

# AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE BIODISPONIBILIZAÇÃO DE METAIS DE RESÍDUOS DE INDÚSTRIA SIDERÚRGICA EM AMBIENTE IMPACTADO

Talita Rainha Ap<sup>a</sup> do B. J. de P. Arruda Cardeal<sup>1</sup>; Prof. Ms. Alexandre Correia de Lima<sup>2</sup>; Prof<sup>ma</sup>. Dr<sup>a</sup>. Astréa F. de Souza<sup>3</sup>; Prof. Dr. André Fernando de Oliveira<sup>4</sup>

Estudante do Curso de Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas; e-mail: thalita\_rainha@yahoo.com.br<sup>1</sup>

Professora da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail astrea@umc.br<sup>2</sup>

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail limaac@estadao.com.br<sup>3</sup>

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail ferqa@umc.br<sup>4</sup>

**Área do Conhecimento:** Química ambiental

**Palavras-chaves:** Biodisponibilização de metais; planejamento fatorial; potencial poluidor

## INTRODUÇÃO

A importância do estudo da degradação ambiental por metais no solo é útil para avaliar o impacto causado por atividades antrópicas de resíduos industriais. A acumulação desses metais em grande quantidade pode ter efeitos biológicos, como a toxicidade em diferentes níveis tróficos de um ecossistema (Soares *et al.*, 2002). A biodisponibilidade desses metais no solo representa a fração dos mesmos que pode ser absorvidos em plantas ou outros organismos e depende da química do metal (tal como estado de oxidação, etc.) e de fatores ambientais. (Alloway, 1995; Basta *et al.* 2005).

A área de estudo é localizada no Parque Nagib Najjar, (antiga siderúrgica COSIM em Mogi das Cruzes), hoje interditado devido a sua contaminação por metais no solo.

## OBJETIVOS

Caracterização de solos contaminados por resíduos industriais no Parque Nagib Najjar - Mogi das Cruzes/SP e avaliar a cinética de liberação de metais em forma biodisponível, a partir de resíduo da indústria siderúrgica em diferentes condições ambientais.

## METODOLOGIA

Os parâmetros de fertilidade foram analisados baseados em Raij *et al.* (2001): pH em cloreto de cálcio 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, acidez total em acetato de cálcio 0,56 mol.L<sup>-1</sup>, acidez trocável em KCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, fósforo Mehlich (método Motomizu), potássio, por fotometria de chama, matéria orgânica total (queima a 550°C). O teor dos metais totais e metais biodisponíveis (Cu, Cd, Mn, Fe, Zn, Ca, Mg e Al) foram determinados por espectrofotometria da absorção atômica com chama (Perkin Elmer 3110). As amostras foram secas em estufa a 105°C e digeridas em sistema fechado de microondas (Milestone Ethos Plus) com ácido nítrico concentrado.

As determinações dos teores de metais biodisponíveis foram realizadas após extrações com solução extratora contendo DTPA (ácido dietilaminopentacético) (DTPA-TEA-cálcio).

Para avaliar a cinética de liberação de metais foram realizados delineamentos fatoriais 2<sup>4-1</sup>, com replicata utilizando o solo do ponto 2, composto praticamente por moinha de carvão. Os níveis (inferior e superior) das variáveis estudadas respectivamente são

umidade (pouco úmido/ encharcado próximo a superfície); aeração ( sem agitação/com agitação semanal da amostra); temperatura (28°C/37°C); DTPA (ausência/presença). Foram coletas alíquotas do material no ponto dois uma vez por semana durante 8 semanas com aproximadamente 0,5g/ amostra. As amostras foram secas e armazenadas na geladeira para interromper os processos químicos e bioquímicos em andamento. Foram determinados os teores biodisponíveis dos metais Cd, Cu, Zn, Mn e Fe e analisados para avaliar as variáveis que influenciam significativamente essa biodisponibilização, assim como a sua cinética

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras coletadas no Parque Nagib Najjar, foram selecionadas baseado diferentes aspectos físicos entre si, principalmente diferenças nas cores, granulometria, porosidade, etc. As análises de fertilidade, assim como metal total, constataram a heterogeneidade da região, assim como a aleatoriedade do lançamento dos resíduos da antiga indústria siderúrgica.

Além disso, os teores totais de metais foram acima dos valores de intervenção da CETESB (2005, Casarini et al. 2001) em diversas amostras.

O comportamento dos metais biodisponíveis foram bastante distintos em relação ao teor total, como esperado. O comportamento das amostras em relação ao teor de metais biodisponíveis foi avaliado com auxílio da análise de componentes principais (PCA). Os dois primeiros componentes explicaram 60% da variância. e permitiu separar as amostras em quatro grupos distinto com diferentes níveis de contaminação (Brereton, 2006, Corrar *et al.*, 2007).

Para estabelecer a relação entre as variáveis ambientais e a biodisponibilização do metal contido em um dado resíduo, o resíduo de um ponto de coleta (rico em moinha de carvão) foi estudado em um planejamento fatorial fracionário ( $2^{4-1}$ ) utilizando 4 variáveis: umidade (baixa ou encharcada), presença de complexante (EDTA), temperatura e aeração.

A umidade estudada mimetiza o alagamento da área, enquanto que o EDTA mimetiza a presença de compostos orgânicos no ambiente que possam apresentar características complexantes, tais como ácidos orgânicos de baixa massa molar (ácido acético, oxálico, etc.), as temperaturas estudadas são situações comuns em solo (exposto ou não ao sol), assim como a temperatura ótima de crescimento de organismos no solo (28°C). A aeração está associada ao manejo (arado ou compactado; diferentes níveis exposição do ambiente ao ar, etc.).

Foram estudados apenas Cu, Zn, Mn, Fe e Cd extraídos por DTPA-TEA, sendo que, em várias amostras, o cádmio não foi detectado e portanto, não foi considerado na avaliação. Devido ao tempo disponível, optou-se por analisar as amostras coletas na 4ª semana e 7ª semana do experimento. Para cada metal e cada coleta, os dados foram tratados, com auxílio do Statistica 8.0 (StatSoft) como se pertencessem a um experimento diferente.

Para cada metal em cada coleta, observou-se o efeito acentuado da presença do complexante na biodisponibilidade de todos metais, assim como o efeito sinérgico com outras variáveis (principalmente temperatura).

O zinco é influenciado pela umidade de maneira significativa na 4ª semana, mas ela não se mostra importante na 7ª semana, mostrando a sua participação no processo é importante no início da biodisponibilização, sendo portanto importante no transporte de matéria. Após o início do processo, sua presença não é tão significativa quanto a presença de complexante e da temperatura.

Foi definida a taxa diferencial de biodisponibilidade, que considera a taxa com que a diferença de biodisponibilidade entre os níveis inferior e superior variam com o tempo. Essa taxa permite avaliar alterações do comportamento do metal durante o experimento. Por exemplo, a influência da temperatura mantém-se constante, enquanto que a influência do complexante tende a diminuir com o tempo, ainda que seja elevada.

O cobre apresentou uma grande influência das variáveis, com biodisponibilidade variando de valores inferiores a 20% até 100%. A presença de EDTA é muito importante, assim como a temperatura e efeitos sinérgico entre ambos.

Estes resultados mostram que se há grande presença de complexantes no solo, a disponibilidade do cobre poderá ser mais acelerada do que em ambientes com pouca matéria orgânica, da mesma maneira que ambiente alagados favorecem, inicialmente, a disponibilização do zinco no ambiente, embora também seja acelerado pela presença de matéria orgânica oxidada.

O manganês apresentou comportamento similar ao anteriores, sendo muito influenciado pela presença de complexante e umidade nos dois períodos estudados, embora a temperatura também seja importante com o tempo.

## **CONCLUSÕES**

Foram determinados parâmetros de fertilidade, teores de metais totais e de metais biodisponíveis em solos do Parque Nagib Najjar, observando-se uma grande heterogeneidade na área, assim como os teores totais de metais acima dos valores de intervenção da CETESB em diversas amostras. A biodisponibilidade observada dos metais mostra que as condições químicas e ambientais são distintas nos diferentes pontos de coleta.

O estudo da influência das variáveis ambientais sobre a biodisponibilização dos metais de um resíduo de siderúrgica (moinha de carvão), utilizando um planejamento fatorial mostrou-se bastante promissor.

Pode-se observar que principalmente a presença de complexante no solo acelera o processo de biodisponibilização dos metais, sendo que para alguns deles, a umidade ou a temperatura, além de efeitos sinérgicos entre eles também são importantes.

O trabalho ora apresentado representa um marco no estudo do ambiente sob a óptica do gerenciamento de resíduos onde busca-se compreender os fatores que alterarão o comportamento do mesmo no ambiente.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Brereton, R.G., Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant.

Casarini, D. C. P. et al., 2001, Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo. Série Relatórios Ambientais, CETESB Anexo E.

CETESB, DD 195-2005, de 23 de novembro de 2005.

Corrar, L.J.; Paulo, E., Dias Filho, J.M. 2007, Análise Multivariada, Atlas.

Raij, B. van; Andrade, J.C.; Cantarella, H. & Quaggio, J.A. (2001) Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais. IAC, Campinas.