

EVOLUÇÃO DE METAIS EM DOIS SOLOS COM DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS GERADOS EM INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

Rosane Mebs¹, Ivone Gohr Pinheiro² e Adilson Pinheiro³

Resumo: *Este trabalho avaliou as concentrações de metais no perfil de dois solos, nos quais ocorreu a disposição de resíduos sólidos de indústrias de fundição. O estudo foi realizado em dois sítios (A e B) e foram contemplados os metais Al, Fe, Mn, Cu, Cd, Zn, Mg, Cr, Ni, Ba e Pb. Os dois sítios escolhidos são distantes um do outro e com características diferentes, sendo o sítio A de solo argiloso e nível do lençol freático mais profundo e o sítio B de solo arenoso com o nível do lençol freático mais superficial. As concentrações de metais no solo foram determinadas pelo ensaio na massa bruta da amostra, sendo que a concentração dos metais foi determinada via espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostram que para todos os pontos dos sítios A e do B, o metal que apresenta a maior concentração, nos diferentes pontos e profundidades, é o ferro, seguido pelo alumínio. O metal que aparece com a terceira maior concentração no sítio A é o manganês e no sítio B, o magnésio, na maioria dos pontos. O cádmio não apresentou concentração detectável em nenhum dos pontos dos dois sítios. Constatou-se que existe uma tendência de diminuição da concentração dos metais em função da profundidade. Comparando-se as concentrações, em particular, de ferro e de alumínio, com cada uma das amostras de referência, constatou-se que no sítio B elas são bem mais elevadas. Os resultados mostram alguns metais com valores de concentração acima dos valores de referência ou de alerta, não atingindo, entretanto, os valores de intervenção, conforme valores orientadores da CETESB ou daqueles propostos pela norma holandesa.*

Palavras-chave: Resíduos sólidos de fundição. Disposição no solo. Contaminação.

1 Introdução

A atividade industrial, nos diferentes processos produtivos, tem intrinsecamente associada a geração de resíduos. A disposição desses resíduos, em vários casos, é feita de forma inadequada, podendo-se encontrá-los simplesmente abandonados ou dispostos diretamente no solo, onde ficam expostos ao intemperismo. Isto provoca sérios problemas ambientais, identificados na existência de um grande número de áreas contaminadas (CETESB, 2003). Muitas dessas áreas contaminadas existem há vários anos, mesmo anteriormente à legislação ambiental atual que trata dos processos de gestão dos resíduos industriais. Dentro deste contexto, as fundições ocupam lugar de destaque por movimentar grande volume de matéria-prima e por serem em grande número dentro do parque industrial.

Os resíduos sólidos desse tipo de indústria são constituídos principalmente por escórias de fornos e, em grande volume, por areias de fundição. Os principais componentes das areias de fundição são areia (70 a 80%), argila (5 a 15%), aditivos (2 a 5%) e água (4%), sendo que a areia verde (maior volume) é composta de areia, bentonita (2 a 5%), água (2 a 5%) e componente carbonáceo (5%), enquanto a areia quimicamente aditivada, como, por exemplo, a areia fenólica, contém compostos perigosos, como o fenol (WINKLER e BOL'SHAKOV, 2000).

A disposição inadequada de resíduos no solo gera uma grande preocupação quando esses resíduos lixiviam, transportando elementos ou compostos que podem ser nocivos ao ser humano, a todos os outros seres vivos e ao equilíbrio dos sistemas aquíferos. Uma das principais preocupações, no que diz respeito aos resíduos da indústria de fundição, além dos compostos que

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Regional de Blumenau, Rua São Paulo, 3250 – 89030-000 – Blumenau – SC, Fone: 47 32216078

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Regional de Blumenau, Rua São Paulo, 3250 – 89030-000 – Blumenau – SC, Fone: 47 33210548 – E-mail: ivonegp@furb.br

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Regional de Blumenau, Rua São Paulo, 3250 – 89030-000 – Blumenau – SC, Fone: 47 32216078 – E-mail: pinheiro@furb.br

constituem os diferentes tipos de areia de fundição, diz respeito aos metais que podem estar presentes nos resíduos provenientes da própria liga metálica que está sendo fundida

As pesquisas realizadas, *in loco* ou em laboratório, abordando a contaminação de solos por metais pesados, buscam respostas através de diferentes parâmetros de avaliação e correlação entre a concentração de metais pesados e os solos. Soares (2004) avaliou a retenção de metais pesados e de diversas formas de óxido de ferro, alumínio e de manganês em 30 solos representativos do estado de São Paulo através do coeficiente de distribuição usado para descrever a distribuição dos constituintes entre as fases sólida e líquida. Ele concluiu que não houve correlação entre os valores de coeficientes de distribuição (K_d) e as ordens dos solos, e, que com exceção do cobre, elementos metálicos de transição apresentam valores médios semelhantes de K_d . O pH é o mais importante atributo que afeta os valores de K_d .

Abollino et al. (2001) estudaram a distribuição espacial, tanto em perfis horizontais quanto verticais, da mobilidade de 15 metais no solo de dois diferentes sítios. Os resultados mostraram valores de concentração de metais acusando a contaminação do solo, sugerindo, entretanto, que esta fica restrita ao sítio, não se propagando para solos vizinhos. Verificou-se que alguns metais têm uma mobilidade maior e são, portanto, mais perigosos para o meio ambiente.

Misturas de resíduos alcalinos e ácidos foram adicionadas em colunas de solo, com o objetivo de avaliar a movimentação de Pb, Zn, Ni e Cd (SOBRINHO; VELLOSO; COSTA, 1999). O pH do resíduo alcalino resultou na diminuição da vazão nas colunas, na baixa solubilidade do Pb do resíduo e na retenção do Zn, Ni e Cd, na camada superficial de 0-5 cm. Entretanto, no resíduo ácido a mobilização desses metais foi muito superior à do resíduo alcalino, sendo, inclusive, detectados no efluente em concentrações superiores ao permitido pela Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro.

YIN (2002) relacionou a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais com diferentes tipos de solo através do coeficiente de distribuição. Os resultados mostraram que o Cu tem uma forte afinidade com a matéria orgânica dissolvida, que foi baseada no carbono orgânico total. Já o Ni e o Zn são

no molde, e que, embora alguns sejam essenciais às plantas, aos animais e ao homem, os seus excessos podem ocasionar, a eles, sérios riscos e/ou efeitos.

fortemente relacionados à matéria orgânica do solo.

Wong et al. (2007) estudaram os efeitos da matéria orgânica dissolvida do lodo proveniente de processo anaeróbico de estação de tratamento de água sobre a sorção do Cd e Zn em três tipos de solo de diferentes propriedades físico-químicas. A matéria orgânica dissolvida inibe fortemente a sorção do Zn mais do que a do Cd nos três tipos de solo e este efeito é acentuado para pH entre 5 e 8, sendo mais forte para valores de pH entre 7 e 7,5. Portanto, a matéria orgânica dissolvida proveniente do lodo reduz significativamente a sorção e aumenta a mobilidade dos metais via a formação de complexos solúveis de metais e matéria orgânica dissolvida, trazendo, assim, riscos de lixiviação do metal e fitotoxicidade em solos alcalinos e próximos da neutralidade.

Estudos sobre a adsorção/atenuação dos metais pesados em solos arenosos demonstraram que estes são os principais mecanismos de retenção dos metais lixiviados dos poluentes que se encontram nas camadas superiores de solos contaminados. Os resultados indicaram que a matéria orgânica é o fator principal responsável pela mobilidade do Cd, Zn e Ca. Entretanto, a retenção dos elementos não é muito forte e é fortemente dependente do pH (HORCKMANS et al., 2007).

O impacto do crescimento das plantas e do acréscimo de matéria orgânica sobre o transporte do cromo nos solos foi estudado em laboratório por Banks et al. (2006). As plantas contribuem com menos de 1% de remoção do cromo do solo. Entretanto, a adição de matéria orgânica apresenta forte influência na mobilidade do cromo. Observou-se que as colunas de solo com grande quantidade de matéria orgânica apresentaram baixas concentrações de cromato.

He et al. (2006) estudaram a migração de metais pesados através das camadas do aterro sanitário. Eles retiraram amostras de resíduos de idade entre 1 e 4 anos, em diferentes profundidades em dois poços, de 20m e 32m, respectivamente. Os resultados mostraram uma baixa migração dos metais pesados no perfil vertical do aterro sanitário. Contudo, entre os metais estudados, o Zn apresentou maior mobilidade através das camadas do aterro sanitário.

As características de sorção e dissolução dos metais Cd, Cu, Cr, Pb e Zn foram estudadas para um solo tipicamente urbano por Markiewicz-Patkowska et al. (2005). O estudo teve por objetivo avaliar as interações entre os contaminantes e o substrato urbano, compreendendo uma mistura de solo mineral com resíduos (tijolos, concreto, madeira). Verificaram, esses autores, que a adsorção de um elemento sozinho em uma solução é mais efetiva que a adsorção de vários elementos em uma solução, devido aos efeitos competitivos. No experimento de lixiviação, a maior parte dos metais pesados não lixiviou, apenas o Cr. Os resultados mostraram, também, que o Cd, Cu, Pb e Zn foram extraídos da solução e adsorvidos às partículas do solo.

Remon et al. (2005) estudaram as características pedológicas e botânicas de um antigo aterro sanitário de uma metalúrgica a fim de avaliar a mobilidade de metais pesados e a possibilidade de recuperação do solo. Além de possuir concentrações altas de metais pesados (Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn), o solo se caracterizava por possuir um pH relativamente alto, uma grande quantidade de minerais e carbono orgânico, uma baixa concentração de nitrogênio e uma taxa alta de C/N. Os resultados mostraram significativas quantidades dos metais lixiviados, principalmente o Pb e o Cu. A área possuía uma biodiversidade de plantas (28 espécies e 11 famílias) que não apresentaram sintomas de toxicidade.

Xiaoli et al. (2006) realizaram um estudo para a recuperação de um aterro sanitário. Este foi caracterizado com altas concentrações de metais pesados, pH alto e relação de NH₄-N em relação ao nitrogênio total elevado. Os experimentos de lixiviação mostraram que a mobilidade dos metais pesados foi geralmente baixa sob condições neutras. Contudo, a dissolução dos metais pesados pode ser aumentada quando as condições do meio se tornam mais ácidas e aeróbicas. Os resultados mostraram que o Zn apresenta maior mobilidade quando comparado com outros metais, enquanto o Cd foi bem retido no corpo do aterro sanitário.

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi o de verificar a concentração e distribuição dos metais em sítios, em que o armazenamento de resíduos foi realizado diretamente sobre o solo e ao ar livre, sujeito, portanto, ao intemperismo. Mais especificamente, determina-se a ordem de

ocorrência dos metais no solo, em função de suas concentrações, e o comportamento de cada metal em função do tipo de solo, da profundidade e do pH.

2 Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho compreende a coleta de amostras de solos em dois sítios, denominados A e B, que foram submetidos à disposição de resíduos sólidos de indústria de fundição, à análise das concentrações e à comparação com os padrões de qualidade estabelecidos.

A coleta das amostras foi realizada em dois locais de descartes distintos. Eles estão no Estado de Santa Catarina, possuindo características diferentes no que diz respeito ao tipo de solo e ao nível do lençol freático. O sítio A se situa na encosta do morro, com o nível do lençol freático mais profundo e, possuindo um solo mais argiloso. O sítio B se situa próximo do corpo de água, estando, portanto, o nível do lençol freático, próximo da superfície. O solo é mais arenoso.

2.1 Coleta de amostras

A coleta de amostras do solo, realizada nos sítios A e B, contemplou a área sob o depósito dos resíduos, os resíduos propriamente ditos, a base e o topo do depósito. Foi coletada uma amostra de solo em cada um dos sítios, fora da região de interferência dos resíduos, que é considerada como amostra de referência (R). Para a coleta das amostras de solo na superfície, foi realizada uma limpeza nos locais para retirada de materiais que poderiam interferir nos resultados, como, por exemplo, vegetação, e as amostras em profundidade foram coletadas com a utilização de um trado manual.

Em cada sítio foram escolhidos três pontos de coleta, de onde foram coletadas amostras na superfície e em profundidade. Estes pontos, tanto para o sítio A quanto para o B, tiveram sua localização imposta pela altura do depósito do resíduo, não tendo sido possível, assim, considerar pontos mais centrais nos quais a altura do depósito de resíduo (mais de 6,0 m em alguns pontos) não permitiu acessar o solo. A localização e profundidade de cada um dos três pontos, para cada sítio, A e B, estão representadas na Figura 1 e 2 respectivamente.

No sítio A, as amostras de solo foram retiradas na superfície, a 40, 80 e 120 cm de profundidade. A amostra do solo de referência (ponto localizado no topo de morro) foi retirada na superfície, a 60 e 140 cm de profundidade,

não tendo sido possível retirar amostras nas mesmas profundidades adotadas no local de depósito de resíduos devido à grande quantidade de raízes.

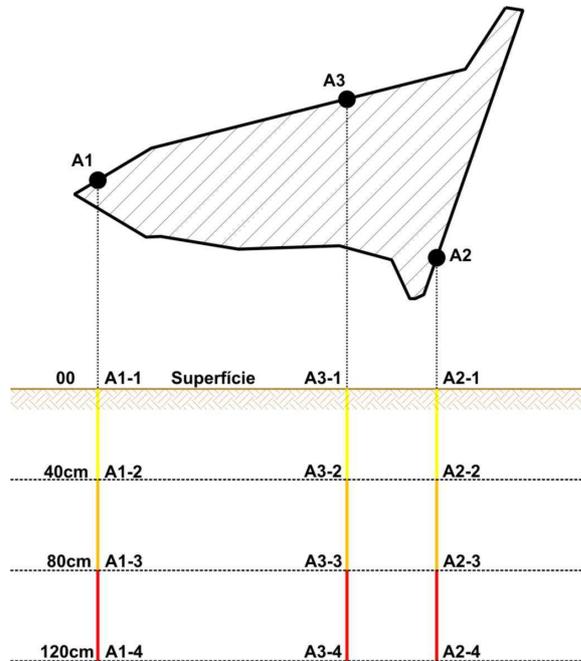


Figura 1 – Localização e profundidade dos pontos de coleta de amostras no sítio A.

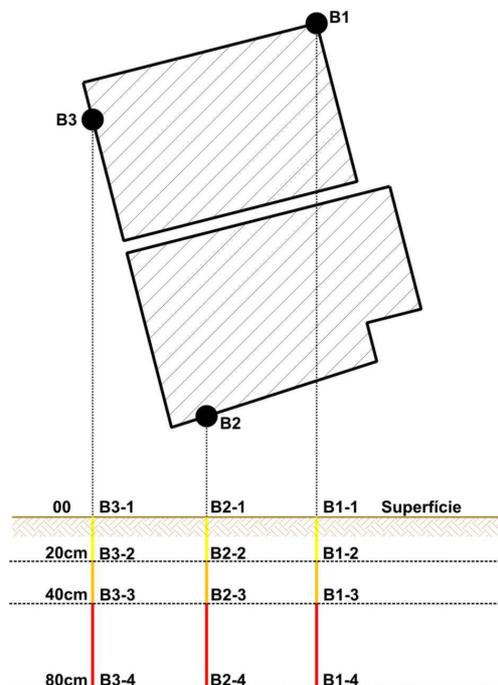


Figura 2– Localização e profundidade dos pontos de coleta de amostras no sítio B.

No sítio B, as amostras foram retiradas na superfície, a 20, 40 e 80 cm de profundidade nos pontos 2 e 3 e no ponto 1, além destas, foi retirada uma amostra a 110 cm de profundidade. Sempre que necessário, a coleta foi repetida, a fim de conferência dos resultados obtidos nos ensaios.

Todas as amostras foram, em seguida, acondicionadas em sacos plásticos de polietileno e mantidas em geladeira a uma temperatura média de 5°C, por um período máximo de 20 dias, até serem feitas análises químicas.

2.2 Ensaio realizados nas amostras

Nas amostras de solo, tanto de referência quanto dos sítios, mediu-se o pH e determinou-se a concentração dos metais Al, Fe, Mn, Cu, Cd, Zn, Mg, Cr, Ni, Ba e Pb. A escolha destes metais se baseou no conhecimento dos processos de produção das indústrias e, conseqüentemente, nos resíduos gerados e depositados sobre o solo. Outros dois fatores também foram determinantes para esta escolha, a questão da toxicidade dos metais e o resultado das análises de qualidade de água do lençol freático, no sítio B já existente. O resultado destas últimas, que foram realizadas através de poços de monitoramento, acusava a presença de ferro, de alumínio, de manganês, de bário e de chumbo.

Para a determinação do pH selecionou-se uma fração de 10g de cada amostra coletada que foram secas em estufa a 105°C por 24h, e a cada uma foram adicionados 100ml de água deionizada para serem submetidos ao pH-metro. O pH-metro é do tipo ION – analisador digital com precisão de 0,01, marca Analion.

A determinação da concentração de metais foi realizada através do ensaio de massa seca dos solos e do resíduo, seguindo a Norma técnica Brasileira NBR 10.004/2004 de massa bruta, sendo que a concentração dos metais foi determinada via espectrofotometria de absorção atômica nos laboratórios da Sociedade Educacional de Santa Catarina – SOCIESC.

3 Resultados

O comportamento da concentração dos onze metais no solo levará em conta os

diferentes pontos, os três pontos na superfície assim como os em profundidade, para cada um dos dois sítios e, também, entre os pontos dos dois diferentes sítios.

3.1 Comportamento do pH e dos metais no solo

Na Tabela 1 estão os resultados das concentrações médias e os desvios padrão dos metais no solo de referência. É realizada igualmente uma comparação com outros autores. Observa-se que o ferro, seguido do alumínio, apresentam as maiores concentrações médias, tanto no caso do sítio A quanto no do B. Entretanto, os valores de concentração, tanto para o ferro como para o alumínio, no sítio B, são muito menores que os do sítio A. Para os demais metais, as concentrações médias foram em geral inferiores a 100 mg.kg⁻¹. Resultados similares foram encontrados para os demais metais.

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações médias dos metais nas diferentes profundidades. Comparando-se a concentração dos metais no solo para os pontos dos sítios com a disposição de resíduos, observa-se que ambos possuem um comportamento semelhante no que diz respeito ao metal que possui a maior concentração. Em primeiro lugar se encontra o ferro e, em segundo, o alumínio, o que está totalmente de acordo com a procedência dos resíduos sólidos dispostos sobre os terrenos, que são as fundições.

No sítio B constata-se que a concentração do ferro e do alumínio diminui de ponto a ponto em função da profundidade. Já para o sítio A, esta tendência de diminuição não é constatada, encontrando-se, em alguns pontos de maior profundidade, maiores valores de concentrações, tanto para o ferro quanto para o alumínio, não sendo, então, possível observar uma mesma tendência de comportamento da concentração do ferro nos três pontos do sítio A, embora em maiores profundidades a tendência de diminuição da concentração volte a ser constatada como no sítio B.

Na terceira posição, o sítio A apresenta maiores teores de concentração do manganês para todos os pontos, enquanto no sítio B observa-se o magnésio em dois pontos e o cromo no outro ponto. Para o sítio A essas constatações concordam com os resultados obtidos na amostra do solo de referência. Já

no sítio B, esta reprodutibilidade em relação ao ponto de referência não é constatada, assim

como, também, não há reprodutibilidade entre os próprios pontos do sítio.

Tabela 1 – Concentração dos metais no solo nas amostras de referência (mg. kg⁻¹).

Local		Al	Fe	Mn	Cu	Cd	Zn	Mg	Cr	Ni	Ba	Pb
Sítio A	Média	48333	131667	83,300	1,900	nd	3,000	43,300	29,700	1,900	nd	nd
	DP	12,583	30,139	0,289	0,001		0,010	0,058	0,006	0,001	nd	nd
Sítio B	Média	21000	31000	28,300	0,000	nd	0,000	73,300	0,000	0,000	3,300	nd
	DP	1,000	2,646	0,029	0,000		0,000	0,029	0,000	0,000	0,029	nd
Abollino et al. (2002) ⁽¹⁾		61730	32877	705	41,8	< 7,5	108	na	47,2	< 30	na	119
Abollino et al. (2002) ⁽²⁾		59380	45457	850	73,6	< 7,5	255	na	63,8	< 30	na	69,4
Abollino et al. (2002) ⁽³⁾		62844	30382	338	26,8	1,14	103	na	49,7	32,4	na	54,2
Abollino et al. (2002) ⁽⁴⁾		57323	43176	779	20,6	< 0,05	125	na	68,3	31,3	na	28,1
Fadigas et al. (2006) ⁽⁵⁾		na	6500 a 72700	40,7 a 522,3	2 a 119	0,3 a 1,6	6,0 a 79	na	19 a 65	5,0 a 35	na	3,0 a 40

(1) amostra de solo retirada a 400 m do primeiro sítio estudado,

(2) amostra de solo retirada no centro da cidade próxima do primeiro sítio estudado,

(3) amostra de solo retirada a 200 m do segundo sítio estudado,

(4) amostra de solo retirada no centro da cidade próxima ao segundo sítio estudado,

(5) faixa de valores de referência para sete diferentes grupos de solos não poluídos.

na – não analisado, nd – não detectado.

O sítio A apresenta, em seguida, o magnésio e o cromo ocupando a quarta e a quinta posições no que diz respeito às suas concentrações no solo, para todos os pontos analisados, reproduzindo, mais uma vez, o ponto de referência. A sexta posição é ocupada pelo zinco em dois pontos, acordando com o ponto de referência, enquanto o terceiro ponto apresenta o cobre nesta posição. Em seguida, os valores de concentração dos outros metais assumem valores bem mais baixos.

Para o sítio B, a partir da quarta posição de valores de concentração, encontra-se um metal diferente para cada um dos pontos considerados, não se observando, portanto, mais nenhuma reprodutibilidade, nem entre os pontos de coleta nem com o ponto de referência do sítio. Para os outros

metais, observam-se valores baixos das concentrações. O cádmio e o níquel apresentaram valores de concentração nulos para o ponto 1. No ponto 2 foram o chumbo, o cádmio e o níquel que apresentaram concentrações nulas e, finalmente, no ponto 3, apenas o cádmio continuou possuindo concentração nula.

A análise do pH das amostras de resíduos do sítio A (Tabela 3) determinou um pH próximo de 7,00 nos pontos de coleta 1 e 3 e de valor 8,76 no ponto de coleta 2. Nas amostras de solo o pH apresenta valores, excluindo-se um ponto, menores que 7,00 e observa-se que seu valor diminui em função da profundidade. A amostra do solo de referência apresentou um pH ácido, conforme observamos na tabela 3.

REA – Revista de *estudos ambientais*
v.9, n.2, p. 51-61, jul./dez. 2007

Os ensaios nas amostras do resíduo disposto no sítio B, no ponto de coleta 1, apresentou um pH próximo do valor 7,00 e nos outros dois pontos um pH que caracteriza um material alcalino. As amostras de solo

constituem-se de materiais ácidos, com comportamento semelhante aos solos do sítio A, bem como a amostra de referência também apresenta um pH ácido.

Tabela 2 – Concentração dos metais em massa seca e pH dos solos dos sítios A e B (mg. Kg⁻¹).

Ponto	h (cm)	Al	Fe	Mn	Cu	Cd	Zn	Mg	Cr	Ni	Ba	Pb	pH
R A-1	0	6000	16000	100	2	0	4	50	30	2	0	0	4.74
R A-2	60	5000	13500	100	1,9	0	3	40	30	1.9	0	0	4,74
R A-3	140	3500	10000	50	1,8	0	2	40	29	1.9	0	0	4,72
A1-1	0	4000	20000	600	10	0	15	400	31	2	0	0	5.84
A1-2	40	5500	30000	800	8	0	10	350	15	3	0	0	5.08
A1-3	80	6000	18000	1000	10	0	10	300	9	2	0	0	5
A1-4	120	2000	10000	600	4	0	0	100	5	2	0	0	4.9
A2-1	0	9000	25000	500	30	0	12	100	92	2	0	0	7.04
A2-2	40	10000	35000	700	20	0	11	100	86	3	0	0	6.63
A2-3	80	6000	16000	1300	10	0	10	50	50	3	0	0	6.4
A2-4	120	3000	12000	700	10	0	6	50	25	2	0	0	6.32
A3-1	0	9000	15000	1000	3	0	37	200	63	4	0	0	5.8
A3-2	40	10000	13000	985	3	0	40	200	54	3	0	0	5.53
A3-3	80	7000	12000	985	2	0	30	100	44	2	0	0	5.42
A3-4	120	5000	12000	975	2	0	30	100	33	2	0	0	5.23
R B-1	0	2200	3400	30	0	0	0	75	0	0	5	0	4.73
R B-2	20	2100	3000	30	0	0	0	75	0	0	5	0	4.75
R B-3	60	2000	2900	25	0	0	0	70	0	0	0	0	4.73
B1-1	0	9000	39000	270	20	0	150	1000	100	0	10	60	6.54
B1-2	20	8800	32000	300	19,5	0	90	1000	50	0	4	60	5.41
B1-3	40	8000	30000	310	18.5	0	80	500	45	0	4	55	4.85
B1-4	80	7500	24000	320	18.5	0	70	500	40	0	3	50	4.21
B1-5	110	7000	23000	300	18	0	60	500	30	0	3	50	-
B2-1	0	5200	26000	200	20	0	320	500	90	0	7	0	6.31
B2-2	20	4200	24000	190	20	0	180	485	30	0	0	0	5.16
B2-3	40	4100	20000	150	10	0	150	485	20	0	0	0	4.86
B2-4	80	4000	18000	120	10	0	150	477	20	0	0	0	4.59
B3-1	0	9500	43500	300	9	0	125	300	430	30	10	260	6.35
B3-2	20	7900	43500	200	8	0	125	200	330	28.5	10	250	6.03
B3-3	40	7500	40000	150	7	0	115	200	300	28.5	4	240	5.9
B3-4	80	7200	39000	140	7	0	100	200	280	27.5	4	240	5.7

No sítio A observa-se que à medida que a profundidade aumenta o pH diminui. Analisando a concentração dos metais, o manganês e o cromo apresentam uma concentração que diminui como o pH, em função da profundidade. O chumbo, o cádmio e o bário não foram detectados em nenhum ponto deste sítio. No sítio B, o pH também decresce em função da profundidade e observa-se um

comportamento de decaimento de concentração para os metais alumínio, ferro, cobre, zinco, magnésio, cromo, bário e chumbo. A concentração do manganês e do níquel não apresenta nenhuma tendência, sendo que este último foi detectado em apenas um ponto dos três pontos deste sítio. O cádmio não foi detectado em nenhum ponto.

Tabela 3 – Valores de pH de solos e resíduos.

Profundidade (cm)	Sítio A				Sítio B			
	1	2	3	Ref	1	2	3	Ref
Resíduo	6.94	8.76	7.45	nd	6.64	9.15	9.61	nd
0	5.84	7.04	5.8	4.74	6.54	6.31	6.35	4.73
20	nd	nd	nd	nd	5.41	5.16	6.03	4.75
40	5.08	6.63	5.53	4.74	4.85	4.86	5.9	4.73
80	5	6.4	5.42	4.72	4.21	4.59	5.7	nd
120	4.9	6.32	5.23	nd	nd	nd	nd	nd

nd - não detectado

Como se observa na Tabela 3, enquanto o pH dos resíduos varia entre 6,64 e 9,61, o pH das amostras de solos de referência dos dois sítios é ácido. Conforme se analisa o pH do solo em função da profundidade, ele volta a diminuir e a concentração dos metais na sua grande maioria também diminui.

Próximo à superfície, sobre a qual os resíduos estão dispostos, detectou-se uma concentração maior dos metais e um pH menos ácido. À medida que a profundidade aumenta, com o pH assumindo valores mais ácidos e cada vez mais próximos do solo de referência, verificou-se, também, que as concentrações dos metais no solo são mais baixas.

3.2 Análise da variação da concentração dos metais em função da amostra referência e em função de valores orientadores

Os valores de concentração de metal no solo foram comparados, tanto na superfície quanto em profundidade, com os do solo de referência. As concentrações de ferro, para o sítio A (argiloso), na superfície são 25 % maiores do que as da amostra de referência. No sítio B (arenoso) este valor é de 1047,1% para o ponto 1.

Observa-se ainda no sítio A, ponto 3, que a concentração de ferro aproxima-se da do ponto de referência, para todas as profundidades. Os pontos 1 e 2 têm comportamentos similares e apresentam concentrações mais elevadas do que o da referência, exceto no ponto de profundidade máxima, onde as concentrações tendem a se igualar, conforme indicado na Tabela 2.

No sítio B, todos os três pontos apresentam concentrações bem mais elevadas que as da referência. Também existe uma sensível variação entre os três pontos.

Observando-se o comportamento da concentração do alumínio no solo do sítio A e no sítio B, constata-se que também para este metal, o sítio B possui uma contaminação maior do que o sítio A. Enquanto a concentração do alumínio no sítio A, na superfície para o ponto 2, é de 50% maior do que a do ponto de referência, no sítio B é de 136,4%.

Este mesmo comportamento é apresentado por todos os outros metais com exceção do níquel, ou seja, o sítio B apresenta concentrações muito mais elevadas dos metais do que o sítio A. Em profundidade, esta tendência se mantém, exceto para o caso do manganês no ponto 2 e para o níquel, que não foi detectado nos pontos 1 e 2 do sítio B.

Os resultados dos ensaios dos solos pesquisados foram comparados com os

REA – Revista de *estudos ambientais*
v.9, n.2, p. 51-61, jul./dez. 2007

valores orientadores adotados pela CETESB (Tabela 4), onde são listados valores de referência, encontrados normalmente em um solo, valores de alerta que indicam uma possível alteração da qualidade natural dos solos e valores de intervenção.

No sítio A, apenas no ponto A2, até uma profundidade de 40 cm, encontra-se uma concentração de Cr que atinge o nível de alerta.

Tabela 4 – Valores orientadores para solos (mg. kg⁻¹)

Elemento	São Paulo					Itália		Holanda
	Referência	Alerta	Intervenção			Usos		Intervenção
			Agrícola	Res	Ind	Publico	Ind.	
Alumínio	–	–	–	–	–	–	–	–
Bário	75	150	300	400	700	–	–	–
Cádmio	<0,5	3	10	15	40	2	10	12
Chumbo	17	100	200	350	1200	100	1000	530
Cobre	35	60	100	500	700	120	600	190
Cromo	40	75	300	700	1000	150	800	380
Ferro	–	–	–	–	–	–	–	–
Manganês	–	–	–	–	–	–	–	–
Mercúrio	0,05	0,5	2,5	5	25	–	–	–
Níquel	13	30	50	200	300	120	500	210
Zinco	60	300	500	1000	1500	150	1500	720

Fonte: CETESB (2001), Abollino et al. (2002).

No sítio B, o ponto B1, na superfície, e os pontos B2 e B3, para todos os pontos em profundidade (80 cm), possuem valores de concentração de Cr que ultrapassam os valores de alerta, não ultrapassando, nenhum deles, entretanto, os limites de intervenção para áreas industriais. A concentração de Ni atinge um valor de alerta no ponto B3 na superfície e maior do que o valor de referência para todos os outros pontos deste sítio. O Zn apresenta uma concentração maior do que a de alerta na superfície do ponto B2 e maior do que a de referência para todos os outros pontos. Para o Pb, os resultados mostram, para os pontos B1 e B3, que as concentrações se encontram acima daquelas do valor de referência.

A comparação dos resultados com os valores propostos pela legislação holandesa mostra que o valor da concentração do Cr, na superfície do ponto B3, ultrapassa o valor limite, encontrando-se dentro da faixa de valores de intervenção. É possível, assim, observar-se que o sítio B, de solo arenoso e cujo lençol freático é alto, está mais comprometido que o sítio A.

4 Conclusões

Os resultados das concentrações encontrados no solo dos onze metais analisados colocaram em evidência que o sítio B está mais contaminado do que o sítio A, trazendo como alerta que este sítio, além de possuir o nível do lençol freático mais superficial, encontra-se ao lado de um corpo de água, podendo, assim, estar degrandando a água subterrânea.

Os dois elementos que apresentaram maiores concentrações foram o Al e o Fe, o que está totalmente de acordo com a procedência dos resíduos sólidos dispostos sobre os terrenos, que são as fundições.

O comportamento dessas concentrações, em função da profundidade, sugere uma tendência de diminuição da concentração dos metais em função da profundidade, nitidamente marcada para o solo arenoso. Para o solo argiloso esta tendência não se manteve para dois dos três pontos do sítio, o que confirma a influência das características do solo. O outro fator importante sobre a mobilidade/retenção dos metais no solo é o pH.

Os resultados encontrados dizem respeito a pontos periféricos dos sítios de disposição dos resíduos sólidos. Uma análise das concentrações dos metais em pontos mais

centrais, nos quais existe uma altura maior de resíduos sólidos e, em maior profundidade, permitiria, possivelmente, constatar uma realidade mais abrangente.

5 Evolution of metals in two soils containing solid waste generated by the foundry industry

Abstract: *This work evaluates variations in the concentration of metals in the soil in areas where solid waste from the foundry industry is deposited. The study was made at two different sites (A and B) and the metals analyzed were Al, Fe, Mn, Cu, Cd, Zn, Mg, Cr, Ni, Ba and Pb. The two sites chosen were far from each other and had different characteristics; site A with clayey soil and low freatic sheet, and site B with arenous soil and a high freatic sheet. Metal concentrations in the soil were determined by assay of the gross mass of the sample, with the concentration of metals determined by atomic absorption spectrometry. Results show that for all points at site A and site B the metal with the highest concentration is iron, followed by aluminum. The third highest concentrate at site A is manganese and at site B, magnesium is at most, but not all, points. No pattern of behavior was detected in the sequence. There was no detectable level of concentration of cadmium at any point at the two sites. It can be stated that there exists a tendency towards diminution of concentration of metals as a function of depth. Comparing the concentrations, in particular those of iron and aluminum at the two sites with the reference samples, it can be stated that concentrations at site B are much more elevated. However, even when the concentration of some metals was above the concern level or target values they did not exceed CETESB or Dutch legislation intervention values.*

Key words: Foundry solid waste. Soil. Contamination.

6 Referências

ABOLLINO, O. et al. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chamometric investigation of pollutant profiles. **Environmental pollution**. v.19, 2, p. 117-193, 2002.

BANKS. M.K.; SCHWAB A.P.; HENDERSON C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. **Chemosphere**, 62, p. 255-264, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**, 2001. 232 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo**, 2003. 364 p.

FADIGAS, F. de S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.10, n.3, p.699-705, 2006.

HE, P.-J. et al. In situ distributions and characteristics of heavy metals in full-scale landfill

layers. **Journal of Hazardous Materials**. B137, p. 1385-1394, 2006.

HORCKMANS L.; SWENNEN R.; DECKERS J. Retention and release of Zn and Cd in spodic horizons as determined by pH_{stat} analysis and single extractions. **Science of the Total Environment**. 2007 (In press).

MARKIEWICZ-PATKOWSKA, J.; HURSTHOUSE, A.; PRZYBYLA-KIJ, H. The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. **Environment International**. 31, p. 513-521, 2005.

REMON, E. et al. Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. **Environmental Pollution**. 137, p. 316-323, 2005.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado). Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004.

SOBRINHO, N. M. B. do A.; VELLOSO, Ary Carlos Xavier; COSTA, Liovando Marciano da (1999) Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em Solo Podzólico Vermelho Amarelo Tratado com Resíduo

REA – Revista de *estudos ambientais*
v.9, n.2, p. 51-61, jul./dez. 2007

Siderúrgico. **Floresta e ambiente**, v.6, n.1, p. 65-75, jan/dez., 1999.

WONG, J.W.C. et al. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. **Geoderma**. 137, p. 310–317, 2007.

XIAOLI, C. et al. Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: Implications in risk assessment and reclamation. **Journal of Hazardous Materials**, 2006 (In press).

YIN, Y., et al. The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. **The Science of the Total Environment**. 287, p.107-119, 2002.

WINKLER, E. S.; BOL'SHAKOV, A. A. **Characterization of foundry sand waste**. Massachusetts: Chelsea Center for Recycling and Economic Development, 82 p., October, 2000. (Technical Report number 8).