nos dois pontos, os limites ficaram abaixo do limite de quantificação (<LQ).

Figura 3 – Pluma de concentração média dos metais pesados no solo.



Fonte: Autores (2013)

A Tabela 4 indica que em comparação a resolução n° 420 do CONAMA (BRASIL, 2009), que trata do gerenciamento de áreas contaminadas, todos os parâmetros determinados nas amostras de solos estão abaixo dos limites máximos exigidos, não sendo classificados como área de solo contaminado. Porém, alguns pontos ainda apresentam resquícios de contaminações passadas, em comparação com as amostras dos brancos que ficaram abaixo do limite de quantificação (<LQ).

Em relação à mobilidade dos compostos de metais pesados analisados

nas amostras de solos, identifica-se que os mesmos encontram-se estáveis e sem identificação de mobilidade significativa, pois não migraram para a fase líquida e também ficaram estacionados exatamente no local de possível contaminação (ver Figura 1).

Na Tabela 5 está descrita a identificação dos pontos de amostragem para as amostras líquidas (poços de monitoramento), bem como as amostragens dos brancos e também a montante e jusante do ribeirão que circunda a extremidade da área em questão.

Tabela 3 – Resultados analíticos dos metais pesados nas amostras de solo (mg L⁻¹)

Variáveis	Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4			Ponto 5			Ponto 6		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Arsênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bário	0,05	0,06	0,03	4,14	0,16	5,11	3,93	0,7	0,26	0,16	5,11	3,93	2,73	2,21	2,41	0,21	3,33	6,31
Cádmio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chumbo	0,03	< LQ	0,03	1,15	< LQ	0,10	< LQ	0,06	< LQ	< LQ	0,10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,62
Cobre	< LQ	< LQ	< LQ	0,25	< LQ	0,19	0,13	< LQ	< LQ	< LQ	0,19	0,13	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,04	0,54
Cromo	0,007	0,03	0,006	0,04	< LQ	0,01	0,02	0,03	0,02	< LQ	0,01	0,02	0,006	0,21	0,02	0,006	0,01	0,15
Mercurio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0002	0,0005	< LQ	< LQ	< LQ	0,0002	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Níquel	0,008	0,06	0,03	0,03	0,007	0,04	0,09	0,07	0,02	0,007	0,04	0,09	0,12	0,06	0,15	< LQ	0,02	0,18
Selênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zinco	0,17	0,26	0,05	0,75	0,04	0,46	0,16	0,19	0,07	0,04	0,46	0,16	0,13	0,04	0,11	0,09	0,13	0,73
Variáveis	Ponto 7			Ponto 8			Ponto 9			Ponto 10			Ponto 11			Ponto 12		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Arsênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bário	0,44	3,00	4,90	0,06	0,26	0,13	0,33	1,67	0,47	0,41	0,22	1,53	7,75	0,52	0,04	0,10	0,20	0,17
Cádmio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chumbo	< LQ	0,78	0,31	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,17	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cobre	< LQ	0,22	0,44	< LQ	0,008	< LQ	< LQ	< LQ	0,17	< LQ	< LQ	< LQ	0,66	0,06	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cromo	< LQ	0,07	0,08	< LQ	0,02	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,01	< LQ	0,53	0,1	0,008	< LQ	0,009	< LQ
Mercurio	< LQ	< LQ	< LQ	0,0001	0,0025	0,0003	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Níquel	0,02	0,09	0,21	< LQ	0,05	0,01	< LQ	0,02	0,06	< LQ	< LQ	< LQ	0,31	0,21	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Selênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,07	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,08	0,08	< LQ	< LQ
Zinco	0,03	0,35	0,39	0,09	0,36	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,11	0,05	1,98	1,98	0,02	0,01	0,04	0,02

Fonte: Autores (2013)

Tabela 4 – Concentrações de metais pesados e legislação ambiental

Metais pesados	Valores máximos encontrados (mg L ⁻¹)	CONAMA n° 420 (BRASIL, 2009)
Arsênio	< LQ	15,0
Bário	7,75	150,0
Cádmio	< LQ	1,3
Cobre	0,66	60,0
Cromo	0,53	75,0
Chumbo	1,15	72,0
Mercúrio	0,0025	0,5
Níquel	0,31	30,0
Selênio	0,08	5,0
Zinco	1,98	300,0

Fonte: Autores (2013)

LQ = Limite de quantificação

Também foi identificado valores de pH acima dos limites legais em três poços de monitoramento sendo eles 11,28, 11,30 e 11,70 (Tabela 5), acima do limite superior da faixa prevista que fica entre 6 e 9. Tais valores provavelmente são oriundos dos processos de lixiviação do composto bário, também encontrado com valor acima do limite legal. O bário é um composto alcalino e foi largamente utilizado no processo de

encapsulamento dos resíduos realizado no local. Nestes mesmos pontos não foram identificados valores altos de metais pesados no solo, pois nesta área o tipo de solo é totalmente diferente, sendo um solo úmido com grande presença de material orgânico, desta forma facilitando a migração dos compostos para a fase líquida.

Tabela 5 – Identificação dos pontos amostrais nos poços de monitoramento

Ponto	pH	Profundidade (m)	Nível da água (m)
1	6,47	8	3,6
2	6,82	14	4
3	6,55	4,5	0,8
4	11,28	9,2	3,2
5	11,30	5,2	0,2
6	11,70	14	5
7	7,50	7	4,8
8	6,07	8	0,9
9	7,33	6	0,1
10	6,28	3	0,2
11	7,33	6	0,1
12	5,81	8	1,5
Montante	6,96	Superfície	Superfície
Jusante	7,35	Superfície	Superfície
Branco 1	6,25	7,5	2,0
Branco 2	6,2	5,0	1,5

Fonte: Autores (2013)

Observa-se que os compostos encontrados nos poços de monitoramento, diferentemente das amostras de solo, estão concentrados principalmente no ponto SP05 (Tabela 6), o mais baixo do terreno, porém, apresentam concentrações acima dos limites da resolução n° 396 do CONAMA (BRASIL, 2008) e da portaria 2.914 de padrão de potabilidade (MS, 2011), conforme comparativo apresentado na Tabela 7. Por ser a área mais baixa do terreno os líquidos lixiviados convertem naturalmente para este local. Os demais parâmetros, arsênio, cádmio, cobre, cromo,

mercúrio, selênio e zinco, não apresentaram valores significativos (Tabela 6), assim não foram listados nos mapas de plumas, conforme Figura 4.

A Tabela 7 indica um comparativo entre as concentrações mais elevadas de metais pesados encontrados nos poços de monitoramento da área de estudo com a resolução n° 396 do CONAMA (BRASIL, 2008) (Enquadramento das Águas Subterrâneas) e a Portaria 2.914 (MS, 2011) (Padrões de Potabilidade). Os parâmetros bário, chumbo e níquel, todos do poço SP05, área mais baixa do terreno,

estão acima dos limites máximos. Em relação à mobilidade dos compostos de metais pesados analisados nas amostras

líquidas, identificou-se que os mesmos encontram-se estáveis e sem identificação de mobilidade significativa.

Tabela 6 – Resultados analíticos dos metais pesados nas amostras líquidas dos poços de monitoramento (mg L⁻¹)

Variáveis	Poço 1	Poço 2	Poço 3	Poço 4	Poço 5	Poço 6	Poço 7	Poço 8
Arsênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bário	< LQ	0,57	1,74	1,01	7,20	0,21	0,63	0,05
Cádmio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chumbo	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,13	< LQ	< LQ	< LQ
Cobre	< LQ	< LQ	< LQ	0,64	0,42	0,03	< LQ	< LQ
Cromo	< LQ	< LQ	< LQ	0,02	0,005	< LQ	0,008	< LQ
Mercúrio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Níquel	< LQ	0,04	0,06	0,47	1,6	0,1	0,31	< LQ
Selênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zinco	0,02	0,06	0,05	0,06	0,11	0,04	0,06	0,07
	POÇO 9	POÇO 10	POÇO 11	POÇO 12	MONTANTE	JUSANTE	BRANCO 1	BRANCO 2
Arsênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Bário	0,25	0,33	0,07	0,27	0,02	0,04	< LQ	0,03
Cádmio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Chumbo	< LQ	0,06	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cobre	< LQ	< LQ	< LQ	0,03	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cromo	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Mercúrio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Níquel	0,02	< LQ	< LQ	0,03	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Selênio	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zinco	0,04	0,03	0,05	< LQ	< LQ	0,01	0,02	0,01

Fonte: Autores (2013)

Tabela 7– Concentrações mais elevadas de metais pesados em águas e legislação ambiental

Parâmetros (mg L ⁻¹)	Valores máximos encontrados	Resolução n° 396 do CONAMA (BRASIL, 2008)	Portaria 2.914/ (MS, 2011)
Arsênio	< LQ	0,01	0,01
Bário	7,20	0,7	0,7
Cádmio	< LQ	0,005	0,005
Cobre	0,64	2,0	2,0
Cromo	0,02	0,05	0,05
Chumbo	0,13	0,01	0,01
Mercúrio	< LQ	0,001	0,001
Níquel	1,50	0,02	0,07
Selênio	< LQ	0,01	0,01
Zinco	0,11	5,0	5,0

Fonte: Autores (2013)

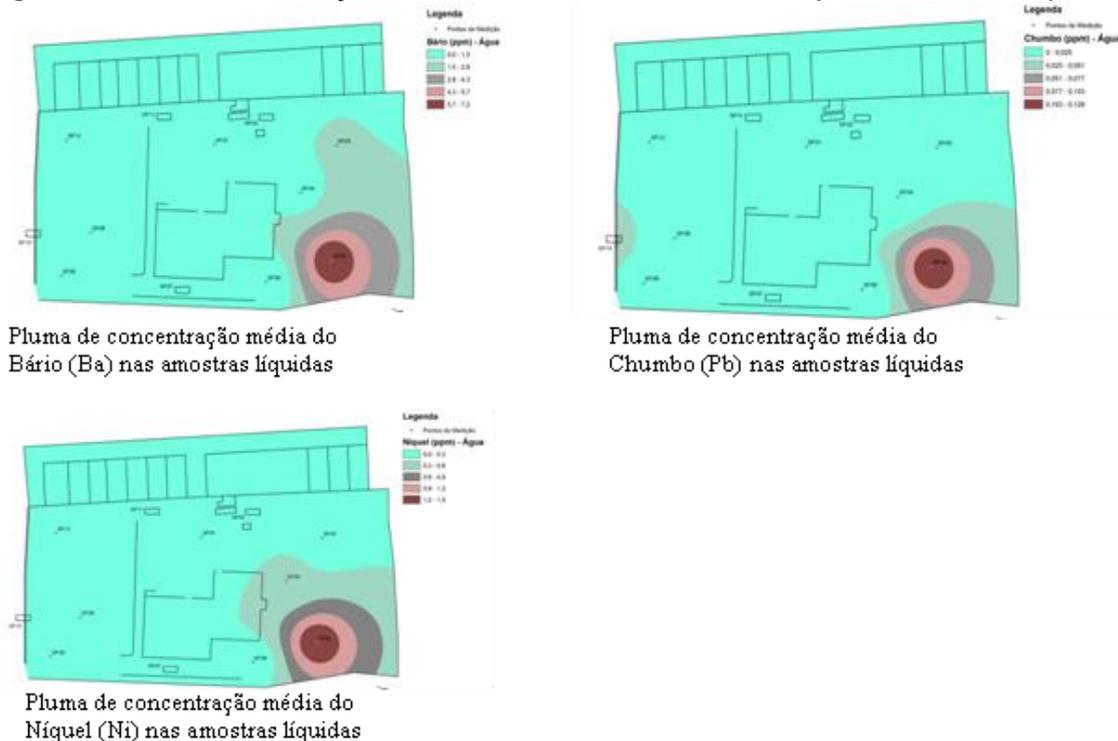
LQ = Limite de quantificação

Sisinno (2002) determinou a presença de HPA em resíduos sólidos e lixiviados de aterro, identificando nas amostras lixiviadas a presença de 17 HPA, incluindo pireno e benzo(α)pireno. Uma possível origem dos HPA nas amostras de lixiviados, está relacionada à presença desses poluentes nos resíduos descartados nos aterros, à queima de

resíduos nas áreas do aterro e à deposição ou arraste de HPA presente na atmosfera, segundo Rutherford et al. (2000).

No presente estudo, os ensaios de HPA realizados nas amostras de solo ficaram bem abaixo dos limites da resolução n° 420 do CONAMA (BRASIL, 2009), cabendo lembrar sobre a volatilidade destes compostos (Tabela 8).

Figura 4 - Pluma de concentração média dos metais bário, chumbo e níquel nas amostras líquidas



Fonte: Autores (2013)

Tabela 8– Concentrações mais elevadas de HPA em solo e legislação ambiental

Parâmetros HPA	Valores máximos encontrados nos solos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Resolução n° 420 do CONAMA (BRASIL, 2009)
Naftaleno	0,12	120,0
Acenaftileno	8,05	-
Acenafteno	8,18	-
Fluoreno	0,57	-
Fenantreno	51,50	3.300,0
Antraceno	13,49	-
Fluoranteno	36,77	-
Pireno	37,52	-
Benzo[a]antraceno	2,30	25,0
Criseno	12,40	8.100,0
Benzo[b]fluoranteno	1,64	-
Benzo[k]fluoranteno	1,60	380,0
Benzo[a]pireno	1,85	52,0
Dibenzo(a,h)antraceno	3,73	80,0
Indeno	3,94	31,0
Benzo(g,h,i)pireno	1,12	570,0

Fonte: Autores (2013)

LQ: Limite de quantificação

As amostras de água analisadas nos 12 poços de monitoramento da área em estudo não apresentaram valores significativos no que diz respeito a contaminação ambiental ou de risco para consumo humano, para os parâmetros HPA, conforme comparativo com as resolução n° 396 do CONAMA (BRASIL, 2008) e portaria 2.914 (MS, 2011). Na Tabela 9, apresentam-se os valores máximos encontrados de HPA em comparativo às legislações pertinentes.

Segundo Mannarino et al. (2013), a presença de HPA em aterros controlados e em lixões, pode ser significativa, uma vez que não há restrições aos resíduos recebidos, e a queima desses resíduos é uma prática muito comum, liberando por sua vez HPA de origem pirogênica, como pirenos e benzo(a)pireno. A concentração dessas substâncias encontradas no local de estudo foi de 37,52 e 1,85 $\mu\text{g.L}^{-1}$, para as amostras de solo e ficaram com valores inferiores ao do limite de quantificação, para as amostras de água.

Tabela 9 – Concentrações de HPA nas águas e legislação ambiental

Parâmetros HPA	Valores máximos encontrados na água ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Resolução n° 396 do CONAMA (BRASIL, 2008)	Portaria 2.914 (MS, 2011)
Naftaleno	0,29	140,0	-
Acenaftileno	2,81	-	-
Acenafteno	< LQ	-	-
Fluoreno	< LQ	-	-
Fenantreno	0,0007	140,0	-
Antraceno	< LQ	-	-
Fluoranteno	< LQ	-	-
Pireno	< LQ	-	-
Benzo[a]antraceno	< LQ	1,75	-
Criseno	< LQ	-	-
Benzo[b]fluoranteno	< LQ	-	-
Benzo[k]fluoranteno	< LQ	-	-
Benzo[a]pireno	< LQ	0,7	0,7
Dibenzo(a,h)antraceno	0,001	0,18	-
Indeno	0,014	0,17	-
Benzo(g,h,i)pireno	< LQ	-	-

Fonte: Autores (2013)

4 Conclusões

Dentro do contexto da mobilidade dos compostos químicos (Metais pesados e HPA) analisados nas amostras de solo da área de estudo, foi possível concluir que os compostos apresentaram pouca mobilidade e a presença de metais pesados ficou mais evidente no zoneamento onde, provavelmente devido ao tipo de solo, este se encontra bem compactado pelo trânsito de veículos pesados facilitando a permanência e adsorção dos compostos no local, agindo como um filtro. Já os compostos de HPA não apresentaram presenças significativas para caracterizar contaminação.

Em comparação com os ensaios nos brancos de solo, foi identificada presença de compostos químicos, confirmando que no local foi depositado algum tipo de resíduo contaminante.

As amostras de solo, mesmo apresentando alguns valores significativos de metais pesados, em comparação com os valores limites da resolução n° 420 do CONAMA (BRASIL, 2009) não os ultrapassaram. Os compostos químicos (Metais pesados e HPA) analisados nas amostras líquidas dos poços de monitoramento da área de estudo não apresentaram mobilidade. Os metais pesados analisados nas amostras líquidas dos poços de monitoramento foram identificados na zona mais baixa do terreno. Para os compostos de HPA não foram encontradas presenças acima dos limites da legislação na área de estudo.

Em comparação com a legislação ambiental para limites de qualidade das águas subterrâneas (BRASIL, 2008), foram identificados metais pesados acima dos limites legais, o bário, chumbo e níquel.

Também foi identificado valores de pH acima dos limites legais em três poços

de monitoramento sendo eles 11,28, 11,30 e 11,70. Tais valores provavelmente são oriundos dos processos de lixiviação do composto bário, também encontrado com valor acima do limite legal.

Mediante os resultados obtidos existe a possibilidade de realização de um trabalho de remediação da área por meio de processos oxidativos avançados, os chamados POA, devido a pouca mobilidade dos compostos.

Os contaminantes como um todo, ficaram concentrados nos pontos que correspondem aos locais de trânsito e movimentação dos resíduos, bem como no local mais baixo do terreno (parte dos fundos), porém todos próximos ao galpão. A parte da frente, aonde não havia movimentação de cargas e resíduos, está livre de contaminação no que diz respeito aos parâmetros avaliados.

5 Study of the mobility of heavy metal compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil with disposal of industrial waste

Abstract: Contamination of soil and groundwater by compounds of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) waters has generated a major environmental problem in recent decades. The present study aimed to evaluate the presence of some contaminating compounds in soil and groundwater. 16 PAH compounds and 10 heavy metals, distributed in 12 sampling points in three different soil samples for heights, totaling 36 samples and 12 samples from monitoring wells for groundwater were selected, forming a reliable mesh of sampling. Also, samples were performed at the vicinity of the study site to check the possible spread of these compounds. The analytical equipment used for the determination of analytes in soil samples were atomic emission spectrometry with inductively coupled argon plasma, and to the water the high performance liquid chromatograph Model 3000 ULTIMATE HPA. Residues in soil and groundwater were found, but the limits of the legislation were not exceeded. Analyses of heavy metals showed the maximum values of 7.75 mg L^{-1} to barium, 1.15 mg L^{-1} to lead, 0.66 mg L^{-1} to copper, 0.53 mg.L^{-1} to chromium, 0.0025 mg L^{-1} to mercury, 0.31 mg L^{-1} to nickel, 0.08 mg L^{-1} to selenium and 1.98 mg L^{-1} to zinc.

Keywords: HPA's, heavy metals, pollution, industrial waste.

6 Referências

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water. Washington D.C., 1995, 1000p.

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 10.004. Resíduos Sólidos:** Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 10.005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 10.006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D. B.; NANNI, A. S. Contaminação dos solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. In: II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, 2000.

BRASIL. Resolução nº 396 CONAMA de 03/04/2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, 2008.

_____. Resolução nº 420 CONAMA de 28/12/09. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009.

_____. Resolução nº 430 CONAMA de 13/05/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2011.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – ligada a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: jul. 2013.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. L. N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos

de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**. v.10, p.229-241, 2010.

MANNARINO, C. F., MOREIRA, J. C., FERREIRA, J. A., ARIAS, A. R. L. Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. **Ciência & Saúde Coletiva**, n. 18, p. 3235-3243, 2013.

MILARÉ, E. Direito do ambiente: a gestão ambiental em foco. 5ª. Ed. São Paulo. Editora Revista dos Tribunais. 2011. p. 690-706.

MS. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília.

OGUNTIMHIN, I.; KONDO, H.; SAKUGAWA, H. The use of *Sunpatiens* (*Impatiens* spp.) as a bioindicator of some simulated air pollutants – Using an ornamental plant as bioindicator. **Chemosphere**, v.81, n.2, p.273-281, 2010.

RUTHERFORD, L. A., MATTHEWS, S. L., DOE, K. G., JULIEN, G. R. L. Aquatic Toxicity and Environmental Impact of Leachate Discharges from a Municipal Landfill. **Water Qual. Res. J. Canada** n. 35, p. 39 – 57, 2000.

SANTA CATARINA. Lei nº 14.675 de 13/04/2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Santa Catarina, 2009.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. estudos de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Mn, Pb e Zn) na bacia do Tarumã-Açu Manaus. **Acta Amazonica**. v. 37, n.1, 2007.

SÃO PAULO (estado). Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Regulamentação da Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de AC (RLFPS). São Paulo, 1999. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/6510.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2013.

SISINNO, C. L. S. Destino dos Resíduos Sólidos Urbanos e Industriais no Estado do Rio de Janeiro: Avaliação da Toxicidade dos Resíduos e suas Implicações para o Ambiente e para a Saúde Humana. **tese**. Rio de Janeiro: Fiocruz; 2002.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: Outubro de 2012.