

CIÊNCIA
CIÊNCIA
CIÊNCIA
CIÊNCIA
CIÊNCIA

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS DO ATERRO SANITÁRIO E POLO INDUSTRIAL DE MANAUS

Edson Valente Chaves¹
Genilson Pereira Santana²

RESUMO

No presente estudo verificou-se a distribuição dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas frações geoquímicas em solos do Polo Industrial (PIM) e Aterro Sanitário Controlado (ASC) da cidade de Manaus. Nos solos coletados foram analisados os atributos químicos e físicos e concentração dos metais pesados por espectrometria de absorção atômica (FAAS) em chama ar-acetileno nas frações: trocável, carbonácea, oxidica e matéria orgânica. Todas as frações geoquímicas dos solos estudados apresentaram valores elevados de Cd, Co, Cr, Fe e Pb, enquanto o solo coletado no PIM teve altas concentrações de Cu, Ni e Zn. Os resultados mostraram que os metais possuem distribuições diferentes nos solos contaminados, sendo influenciados por fatores como pH, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, complexação, competição iônica e interações químicas que contribuíram para sua mobilidade e/ou adsorção.

Palavras-Chave: Frações Geoquímicas, FAAS, Mobilidade de Metais pesados.

ABSTRACT

The heavy metal (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) behavior into geochemical fractions was studied in Industrial and landfill soils collecting in Industrial District (PIM) and landfill (ASC) from Manaus (Brazil). In soils collected were analyzed the chemical and physical attributed and heavy metal concentration by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) in: exchangeable, carbonate, iron/manganese oxide, organic matter fractions. All geochemical fractions in the soils showed elevated levels of Cd, Co, Cr, Fe and Pb, while the soil collected in PIM had high concentrations of Cu, Ni and Zn. Findings showed that different metal distribution in polluted soil were influenced by several factor such as pH, CEC, organic matter content, complexation, ionic interaction and competition providing their mobility and/or adsorption.

Keywords: Geochemical Fraction, FAAS, Heavy Metal Mobility.

¹ Doutor em Biotecnologia. Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, e-mail: edson_valente@yahoo.com.br

² Doutor em Físico Química. Professor da Universidade Federal do Amazonas, e-mail: gsantana@ufam.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O comportamento de poluentes em solos, como metais pesados e suas diversas formas químicas (solúvel, móvel e retida), é, a princípio, ditado por parâmetros físicos, químicos e mineralógicos (EPA, 2007). Os metais pesados no ambiente podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte, acumulando-se no solo e com isso altera a atividade microbiana, causando fitotoxicidade e contaminando os recursos hídricos (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Isso representa grande risco para a saúde de animais e seres humanos, pois ao entrar na cadeia alimentar em grandes concentrações, causa distúrbios em seus processos metabólicos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001 e MARQUES et al., 2002; WARMAN e COPPER, 2000; KIEKENS, 1995). Particularmente, nos seres humanos é possível observar efeitos neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos (MATTIAZZO e ANDRADE, 2000 e (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

O método desenvolvido por Tessier et al. (1979), é o mais difundido para extração sequencial das formas químicas dos metais pesados no solo. Este método se baseia em cinco extrações: solúvel em água ou trocável; associada aos carbonatos, óxidos de manganês e ferro, matéria orgânica e, finalmente, a fração residual, metais ligados à rede cristalina dos minerais.

Amostras de solos contaminados foram coletadas a fim de estudar a distribuição de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) nas frações geoquímicas provenientes de carga poluidora de chorume (ASC) e despejo industrial (PIM), além de prever o risco potencial de contaminação devido às mudanças de condições físico-químicas, como pH, potencial de oxidação, quantidade de matéria-orgânica, etc.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O solo do PIM fica às margens do Igarapé do Quarenta (S 3°06'25.53", 59° 57'37.82"

O), abrangendo cerca de 250.000 habitantes (Figura 1). Nessa região foram construídos mais de 400 empreendimentos industriais de alta tecnologia (IBGE, 2007), aliado ao crescimento demográfico rápido e desordenado ao longo dos anos provocou inúmeras alterações ambientais no ecossistema de Manaus, dentre as quais se destacam a poluição por metais pesados nos corpos hídricos, plantas e solos urbanos (SAMPAIO, 2000; OLIVEIRA, 2002; ELIAS, 2003).



Figura 1: Localização geográfica onde as amostras de solos foram coletadas no ASC e PIM.

No ASC da cidade de Manaus (S 2°57'31.33", 60° 00'56.55" O), localizado no km 19 da rodovia AM-010 (Figura 1), são despejados aproximadamente 56.000 toneladas de resíduo sólido por mês (1 kg/hab/dia), sendo coberto por camadas de Latossolo de aproximadamente 0,5 m de espessura. O chorume produzido não é canalizado, aflora em vários locais do aterro, escorre livremente e contamina a bacia Tarumã-Açu e parte dos seus afluentes (SANTOS et al., 2006).

Amostras de solo do ASC, PIM e controle (Latossolo Amarelo da floresta preservada da UFAM) foram coletadas com auxílio de um trado, em um perfil de 60 cm na época de estiagem. Cada amostras de solo foi composta por 05 pontos de coletas e cada ponto com 10 sub-amostras (2 kg/área). As amostras foram coletadas em uma área de 1 ha. A escolha do tipo de solo da UFAM foi baseada no fato de que tanto o solo utilizado para

compor as células do ASC quanto na região das fábricas do PIM são Latossolos Amarelos (BARRONCAS, 2007). As amostras de solo foram homogeneizadas e secas ao ar por duas semanas e peneiradas em malhas de 2 mm, identificados por Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). As amostras de TFSA foram utilizadas em todas as análises físicas e químicas deste trabalho (EMBRAPA, 1999).

Os parâmetros químicos: Matéria Orgânica (MO), (H^+ e Al^{3+}), P, K, Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn e físicos: pH em água, pH em $CaCl_2$, areia, silte e argila foram determinados segundo métodos sugeridos pela EMBRAPA em triplicata (EMBRAPA, 1999).

A determinação das espécies metálicas, nas frações: trocável (T); carbonácea (C); oxidica (O); matéria orgânica (MO), nas amostras de solos, foi realizada seguindo o método de extração sequencial proposto por Tessier et al. (1979).

As concentrações dos metais pesados, nas frações obtidas, foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama em ar-acetileno (FAAS), utilizando-se o método direto e reagente padrão certificados (SpecSol) cujo valor da concentração é de $1.000 \pm 0,003 \text{ mg g}^{-1}$, nos comprimentos de ondas (nm) e os respectivos limites de detecção (mg kg^{-1}): Cd (228,8 e 0,009); Co (240,7 e 0,05); Cr (357,9 e 0,05); Cu (324,7 e 0,025); Fe (248,3 e 0,05); Mn (279,5 e 0,02); Ni (232,0 e 0,04); Pb (217,0 e 0,06) e Zn (213,9 e 0,008). As concentrações foram tratadas nos programa estatístico Minitab (versão 14) com o teste de *t-student* pareado com significância de 95%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em relação ao solo controle, os parâmetros químicos e físicos do ASC e PIM apresentaram valores altos de pH; P; Ca; Na; Cu; Fe; Mn; Zn e baixos de M.O (Tabela 1). Em alguns casos, os resultados são maiores para apenas um determinado solo, como: acidez trocável (H^+ e Al^{3+}) e Mg trocável para o PIM e K para o ASC.

Tabela1: Parâmetros químicos e físicos do ASC, PIM e controle.

Parâmetros	ASC	PIM	Controle
pH em água	6,4 _(0,5)	6,1 _(0,3)	4,6 _(0,3)
pH em $CaCl_2$	5,7 _(0,3)	5,4 _(0,6)	4,0 _(0,2)
Areia (%)	51,0 _(2,1)	67,0 _(2,7)	11,0 _(0,8)
Silte (%)	14,0 _(0,6)	13,0 _(1,0)	10,0 _(0,7)
Argila (%)	35,0 _(1,1)	20,0 _(0,9)	79,0 _(2,2)
MO (g C kg^{-1})	5,2 _(0,2)	7,7 _(0,2)	9,4 _(0,3)
H^+ e Al^{3+} (C mol dm^{-3})	8,3 _(0,6)	59,4 _(3,1)	17,1 _(0,4)
P (mg kg^{-1})	2,4 _(0,1)	2,5 _(0,3)	1,5 _(0,1)
K (mg kg^{-1})	120,1 _(1,2)	1,5 _(0,1)	12,6 _(0,5)
Na (mg kg^{-1})	26,6 _(1,0)	5,4 _(0,4)	0,10 _(0,02)
Ca (%)	13,9 _(0,8)	9,2 _(0,5)	5,4 _(0,2)
Mg (%)	1,4 _(0,1)	30,2 _(2,5)	2,9 _(0,3)
Cu (mg kg^{-1})	4,4 _(0,3)	24,8 _(1,3)	3,5 _(0,3)
Fe (mg kg^{-1})	125,6 _(3,1)	1657,7 _(10,6)	90,6 _(5,7)
Mn (mg kg^{-1})	12,4 _(0,2)	133,2 _(3,9)	2,3 _(0,1)
Zn (mg kg^{-1})	3,4 _(0,3)	9,7 _(0,3)	0,6 _(0,1)

Os valores entre parêntese representam o coeficiente de variação.

As análises granulométricas mostraram que os dois solos contaminados possuem característica de solo arenoso, enquanto o controle, argiloso. Os solos revelaram valores de ΔpH negativos, caracterizando a predominância de cargas negativas; ou seja, tanto PIM quanto o ASC adsorvem predominantemente cátions (TOMÉ Jr, 1997) (Tabela 1). No geral, estes resultados indicam que ASC e PIM tiveram seus parâmetros químicos e físicos alterados devido ao processo de contaminação antrópicos ocorridos nos dois solos.

Estudo das frações geoquímicas de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e Ni

Em geral, as concentrações dos metais nos solos contaminados são maiores que as do controle (Tabela 2). Para o ASC a diferença é em média 873% ($P=0,850$) e para o PIM de 1175% ($P=0,993$). Outra característica observada é que a concentração total de metais pesados ($T + C + O + MO$) do solo do PIM é maior em média 943,7% ($P=0,894$) que do ASC, apresentando a seguinte proporção

PIM/ASC: Cd (8,5:1); Co (2,2:1); Cr (2,2:1); Cu (2,8:1); Mn (24,5:1); Pb (38,1:1); Zn (28,6:1). A única exceção é para Fe (1:1,7) no PIM em relação ao ASC. O Ni foi o único metal que apresentou no solo do ASC concentração inferior ao limite de detecção (0,04 mg kg⁻¹).

Tabela 2: Concentração (mg kg⁻¹) dos metais pesados nas frações geoquímicas do ASC, PIM e controle.

	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Ni
ASC	T	1,5(0,2)	8,2(0,8)	84,9(2,1)	2,1(0,2)	262,5(4,3)	12,6(0,7)	19,3(0,9)	15,2(0,8)
	C	2,6(0,4)	9,8(0,9)	73,4(3,2)	2,8(0,1)	269,0(4,5)	3,8(0,5)	13,7(0,5)	15,7(1,1)
	O	1,1(0,1)	3,9(0,5)	71,4(4,2)	2,3(0,1)	1790,7(20,1)	4,3(0,3)	18,4(1,0)	7,0(0,6)
	MO	1,1(0,1)	5,6(0,3)	64,6(2,3)	2,9(0,2)	1535,7(18,7)	3,4(0,4)	15,2(0,7)	4,7(0,3)
	Total	6,3	27,5	294,3	10,1	3857,9	24,1	66,6	42,6
PIM	T	21,1(1,2)	15,0(1,1)	157,3(4,5)	91,6(2,3)	379,0(10,2)	159,0(5,6)	714,9(4,5)	367,3(4,2)
	C	14,5(0,2)	15,5(0,9)	159,7(4,7)	52,8(1,7)	62,5(0,4)	122,7(4,5)	721,5(10,1)	391,0(7,8)
	O	8,0(0,1)	16,4(1,2)	153,3(4,8)	47,9(1,2)	1163,0(23,4)	144,5(8,4)	508,7(5,8)	164,5(1,4)
	MO	9,7(0,2)	13,7(0,9)	168,2(8,0)	93,0(1,4)	658,3(10,4)	164,5(8,4)	591,9(7,8)	297,3(8,4)
	Total	53,3	60,6	638,5	285,3	2262,8	590,7	2537	1220,1
Controle	T	0,9(0,1)	3,1(0,6)	37,2(1,2)	1,8(0,1)	104,9(3,7)	5,6(0,4)	9,1(0,5)	4,4(0,2)
	C	1,5(0,1)	4,5(0,6)	33,1(1,7)	1,8(0,2)	113,1(2,1)	1,5(0,2)	4,5(0,3)	2,7(0,2)
	O	0,8(0,1)	1,8(0,4)	38,8(2,4)	1,7(0,1)	171,5(5,5)	1,6(0,3)	1,7(0,2)	7,2(0,2)
	MO	0,7(0,1)	2,6(0,2)	32,5(2,1)	1,4(0,1)	138,7(4,5)	1,7(0,2)	6,8(0,4)	1,3(0,1)
	Total	3,9	12,0	141,6	6,7	528,2	10,4	20,4	10,1

Os valores entre parêntese representam o coeficiente de variação.

Nas frações geoquímicas as maiores concentração foram encontradas da seguinte forma: I) fração trocável Cr, Mn e Pb no ASC, Cd e Ni no PIM e Cu, Mn, Pb e Zn no controle; II) fração carbonácea Cd, Co e Zn no ASC, Pb e Zn no PIM e Co, Cd, Cu e Ni no controle; III) fração oxidíca Fe no ASC, o Fe e Co no PIM e o Fe e Cr no controle; e IV) fração matéria orgânica Cu no ASC e Mn, Cu, Cr no PIM (Figura 2). De modo geral, os metais pesados apresentaram diferentes distribuições relativas em termos de suas associações com as frações geoquímicas geralmente encontradas na literatura (TESSIER et al., 1979, URE 1991, KOUMROUYAN e SANTANA, 2008)

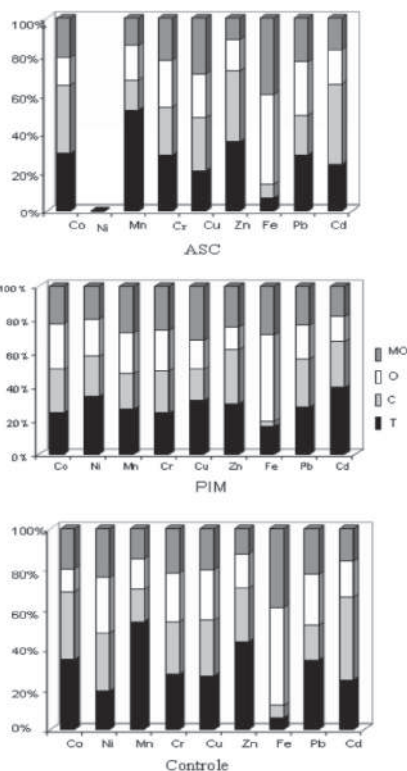


Figura 2: Distribuição relativa de metais pesados entre as frações geoquímicas dos solos do ASC, PIM e controle.

Individualmente, os metais pesados foram caracterizados por comportamentos bastante distintos entre si. O Co associado às frações geoquímicas mostra que o PIM e o controle possuem a mesma percentagem de distribuição relativa, sendo a maior associação ocorre na oxidíca. A princípio a maior disponibilidade de Co nesta fração ocorreu pela influência da alta concentração de Mn, aliado ao fato do valor de pH que contribui para formação de carbonatos (GONZÁLEZ e SILVA, 2003). No ASC a menor concentração relativa de Co foi observada na fração oxidíca, cujo valor alto de pH favorece a formação de óxidos deste metal. A elevação do valor de pH possibilita menor disponibilidade de íons H⁺ que interagem com as cargas negativas do solo. Dessa forma, o processo de troca catiônica dos íons metálicos é mais efetivo (TOMÉ Jr, 1997; EPA, 2007).

O Ni apresentou distribuição relativa diferente nas três amostras, cuja concentração maior ocorreu na fração trocável e carbonácea do PIM e controle, respectivamente. Este fato ainda é pouco conhecido. A literatura mostra que este metal possui alta mobilidade e facilidade de formar complexo na solução do solo (SÁ, 2003). No PIM a presença de alta concentração de íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} favorece mais facilmente a sua forte mobilidade, o que pode justificar os altos valores de concentração relativa encontrados na fração trocável em relação ao controle (RAURET, 1998). Outro aspecto a ser considerado é o valor de pH 4,6 na solução do solo da amostra controle que favorece a associação do Ni à fração carbonácea (TESSIER et al., 1979).

O Mn apresentou a seguinte distribuição nas frações geoquímicas dos solos: igual no controle e ASC e diferente no PIM. Pelo fato do predomínio da forma Mn^{2+} em pH de 4,0 a 7,0 no solo, esta variação já era esperada (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Devido à deficiência do Mn (Tabela 1) os solos do ASC e controle apresentaram a forma trocável como a mais disponível, o que permite o estabelecimento de uma forte correlação com o Fe^{3+} (BORKERT et al., 2002). No solo do PIM prevalece a associação com a fração orgânica, o que é esperado, já que os valores de concentração de Mn e acidez potencial são elevados, facilitando o processo de oxidação-redução (RAIJ e BATAGLIA, 1991).

A distribuição do Cr nas frações geoquímicas é similar nas três amostras de solo. Segundo a literatura, o Cr pode estar presente na forma de Cr^{3+} (forma mais disponível) ou Cr^{6+} (condições oxidantes) (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). O Cr^{3+} oxida a Cr^{6+} , reação facilitada pela presença de substâncias orgânicas, MnO_2 , umidade e pH ácido. A forma Cr^{3+} nos solos do PIM e ASC é favorecida principalmente alta concentração de MO, que favorece a redução do Cr^{6+} . Por outro lado, no solo controle o Cr tem maior distribuição na fração oxidica (MARQUES et al., 2002).

A maior associação do Cu nas frações geoquímicas é a MO para os solos do ASC e PIM e trocável no solo controle. É comum observar o comportamento de maior afinidade do Cu na forma trocável, pois os íons de Cu^{2+} formam complexos estáveis na solução do solo. Isso é mais efetiva para aqueles solos com alta concentração de MO, típicas das encontras no solo controle (LOPES e ABREU, 2000). No PIM e ASC, o Cu apresentou maior associação na fração carbonácea (ATSDR, 2006).

Nos solos contaminados ASC e PIM, o Zn apresentou maior associação a fração carbonácea e no controle a fração trocável. Nos solos contaminados, a forma carbonácea é favorecida pelo valor de pH, o que diminui a tendência de sua absorção no solo ou, muitas vezes, associação a outros íons metálicos, como Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Esta tendência é diferente no solo controle, que apresenta a forma trocável como majoritária (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983; MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

A distribuição relativa nas frações geoquímicas revela que o Fe é o metal que apresenta o mesmo comportamento nos três solos estudados, ou seja, as maiores concentrações foram observadas na fração oxidica. Como o Fe se encontra presente nos solos na forma, principalmente, de óxidos e hidróxidos esse resultado já era esperado (O'NEIL, 1994).

Em geral, a distribuição relativa no Pb mostrou pouca variação na fração trocável nos três solos. Um dos fatores que poderia ter contribuído para esse comportamento é o pH e a quantidade de MO presente nos solos estudados. Esse resultado contradiz as observações de Kabata-Pendias e Pendias (2001), cujos resultados mostram que o Pb é fortemente absorvido na MO. Por outro lado, a formação óxi-hidróxidos solúveis favorece a associação do Pb a fração trocável e não a precipitação na forma de carbonatos ou fosfatos. No solo controle o valor de pH e a quantidade de MO favorecem a associação do Pb a complexos orgânicos, o que o torna mais biodisponível para as plantas (USEPA, 1986).

- futura. *Revista Brasileira de Ciência e Solo*, n. 1, p. 265-271, 2000.
- MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. E SCHULZE, D.G. *Trace elements in Cerrado soils*. Tópicos em *Revista Brasileira de Ciência e Solo*, n. 2, p. 103-107, 2002.
- MATTIAZZO, M. E; ANDRADE, C. A. *Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de Norgânico e toxicidade de metais pesados*. In: *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Ed. Wagner Bettiol, W.; Camargo, O. A. Jaguariuna, SP: EMBRAPA, Meio Ambiente, 2000.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E. *Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Piracicaba. Tese: ESALQ/USP. 1994.
- O'NEIL, P. *Major elements in the earth's crust – Iron*. In: (Ed). *Environmental chemistry*. 2a ed. Chapman e Hall. 1994.
- OLIVEIRA, T. C. S. *Distribuição de metais pesados em sedimentos na região do Distrito Industrial de Manaus - Amazonas*. Dissertação: Química de Produtos Naturais, Instituto de Ciência Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2002.
- RAIJ, B. V.; BATAGLIA, O.C. *Análise química do solo*. In: Ferreira, M.E.; Cruz, M.C.P. (eds.). *Micronutrientes na agricultura*. Piracicaba: POTAFOS / CNPq. 1991.
- RAURET, G. *Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment*. *Talanta*, v. 46, n. 3, p. 449-453, 1998.
- SÁ, F. 2003. *Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuário da baía de Paranaguá (Pr)*. Pontal do Sul. Dissertação: Geologia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2003.
- SAMPAIO, A. Q. *Caracterização física e química dos sedimentos do Distrito Indústria de Manaus – Am*. Dissertação: Química de Produtos Naturais, Instituto de Ciência Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2000.
- SANTOS, I. N., HORBE, A. M. C., SILVA, M. S. R., MIRANDA, S. A. F. *Influência de um aterro sanitário e de efluentes domésticos nas águas superficiais do Rio Tarumã e afluentes – AM*. *Acta Amazônica*, v. 36, n. 2, p. 229-236, 2006.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.E BISSON, M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 8, p. 884-850, 1979.
- TOMÉ Jr., J.B. *Manual para interpretação de análises de solo*. Guaíba: Agropecuária, 1997.
- URE, A.M. *Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions*, *Mikrochemica Acta*, v.2, p.49-57, 1991.
- USEPA. *Standards for the use and disposal of sewage sludge*. Washington: EPA. (Code of Federal Regulations 40 CRF Part 503), 1986.
- WARMAN, P.R.; COPPER J.M. *Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn and Zn*. *Can J.Canadian J. Environ. Sci*, v. 80, p. 345, 2000.