

CONTAMINAÇÃO DE UM SOLO POR Cd, Mn, Pb E Zn PROVENIENTES DE PILHAS COMUNS DO TIPO ZINCO-CARBONO

Vanessa Santos Oliveira Gazano¹; Iara Maria Carneiro de Camargo²; Marlene Flues³

RESUMO

Neste estudo foi avaliado a lixiviação dos metais Cd, Mn, Pb e Zn provenientes de pilhas comuns, do tipo Zn-C, sobre uma coluna de solo, especificamente um latossolo, utilizando uma solução de pH 4. Os valores da concentração destes metais no solo e no efluente gerado da coluna de solo foram comparados com os valores orientadores para solo e água subterrânea do Estado de São Paulo. Este estudo mostrou que estas pilhas podem causar contaminação do solo pelos metais Cd, Mn, Pb e Zn. Esta contaminação do solo poderia comprometer a qualidade da água subterrânea dependendo das características do solo ao longo do perfil.

ABSTRACT

In this study were evaluated Cd, Mn, Pb and Zn from Zn-C batteries leached on oxisol column, using a pH 4 solution. The concentrations values of these metals in soil and effluent obtained of soil column were compared with reference and intervention values to soil and ground water of the São Paulo State. This study showed these batteries can cause soil contamination by metals Cd, Mn, Pb e Zn. This soil contamination could affect ground water quality depending on characteristics soils along perfil.

Palavras-chave

Solo, metal, pilha comum

¹ Fanese-Faculdade de Administração e Negócios de Sergipe, av. Delmiro Gouveia, s/n, Shopping Riomar 2º piso - Bairro Coroa do Meio. Tel.: (079) 3234-6350. Email: vanessagazano@yahoo.com.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, Centro de Química e Meio Ambiente, rua Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo/Brasil. Tel.: (011) 3133-9315. Email: icamargo@ipen.br

³ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, Centro de Química e Meio Ambiente, rua Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo/Brasil. Tel.: (011) 3133-9315. Email: mflues@ipen.br

1 – INTRODUÇÃO

As pilhas de uso doméstico, pilhas comuns e alcalinas, são utilizadas em lanternas, rádios, brinquedos, aparelhos de controle remoto, equipamentos fotográficos, pagers e walkman, e possuem um mercado no Brasil que soma cerca de 800 milhões de unidades por ano, segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE).

A maioria das pilhas fabricadas e comercializadas são as pilhas comuns que são do tipo zinco-carbono ou conhecidas como pilhas “amarelinhas”. Os principais metais utilizados na composição destas pilhas são o Mn e o Zn que correspondem a 48% em massa da pilha zinco-carbono (Hurd et al, 1993). Outros metais são adicionados em porcentagem bem menores que o Mn e o Zn, tais como, Cd e Pb.

As indústrias de pilhas têm investido em pesquisa e tecnologia para reduzirem a quantidade de metais potencialmente perigosos na maioria dos seus produtos. Porém, temos que considerar que há um passivo de metais tóxicos referente à produção e comercialização de pilhas de anos anteriores, em que mercúrio, cádmio, chumbo, cromo e níquel eram adicionados nas pilhas.

As pilhas que atenderem aos limites previstos quanto à quantidade dos metais Hg, Cd e Pb adicionados à formulação, conforme a resolução 257 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) aprovada em 1998, poderão ser dispostas juntamente com os resíduos domiciliares, em aterros sanitários licenciados. No entanto, os metais majoritários da pilha, Mn e Zn, não se encontram contemplados pela legislação.

Quanto ao descarte dos resíduos domiciliares em aterros sanitários, segundo dados de 2000 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 36% do lixo doméstico são dispostos em aterro sanitário, 37% em aterros controlados e 21% em lixão, ou seja, a maior parte do lixo doméstico é disposta em locais que não possuem medidas de proteção ao meio ambiente e à saúde pública.

Considerando o passivo de metais tóxicos referente à produção e comercialização de pilhas de anos anteriores e a porcentagem pequena do lixo doméstico disposto em aterro sanitário, o presente trabalho visa avaliar o efeito da contaminação de um solo com pilhas comuns em relação aos metais Cd, Mn, Pb e Zn.

2 – OBJETIVO

Avaliar a contaminação de um solo por metais Cd, Mn, Pb e Zn provenientes de pilhas comuns do tipo Zn-C, comparando a concentração destes metais com os valores orientadores para solo e água subterrânea do Estado de São Paulo.

3 – METODOLOGIA

Pilha comum: As pilhas comuns utilizadas foram as do tipo Zn-C conhecidas como pilhas “amarelinhas”. Antes da introdução das pilhas sobre a coluna de solo estas foram exauridas e prensadas para acelerar o processo de ruptura das pilhas, possibilitando a lixiviação dos metais da pilha. No total foram adicionadas 3 pilhas, em tamanho AA, sobre solo.

Colunas de solo: As colunas de solo foram coletadas no município de Suzano do Estado de São Paulo. O solo desta área é do tipo latossolo que é um solo abundante no Brasil. As colunas foram coletadas a 20 cm abaixo da superfície do solo em provetas de polietileno, tomando-se o cuidado para preservar a estrutura física do solo. O tamanho das colunas coletadas foi aproximadamente 25 cm. Uma das colunas de solo foi utilizada para caracterização físico-química do solo, esta coluna foi denominada de solo original.

Lixiviação das colunas de solo: Duas colunas de solo foram lixiviadas, uma contendo somente o solo (branco) e outra contendo solo e sobre este as pilhas “amarelinhas” (denominada solo contaminado). A solução para a lixiviação das colunas de solo foi preparada pela mistura dos ácidos HNO_3 e H_2SO_4 diluídos, na proporção 1:1, a pH 4, com base na composição da água de chuva da cidade de São Paulo. O volume da solução para lixiviação das colunas foi estabelecido com base nos dados de precipitação mensal de chuva da cidade de São Paulo, entre 1931 e 2000, do Instituto de Meteorologia (INMET), e na área da coluna de solo. As colunas de solo foram lixiviadas durante um ano. Os efluentes gerados das colunas de solo lixiviadas foram coletados mensalmente e armazenados para posterior determinação da concentração dos metais.

Tratamento do solo pós-lixiviação das colunas: Após o período de lixiviação as colunas foram seccionadas em três partes: de 0 a 5 cm (superior), 5 a 15 cm (intermediária) e 15 a 25 cm (inferior). Na coluna de solo contaminado foram retiradas as pilhas antes da secção da coluna. Os solos fracionados foram secos, peneirados a 2 mm, homogeneizados e quarteados. O solo original também foi tratado como os das colunas lixiviadas.

Extração dos metais no solo: O procedimento adotado foi com base no método da *Environmental Protection Agency* (EPA-3051). Uma massa de 0,5 g de solo foi tratada com HNO_3 concentrado em forno de microondas e depois diluído para 50 mL com água deionizada.

Determinação da concentração dos metais: A concentração dos metais Cd, Mn, Pb e Zn nos extratos do solo e nos efluentes gerados mensalmente da lixiviação das colunas de solo foi determinada por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido, ICP-AES.

Determinação das características físico-químicas do solo: O pH foi determinado numa proporção 1:2,5 de solo-solução com KCl 1 mol L^{-1} . A granulometria (argila, silte e areia) foi determinada pela utilização do densímetro de Boyoucos (KLUTE, 1986). A matéria orgânica foi determinada por oxidação com dicromato de potássio pelo método Walkley-Black. A capacidade de

troca catiônica foi determinada por saturação do solo com BaCl_2 1 mol L^{-1} , troca catiônica com MgSO_4 0,025 mol L^{-1} e titulação com EDTA 0,01 mol L^{-1} (GILMAN, 1979).

Mais detalhes sobre a metodologia são descritos na dissertação de mestrado de Gazano, 2006.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O solo pode ser contaminado por substâncias tóxicas pelo descarte inadequado de resíduos. A avaliação da possível contaminação do solo em coluna por metais provenientes da pilha do tipo Zn/C (pilha “amarelinha”) sobre o solo é importante para auxiliar no gerenciamento do descarte de resíduos tóxicos e na remediação de solos contaminados.

A mobilidade ou retenção dos metais no solo está relacionada com as características físico-química do solo. Na Tabela 1 são apresentadas as características do solo de Suzano. Observa-se que é um solo ácido, mineral, de granulometria argila-arenosa segundo diagrama textural adotado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (MEDINA, 1975) e com capacidade de troca catiônica média de 16,5 cmol kg^{-1} .

Tabela 1. Características físico-químicas do solo coletado em Suzano.

Características físico-químicas do solo						
	pH	MO (%)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	CTC (cmol kg^{-1})
Média	4,01	2,49	39	12	49	16,5
Intervalo	3,81 – 4,48	1,49 – 4,15	34 – 42	9 - 17	46 - 55	13,0 – 21,0

MO - matéria orgânica; CTC – capacidade de troca catiônica

Para avaliar a contribuição dos metais provenientes da pilha no solo foi comparada a massa do metal no solo original com a do solo contaminado (Figura 1). Observa-se que a massa dos metais Cd, Mn, Pb e Zn no solo contaminado é maior que a do solo original, principalmente para os metais majoritários da pilha, Mn e Zn, seguido de Pb, atingindo um fator de diferença de até 65, como no caso do Zn. Então, pode-se dizer que houve contaminação do solo por estes metais provenientes da pilha amarelinha nas condições do estudo.

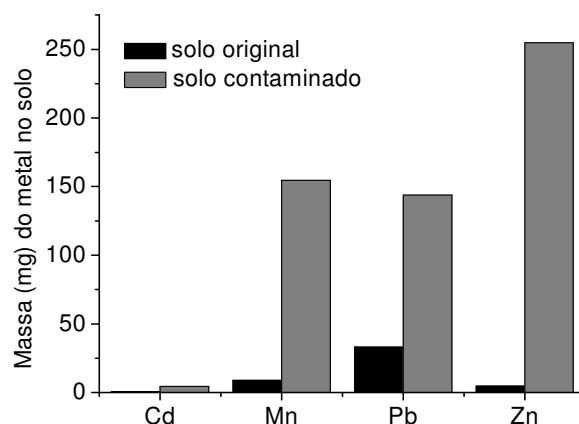


Figura 1. Massa (mg) dos metais Cd, Mn, Pb e Zn no solo original e contaminado.

Para avaliar o grau de contaminação do solo pelos metais provenientes da pilha do ponto de vista de risco à saúde humana foi comparada a concentração dos metais no solo com os valores orientadores para solo estabelecidos pela CETESB (2005).

Na Tabela 2 é apresentada a concentração dos metais do solo contaminado por pilhas do tipo Zn-C, valores mundiais para solos considerados limpos e valores orientadores (referência e intervenção) para solos do Estado de São Paulo. Valor de referência é a concentração de determinada substância no solo que define um solo como limpo e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos do Estado de São Paulo. Valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo, determinada pelo modelo de avaliação de risco à saúde humana C-Soil, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico (Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial).

Tabela 2. Concentração (mg kg^{-1}) dos metais Cd, Mn, Pb e Zn no solo contaminado por pilhas do tipo Zn-C, valores mundiais (McBRIDE, 1994) e valores orientadores (referência e intervenção) para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

Metais	Concentração (mg kg^{-1}) dos metais no solo contaminado		Valores Mundiais (mg kg^{-1})	Valores Orientadores (mg kg^{-1})	
	Intervalo	Média		Referência	Intervenção
Cd	1 – 10	4,3	0,06 – 1,1	<0,5	3
Mn	47 – 683	268	80 – 1300	-	-
Pb	32 – 314	134	10 – 84	17	180
Zn	22 - 985	427	17 - 125	60	450

O valor da concentração média dos metais Cd, Pb e Zn foi maior que os valores mundiais e os valores de referência. O valor da concentração média do Cd também foi maior que o valor de intervenção. O valor da concentração média do Zn foi próximo ao valor de intervenção para este metal e, para algumas secções da coluna de solo o valor da concentração média do Pb e Zn foi acima do valor de intervenção para estes metais. O Mn apresenta valores dentro do intervalo dos valores mundiais, mas não há valores orientadores estabelecidos pela CETESB (2005). Esta avaliação da concentração dos metais Cd, Pb e Zn no solo contaminado por pilhas “amarelinhas” indica que o descarte destas pilhas sobre o solo pode causar uma contaminação em nível de risco à saúde humana.

A lixiviação da coluna de solo contaminado gerou um efluente no qual foi determinada a concentração dos mesmos metais analisados no solo. O efluente gerado é considerado como a solução do solo, pois, o solo foi coletado na superfície do solo. O valor da concentração destes metais no efluente e o valor de intervenção para água subterrânea estabelecido pela CETESB (2005) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração (mg L^{-1}) dos metais Cd, Mn, Pb e Zn no efluente (solução do solo) coletado da coluna de solo contaminado por pilhas do tipo Zn-C e valor de intervenção para água subterrânea do Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

Metais	Concentração dos metais no efluente (mg L^{-1})		Valor de intervenção (mg L^{-1})
	Intervalo	Média	
Cd	0,0003 – 0,019	0,008	0,005
Mn	0,423 – 144	33,1	0,400
Pb	0,029 – 0,281	0,144	0,010
Zn	0,23 – 323	77,7	5,000

A comparação da concentração dos metais no efluente com os valores de intervenção para água subterrânea não pode ser direta, pois, os metais do efluente (solução do solo) poderiam ser adsorvidos e sofrer interações com as diversas camadas do solo ao longo do perfil do solo, ou seja, sofrer atenuação natural do solo e conseqüentemente apresentarem uma concentração menor na água subterrânea. A CETESB (2001) adotou um fator de atenuação igual a 10 (ou seja, a concentração da substância na água subterrânea é 10 vezes menor do que a sua concentração na solução do solo) quando estabeleceu os valores de intervenção para solos.

Portanto, se for aplicado o fator de atenuação 10 aos valores de concentração dos metais no efluente da coluna de solo (Tabela 3) observa-se que o valor da concentração média de Mn, Pb e Zn da coluna de solo contaminado é maior que o valor de intervenção para águas subterrâneas estabelecido pela CETESB (2005). Esta avaliação do efluente da coluna de solo contaminado por pilhas “amarelinhas” indica que o descarte inadequado destas pilhas no solo pode causar uma contaminação da água subterrânea, dependendo das características do solo ao longo do perfil.

Esta avaliação também indica que é importante estabelecer valores orientadores para o Mn no solo, pois, o valor da concentração média do Mn no efluente (Tabela 3), dividido pelo fator de atenuação 10, foi maior que o valor de intervenção do Mn para água subterrânea estabelecido pela CETESB (2005). Então, se o valor da concentração do Mn no efluente está acima do valor de intervenção para água subterrânea é porque a concentração do Mn no solo também está acima de um valor de risco potencial à saúde humana.

5 – CONCLUSÃO

Este estudo de lixiviação das pilhas comuns sobre uma coluna de solo, especificamente um latossolo, utilizando uma solução de pH 4, mostrou que as pilhas podem causar contaminação do solo pelos metais Cd, Mn, Pb e Zn. Esta contaminação do solo poderia comprometer a qualidade da água subterrânea dependendo das características do solo ao longo do perfil.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. Disponível em: <<http://www.abinee.org.br>>. Acesso em: 6 mar. 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: (R321)-CETESB, 2001.*

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.

GAZANO, V.S.O. Contaminação de solo por metais tóxicos provenientes do descarte inadequado de pilhas zinco-carbono de uso doméstico. 2006. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GILLMAN, G.P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Aust. J. Soil Res.*, 17, 129, 1979.

HURD, D.J. et al. Recycling of consumer dry cell batteries. New York, Noyes Data Corporation, 1993.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>.

Acesso em: 9 mar. 2009.

KLUTE, A. *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America: Madison, 1986.

McBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford: New York, 1994.

MEDINA, H.P. Constituição física. In: MONIZ, A.C., Elementos de Pedologia. Rio de Janeiro.

Livros Técnicos e Científicos, 1975.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Joel Sígolo do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP) pelo auxílio na coleta das colunas de solo. Ao Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica do Instituto de Química da USP pelas análises das amostras de solo e efluente.