

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

**CAROLYNE BUENO MACHADO**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO NA  
VIZINHANÇA DE UMA INDÚSTRIA DE BATERIAS AUTOMOTIVAS  
NO MUNICÍPIO DE LONDRINA - PR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2014

CAROLYNE BUENO MACHADO

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO NA  
VIZINHANÇA DE UMA INDÚSTRIA DE BATERIAS AUTOMOTIVAS  
NO MUNICÍPIO DE LONDRINA - PR**

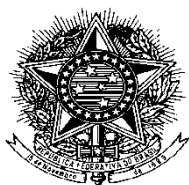
Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenheiro Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Furtado da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Maurício Moreira dos Santos

LONDRINA

2014



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Londrina  
Coordenação de Engenharia Ambiental



## TERMO DE APROVAÇÃO

### AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO NA VIZINHANÇA DE UMA INDÚSTRIA DE BATERIAS AUTOMOTIVAS NO MUNICÍPIO DE LONDRINA - PR

por

CAROLYNE BUENO MACHADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 13 de agosto de 2014 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo discriminados com suas respectivas assinaturas. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho \_\_\_\_\_ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Hidemassa Anami  
(UTFPR)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira  
(UTFPR)

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Alessandra Furtado da Silva  
(UTFPR)  
Orientadora

\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar meus mais sinceros agradecimentos a todos que colaboraram direta e indiretamente para a concretização deste trabalho de conclusão de curso, com o qual finalizo uma etapa tão essencial da minha vida.

Direciono a Deus meu primeiro e maior agradecimento. Por Ele todas as oportunidades foram dadas. Agradeço pela força concedida a mim, por me manter perseverante, por sempre planejar com cuidado meus caminhos e por ter colocado as pessoas certas ao meu lado.

Quero agradecer sinceramente a todos meus familiares pelo suporte, carinho e motivação, sempre oferecidos incondicionalmente. Em especial à minha mãe Neide Bueno por toda dedicação, compreensão e apoio, será sempre minha maior inspiração e estima; ao meu padrasto Douglas Gaça pelo apoio, presença e também por ter participado de todas as coletas realizadas neste trabalho; à minha irmã Alyne Bueno pelo afeto e cuidado; e em memória de meu pai, que sei que de alguma forma sempre esteve comigo.

Enfatizo os agradecimentos aos meus orientadores, que colaboraram grandemente para meu crescimento pessoal e profissional. À minha orientadora, Dra. Alessandra Furtado da Silva, que acreditou neste trabalho, concedendo-me apoio, disposição e conhecimento, sempre com muita dedicação. Muito obrigada pela importância dada a este trabalho, garantindo que fosse concluído. Ao meu co-orientador Dr. Maurício Santos pelas sugestões e orientações, sua participação forneceu grande valia e enriquecimento a este trabalho.

Agradeço também à banca examinadora pela paciência, disponibilidade e atenção. E a todos os professores que passaram por minha graduação, pela contribuição essencial na minha formação acadêmica, em especial ao Dr. Jorge Martins, por toda bagagem fornecida a mim e por sempre acreditar em meu potencial.

Gostaria de finalizar agradecendo meus queridos amigos, cada um, em sua particularidade, me incentivou e contribuiu com momentos valiosos, que aliviaram as dificuldades encontradas pelo caminho. À minha amiga irmã de longa data Lizandra Sinkoc. Aos parceiros e amigos de toda hora: Gabriela Silva, Liliana Puzzi, Ana Paula Cosso, Larissa Melo, Marcella Baldin, Jessica Lara e Adriano Scalco. Aos amigos que marcaram minha graduação: Bruna Raña, Rafaela Squizzato, Larissa Pivetta, Monielen Betio, Jaqueline Imbriani, Gabriela Batista, Guilherme Conor, Nariane Bernardo, Veronika Sassen, Vinícius Buriola, Thaís Borini, Maurício Capucim e Bruna Guide. A todos os amigos do Grupo de Jovens Renascer, pelos bons momentos juntos em uma fase de grande necessidade, em especial: Talita Nogueira, William Hara, Rafael Locatelli e Marcela Piassa.

## RESUMO

MACHADO, Carolyne B. **Avaliação da contaminação por chumbo na vizinhança de uma indústria de baterias automotivas no Município de Londrina - PR.** 2014. 95 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

A avaliação de locais propensos a sofrer contaminação por chumbo é de grande importância devido à sua não degradabilidade e potencial de bioacumulação. A exposição em áreas contaminadas pode gerar malefícios comprovados à saúde dos organismos. O presente trabalho objetivou avaliar a contaminação por chumbo na vizinhança de uma indústria de baterias automotivas em Londrina - PR. Trata-se de uma área de grande exposição humana, ocupada por residências, cultivos agrícolas, centros universitários e comerciais, dentro de um raio de menos de 500 m. As análises da concentração de chumbo total foram realizadas com a técnica de ICP-OES. Foram executados planos de amostragem e coleta de solo considerando os ventos predominantes e a topografia do local; coleta de água superficial e de fonte subterrânea. Mais de 70 % das amostras de solo na área de influência da indústria ultrapassaram o valor de prevenção para chumbo total da Resolução CONAMA n° 420/2009, de 72 mg kg<sup>-1</sup> em base seca, sendo que o maior valor observado foi acima de 770 mg kg<sup>-1</sup>. O solo da região, de acordo com a quantidade de matéria orgânica, presença de argila e capacidade de troca catiônica, apresentou condições que podem favorecer a retenção do chumbo. Observou-se valores de chumbo acima do permitido pela Resolução CONAMA n° 396/2008 para água superficial à jusante do depósito da empresa. O Córrego Capivara, avaliado neste trabalho, mostrou-se antropizado quanto aos parâmetros de condutividade elétrica e pH, podendo tornar o chumbo, já presente no ambiente, mais disponível na água. A área de estudo apresenta contaminação, podendo ser relacionada com a presença da indústria de baterias devido aos altos teores de chumbo encontrados na vizinhança da empresa.

**Palavras-chave:** Chumbo, Solo, Água, Exposição Humana.

## ABSTRACT

MACHADO, Carolyne B. **Evaluation of lead contamination in an industry of automotive batteries vicinity in the city of Londrina - PR.** 2014. 95 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014.

The evaluation of sites likely to suffer lead contamination is of really importance due to its non-degradability and bioaccumulation potential. The exposure in contaminated areas can generate evidenced harmful effects to the health of organisms. The present work aimed to evaluate lead contamination in the vicinity of a automotive batteries industry, in Londrina - PR. This is an area of high human exposure, occupied by residences, agricultural crops, university and shopping centers, within a radius of less than 500 m. Analysis of the total lead concentrations were performed with ICP-OES technique. Sampling plans and collection of soil were performed considering the prevailing winds and local topography; also collection of surface water and groundwater sources. Over 70% of the soil samples in the industry area of influence exceeded the value of prevention for total lead of CONAMA Resolution No. 420/2009, of 72 mg kg<sup>-1</sup>, while the highest value observed was above of 770 mg kg<sup>-1</sup>. The soil of the region, according to the amount of organic matter, presence of clay and cation exchange capacity, presented conditions that may favor the retention of lead. Observed values of lead above permitted by CONAMA Resolution n ° 396/2008 to surface water downstream from the company warehouse. The Capivara Stream, assessed in this work, was anthropized for parameters of pH and electrical conductivity, which can make the lead, already present in the environment, more available in the water. The study area presents contamination, and may be related to the presence of the battery industry due to high levels of lead in the vicinity of the company.

**Key words:** Lead, Soil, Water, Human Exposure.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da classificação dos metais pesados em essenciais e não essenciais. .....	16
Figura 2 - Fluxograma do processo de reciclagem de baterias de chumbo. ....	30
Figura 3 - Localização do Município de Londrina e da indústria de baterias. ....	36
Figura 4 - Divisão administrativa do Município de Londrina. ....	37
Figura 5 - Bacias hidrográficas no Município de Londrina.....	39
Figura 6 - Mapa hipsométrico do Município de Londrina. ....	40
Figura 7 - Direção predominante dos ventos no Estado Paraná. ....	42
Figura 8 - Pedologia da área urbana de Londrina.....	43
Figura 9 - Localização da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Três Bocas e de seus principais afluentes.....	44
Figura 10 - Vizinhança da indústria de baterias com um raio de distância de até 1 km. ....	46
Figura 11 - Topografia da vizinhança da indústria de baterias estudada.....	47
Figura 12 - Distribuição dos pontos de amostragem ao redor da indústria de baterias. ....	52
Figura 13 - Pontos de coleta de água superficial, a montante (a) e a jusante (b) do depósito de baterias.....	54
Figura 14 - Pontos de coleta de água de fontes subterrâneas, poço cacimba (a); nascente (b). ....	54
Figura 15 - Coleta das amostras de solo. ....	55
Figura 16 - Perfil topográfico formado pelos pontos E50, E200 e E400, para análise granulométrica. ....	56
Figura 17 - Secagem das amostras de solo ao ar livre (a) e (b), destorroamento (c) e secagem em estufa (d). ....	60
Figura 18 - Moagem e peneiramento das amostras. ....	61
Figura 19 - Medição do pH das amostras de solo.....	62
Figura 20 - Classes texturais do solo. ....	67
Figura 21 - Gráfico apresentando os resultados de teor de chumbo total no solo, em base seca, junto aos valores de referência da Resolução CONAMA nº 420/2009. ....	70
Figura 22 - Efeito do pH na solubilidade do chumbo no solo. ....	72
Figura 23 - Gráfico da correlação entre o chumbo total no solo e o pH medido em água. ....	72
Figura 24 - Pontos de maior concentração de chumbo total no solo, em (a) E50 e (b) B50. ....	75
Figura 25 - Ponto de coleta E200 dentro de área com cultivo de milho.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da crosta terrestre e sedimentos em $\mu\text{g kg}^{-1}$ , onde com exceção de ferro e titânio que estão em percentual. ....	16
Tabela 2 - Valores de referência de chumbo no solo, água e efluente. ....	32
Tabela 3 - Metodologias de análise de metais com diferentes tecnologias empregadas. ....	33
Tabela 4 - Setores participantes do PIB de Londrina de 2011. ....	38
Tabela 5 - Fontes de captação de água superficial e subterrânea para o a sede de Londrina em 2008. ....	41
Tabela 6 - Média climatológica de Londrina. ....	42
Tabela 7 - Classes de Uso e Ocupação do solo na bacia hidrográfica do Ribeirão Três Bocas para o ano de 2004. ....	45
Tabela 8 - Relação das análises das amostras de solo e água. ....	58
Tabela 9 - Pontos de coleta de solo enviados para análise de acordo com sua importância para o estudo, totalizando 16 amostras. ....	61
Tabela 10 - Análise granulométrica das amostras de solo. ....	67
Tabela 11 - Análises químicas das amostras de solo enviadas ao IAPAR. ....	68
Tabela 12 - Resultados das análises de pH e $\Delta\text{pH}$ das amostras de solo. ....	69
Tabela 13 - Resultados do teor de chumbo total nas amostras de solo e informações do zoneamento urbano e ocupação no terreno. ....	74
Tabela 14 - Resultados das análises físico-químicas da água. ....	77



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>14</b>
3.1 POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO .....	14
3.2 METAIS PESADOS .....	15
3.3 A PROBLEMÁTICA DOS METAIS PESADOS .....	17
3.4 A DISPONIBILIDADE DOS METAIS PESADOS .....	19
3.4.1 Metais Pesados no Solo.....	19
3.4.2 Metais Pesados na Água .....	22
3.5 CHUMBO.....	23
3.5.1 Características do metal e fontes de exposição .....	23
3.5.2 Níveis de exposição humana.....	25
3.5.3 As consequências da intoxicação por chumbo.....	27
3.6 A PRODUÇÃO DE CHUMBO E DE BATERIAS AUTOMOTIVAS TIPO CHUMBO-ÁCIDO .....	28
3.7 VALORES DE REFERÊNCIA DO CHUMBO NO MEIO AMBIENTE .....	31
3.8 METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS .....	32
3.8.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)..	34
<b>4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>36</b>
4.1 MUNICÍPIO DE LONDRINA .....	37
4.1.1 Aspectos socioeconômicos.....	37
4.1.2 Aspectos Ambientais.....	38
4.2 BACIA DO RIBEIRÃO TRÊS BOCAS .....	43
4.3 VIZINHANÇA DA INDÚSTRIA DE BATERIAS .....	45
4.4 A INDÚSTRIA DE BATERIAS.....	48
4.4.1 Legislação e documentos regulamentadores da indústria de baterias estudada.....	48
<b>5 METODOLOGIA.....</b>	<b>50</b>
5.1 PLANO DE AMOSTRAGEM.....	50
5.1.1 Amostragem de solo .....	51

5.1.2 Amostragem de água superficial e subterrânea .....	53
5.1.3 Coleta das amostras .....	55
5.1.3.1 Amostras de solo .....	55
5.1.3.2 Amostras de água .....	57
5.1.4 Armazenamento das amostras e limpeza dos utensílios.....	57
5.2 TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS .....	57
5.2.1 Análise física do solo.....	59
5.2.2 Análise química do solo.....	59
5.2.2.1 Delta pH ( $\Delta$ pH).....	61
5.2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica - CTC .....	62
5.2.2.3 Matéria orgânica .....	63
5.2.3 Análise físico-química da água .....	64
5.2.4 Digestão das amostras .....	64
5.2.4.1 Amostras de solo .....	64
5.2.4.2 Amostras de água .....	65
5.2.5 Determinação do teor total de chumbo nas amostras.....	66
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
6.1 AMOSTRAS DE SOLO .....	67
6.1.1 Análises físico-químicas .....	67
6.1.2 Concentração de chumbo .....	69
6.1.2.1 Exposição humana.....	74
6.2 AMOSTRAS DE ÁGUA .....	77
<b>7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>81</b>
<b>8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO 1 - PLANILHA DE COLETA DE SOLO .....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As questões ambientais vêm sendo inseridas nas discussões políticas e sociais a cada dia, almejando-se uma sociedade mais sustentável, levada a implantar práticas menos impactantes ao meio que lhe fornece recursos essenciais. Diante dessa necessidade, muito se tem feito, muitas leis foram sancionadas, muitos programas de controle ambiental foram implantados, entretanto, quando os interesses particulares de alguns poucos se vêm prejudicados por essas medidas, as regulamentações de cunho ambiental são as primeiras a serem ignoradas.

Diversas empresas optam por manter seus empreendimentos na ilegalidade, pagando multas, ao invés de investirem na melhoria de seus processos, mesmo com a rigidez da legislação ambiental brasileira. Somando-se esta acomodação à precariedade da fiscalização, a população fica exposta aos aspectos negativos gerados por estes empreendimentos, dentre eles efluentes, emissões atmosféricas e resíduos, cada vez mais complexos e de difícil tratamento, pela alta quantidade de substâncias nocivas. De acordo com Rocha, Rosa e Cardoso (2009) estima-se que cerca de 90 a 100 mil compostos químicos estejam em uso diariamente, sendo que sua produção, distribuição, utilização e disposição levam à presença desses compostos no meio ambiente, de maneira localizada ou difundida, podendo causar a contaminação dos recursos naturais.

Para Anjos (2003), no Brasil, o comportamento dominante frente à questão da contaminação dos recursos ambientais é a negligência, não havendo o reconhecimento do problema, principalmente pelas ações de prevenção, controle e remediação não fazerem parte das prioridades das jurisdições envolvidas. Assim, o descaso com as questões ambientais provém tanto da iniciativa privada e órgãos públicos, quanto de cada cidadão, que, ao ignorar os problemas ambientais, se esquece de que o ser humano é parte prejudicada nesta cadeia.

A contaminação por metais pesados, problema antigo e ainda crescente, é tratada muitas vezes como uma das grandes vilãs do setor industrial, tanto pelo alto índice de geração, quanto pela dificuldade de tratamento, detecção, bioacumulação e toxicidade nos mais diversos organismos. Isto se deve pelos metais pesados serem absolutamente não degradáveis, tendo sua fixação final nos solos e sedimentos (BAIRD, 2002; USEPA, 2013).

De acordo com Libânio (2010), diversos metais pesados são encontrados dissolvidos nas águas superficiais naturais, resultantes de efluentes industriais, fertilizantes e da lixiviação de áreas de garimpo e mineração, com o agravante de não conferirem sabor ou odor à água de

consumo, comprometendo sua qualidade e tornando seu abastecimento vulnerável a esse tipo de contaminação. O tratamento de compostos biodegradáveis na água e efluentes, realizado usualmente, muitas vezes já não é eficiente, o que reforça a preocupação com os compostos não biodegradáveis. No solo, Wowk e Melo (2005) destacam que as principais preocupações com os metais pesados são quanto à sua acumulação, participação na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola por efeitos fitotóxicos, alteração da atividade microbiana e contaminação dos recursos hídricos.

O chumbo, em especial, é um metal pesado muito estudado e monitorado, tendo valores máximos permitidos em nível de traço nos padrões de potabilidade da água e do solo. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os ecossistemas próximos a fontes de emissão de chumbo apresentam vários efeitos adversos, como a perda da biodiversidade, decréscimo nas taxas de reprodução de plantas e animais, além de problemas neurológicos em vertebrados (USEPA, 2013).

É conhecido que o chumbo é um metal muito utilizado em várias linhas industriais. No final da década de 90, Rieuwerts, Farago e Bencko (1998) verificou que o único uso de chumbo que estava aumentando era nas baterias automotivas. Porém, as aplicações que resultam em sua dispersão descontrolada vêm sendo reduzidas em muitos países ocidentais (Baird, 2002). Já Fernandes et al. (2011) evidenciam que a ocorrência de solos contaminados por chumbo vem aumentando, em decorrência de sua grande aplicação, por exemplo, na fabricação de canos, em revestimentos de cabos elétricos, de chapas para pias, cisternas e telhados e, principalmente, na indústria de baterias automotivas.

Assim, é grande o número de recicladoras de chumbo, para proporcionar o retorno do metal para o mercado, assim como de indústrias de baterias automotivas - principal destino do chumbo (Santos, 2009). Dessa forma, a população, que também se expande desordenadamente, quando inserida próxima a esses locais, que apresentam riscos, deve ter segurança para utilizar os recursos naturais, sem estar exposta a contaminantes que afetem sua saúde, bem estar e as atividades desenvolvidas para sua sobrevivência.

Neste trabalho foi avaliada a ocorrência de contaminação por chumbo na vizinhança de uma indústria de baterias automotivas, no Município de Londrina - PR, por meio de análises de solo e água (fonte superficial e subterrânea). A concentração de chumbo no ambiente foi selecionada como indicador de contaminação por ser esse o principal elemento emitido pelas indústrias de baterias, sendo um contaminante silencioso, responsável por doenças que muitas vezes não são associadas à sua presença e por perdurar no meio ambiente por tempo indeterminado.

A empresa estudada foi selecionada por ser uma das maiores em Londrina e estar em um local com relevante adensamento urbano, onde muitas pessoas podem estar sendo, ou terem sido, afetadas. No entanto, a empresa hoje não mais realiza a fundição de chumbo, porém a atividade esteve presente no local por décadas. Assim, é de grande importância avaliar os impactos de empreendimentos deste ramo, mesmo com a melhoria e controle ambiental dos processos, pois é possível que ainda se verifique um importante passivo ambiental no local afetado.

A estrutura deste trabalho está dividida em: referencial teórico, onde são abordados alguns conceitos sobre os metais pesados, sua problemática, disponibilidade, consequências para os organismos, metodologias de análises mais comumente usadas; caracterização da área de estudo; metodologia, com definição dos planos de amostragem, da coleta e as análises das amostras de solo e água; resultados e discussão, acompanhados de tabelas e gráficos de análises laboratoriais, juntamente com discussão acerca da legislação ambiental, exposição humana e de trabalhos similares; considerações finais; e bibliografia utilizada.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consistiu na avaliação da contaminação por chumbo na vizinhança de uma indústria de baterias automotivas, localizada em Londrina - PR, por meio de análises de solo e água.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste projeto foram:

- Pesquisar sobre o licenciamento ambiental da indústria de baterias.
- Identificar as características da área de estudo quanto à topografia, hidrografia, uso e ocupação do solo, pedologia e climatologia.
- Elaborar e executar um plano de amostragem e coleta de solo, água superficial e água de fonte subterrânea, como nascentes e poços, ao redor da indústria.
- Analisar parâmetros físico-químicos das amostras coletadas.
- Determinar a concentração de chumbo total nas amostras de solo e água usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).
- Avaliar os resultados obtidos considerando os valores máximos de chumbo permitidos pela legislação brasileira, de acordo com a ocupação do solo.
- Analisar se ocorre um padrão na distribuição de chumbo considerando os ventos predominantes e a topografia do local.
- Avaliar a exposição humana na área de estudo de acordo com o zoneamento urbano de Londrina.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO

Com a expansão das atividades humanas, o desenvolvimento industrial e o crescimento populacional, principalmente nos grandes centros urbanos, as emissões de poluentes vêm aumentando a cada dia nos diferentes compartimentos do meio ambiente, tanto no solo, quanto na atmosfera e corpos hídricos, contribuindo para a degradação ambiental.

Nem todas as substâncias nocivas presentes no meio ambiente são provenientes da ação humana, podendo advir de fontes naturais. Por exemplo, os metais que compõe a rocha matriz de um solo podem ser liberados pelo intemperismo, se tornando disponíveis no meio ambiente, inviabilizando também o uso do recurso (MELO et al., 2012). Outros processos geológicos como a ação vulcânica, atividades hidrotérmicas e longos períodos de chuva também podem gerar problemas locais, aumentando a presença de metais (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009). Por isso, para determinar a possibilidade de contaminação por uma devida atividade humana deve-se atentar aos valores naturais dos contaminantes no solo.

As fontes de poluição, segundo Dunnivant e Anders (2006), se classificam como:

- Fontes pontuais: são descargas diretas no recurso ambiental, como redes de efluentes, derramamentos, mineração, etc.
- Fontes não pontuais: podem ter rotas com deposições parciais, a agricultura, deposições atmosféricas, escoamento superficial e enxurradas, etc.

Muito se discute na literatura quanto às denominações referentes à qualidade ambiental de um local específico. Alguns autores preferem diferenciar contaminante de poluente e contaminação de poluição, e, para outros, as consequências de ambas as definições resultam no mesmo problema. Rocha, Rosa e Cardoso (2009) referem-se à contaminação como a presença de uma substância estranha ao meio; já poluição seria a alteração da qualidade ambiental no qual a comunidade exposta é incapaz de neutralizar os efeitos negativos, existindo assim um risco.

Para Dunnivant e Anders (2006), a denominação de um elemento como sendo poluente ou contaminante é determinada pelo local em que ele se encontra e sua concentração. Sendo que se um elemento está presente no ambiente em concentração abaixo da estabelecida

como problemática, não configura contaminação. As dificuldades surgem na definição dos limites e na adequação dos valores propostos, que são variáveis em muitas legislações.

Yong (2000) refere-se a solos contaminados como um local onde poluentes danosos ao meio ambiente e à saúde humana foram detectados, sendo que a caracterização do grau de ameaça do contaminante é de difícil determinação. Isso ocorre, em suma, pela falta de acordo e conhecimento acerca da natureza e distribuição dos contaminantes no solo.

Na Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), Lei nº 6938/81, que dispõe sobre critérios de qualidade, degradação e recuperação ambiental, visando à preservação dos recursos naturais, não há referência quanto à contaminação e sim à poluição, assim como na Lei nº 9605/98 dos Crimes Ambientais. A poluição seria, então, de acordo com a PNMA, a alteração da qualidade ambiental que venha causar prejuízos à saúde, segurança, e bem estar da população; que afete as atividades sociais, econômicas, a biota e as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e lance matérias ou energia em desacordo com os padrões estabelecidos (BRASIL, 1981).

No entanto, na Resolução nº 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre o gerenciamento de áreas contaminadas e define valores orientadores de qualidade de solo, há referência basicamente à contaminação, tratando-a como a presença de substâncias químicas no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental (BRASIL, 2009). Dessa forma, serão utilizados os termos contaminantes e contaminação no contexto deste trabalho, por avaliar o impacto de uma atividade humana sobre os recursos naturais, utilizando-se como base padrões estabelecidos, principalmente pela Resolução CONAMA nº 420.

### 3.2 METAIS PESADOS

Metais pesados são substâncias que têm peso específico maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou número atômico maior que 20, incluindo metais, semimetais como o Arsênio e não metais como o Selênio (MATIAZZO-PREZOTTO<sup>1</sup>, 1992 apud FERNANDES et al., 2011, p.234).

---

<sup>1</sup> MATIAZZO-PREZOTTO, M. E. Química ambiental e agrônômica. In: DECHEN, A .R.; BOARETTO, A. E.;VERDADE, F. C. (Coord.). Reunião brasileira de fertilidade do solo e nutrição de plantas. Piracicaba: Fundação Cargill, p. 157-178,1992.



As concentrações naturais de metais pesados nos solos dependem dos componentes químicos de cada tipo de solo, sendo que as entradas antropogênicas podem levar a concentrações excedentes (MIRSAL, 2008). As concentrações de alguns elementos na crosta da Terra e sedimentos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da crosta terrestre e sedimentos em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , onde com exceção de ferro e titânio que estão em percentual.

Elemento	Média na crosta terrestre	Média no sedimento	Média no xisto	Fundo oceânico	Sólidos de águas superficiais	Sólidos suspensos de rios	Arenito	Calcário	Solo
Ferro	4,1 %	4,1 %	4,7 %	6,5 %	6,5 %	4,8 %	2,9 %	1,7 %	3,2 %
Titânio	0,69 %	0,4 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %	0,6 %	0,4 %	0,03 %	0,9 %
Cromo	100 (?)	72	90	90	60	100	35	11	84
Níquel	80 (?)	52	68	250	35	90	9	7	34
Zinco	75	95	95	165	92	350	30	20	60
Cobre	50	33	45	250	56	100	30	5,1	25
Cobalto	20	14	19	74	13	20	0,3	0,1	12
Chumbo	14	19	20	80	22	150	10	5,7	29
Cádmio	0,11	0,17	0,22	0,42	-	1	0,05	0,03	0,6
Mercúrio	0,05	0,19	0,18	0,08	-	-	0,29	16	0,1

Fonte: Adaptado de Mirsal (2008).

Mirsal (2008) afirma que alguns metais pesados podem, sobre certas condições, ser benéficos para plantas e animais, sendo divididos em dois grupos principais de classificação:

- Metais pesados essenciais: trata-se de micronutrientes que contribuem na estrutura de enzimas e proteínas importantes para os metabolismos mostrados na Figura 1. A deficiência desses elementos pode levar a sérias disfunções e doenças.
- Metais pesados biologicamente não essenciais: elementos que podem ser tóxicos aos organismos se as concentrações estiverem acima de um dado limite. A toxicidade ocorre com o distúrbio do metabolismo pela substituição dos metais essenciais nas enzimas, ou pela reação com o grupo do fosfato no ADP e ATP. Exemplos destes elementos também estão na Figura 1.

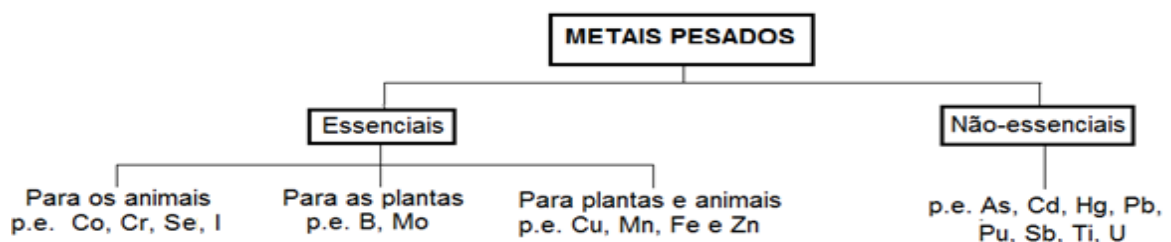


Figura 1 - Representação da classificação dos metais pesados em essenciais e não essenciais.

Fonte: Adaptado de Mirsal (2008).

### 3.3 A PROBLEMÁTICA DOS METAIS PESADOS

Os metais pesados em suas formas de elementos livres (Hg, Pb, Cd e As) não são particularmente tóxicos, mas em suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de carbono são altamente perigosos. Sua ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions pelo enxofre, sendo que os grupos sulfidril (SH), que ocorrem nas enzimas responsáveis pelo controle de reações metabólicas de importância crítica no corpo humano, ligam-se rapidamente aos cátions dos metais pesados ingeridos ou às moléculas que os contêm. Assim, estas enzimas não conseguem atuar com normalidade, afetando a saúde humana, de forma às vezes fatal (BAIRD, 2002).

O grande problema dos metais pesados é a bioacumulação, de acordo com Baird (2002), as quantidades de metais pesados ingeridas na dieta alimentícia são muito mais preocupantes do que as quantidades que comumente são encontradas na água que é consumida. Por exemplo, os peixes que contêm metais pesados e são consumidos, muitas vezes provém de águas limpas. Devido a este fato, muitos estudos científicos atêm-se às concentrações de metais na vegetação e em produtos consumíveis, como nos trabalhos de Oyedele et al. (1995), Onianwa e Fakayode (2000) e Souza (2004).

As áreas ao entorno de atividades de mineração e beneficiamento de produtos que geram metais pesados sofrem grande impacto ambiental e social por estes contaminantes. Onianwa e Fakayode (2000) verificaram que em países em desenvolvimento como a Nigéria não há a preocupação com os metais pesados, não existindo um planejamento adequado do uso do solo. As indústrias poluidoras nestes países ficam muito próximas das áreas residenciais, e, os solos na região de indústrias de bateria podem apresentar valores de chumbo de 2.000 mg kg<sup>-1</sup>, como observado, sendo que mesmo a 750 m da indústria, os valores podem ser 4 vezes maiores do que em amostras de solo sem contaminação.

Oyedele (1995) também analisou o impacto de uma fábrica de fundição de estanho e chumbo na Nigéria. A empresa lançava seus efluentes em um corpo hídrico de grande importância para a população e dispunha os resíduos com chumbo em uma área de cultivo agrícola, contribuindo para que os produtos irrigados e produzidos neste local contivessem valores do metal muito acima do limite permitido.

Rieuwerts, Farago e Bencko (1998) analisaram amostras de solo e de poeira de residências na vizinhança de uma fábrica de baterias que funcionou por 90 anos na República Checa, quanto à presença de chumbo, zinco, cádmio, cobre, arsênio e antimônio. Foi

observado que as concentrações dos metais pesados no solo eram muito maiores em pequenas distâncias, não sendo correlacionadas com a empresa a partir de 500 m. Os maiores valores encontrados nas amostras de solo foram no perímetro da empresa, com  $12.650 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb,  $2.672 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn e  $4.880 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu.

As indústrias de baterias também podem causar grandes impactos com o lançamento de seus efluentes contendo metais pesados. Dawodu e Ipeaiyeda (2008) estudaram a vizinhança de uma indústria de baterias na Nigéria, que lançava seus efluentes em curso d'água em área residencial, cuja população era descontente com a qualidade da água de consumo dos poços da região. Foram encontrados valores de metais pesados 100 vezes acima dos níveis permitidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), entre eles chumbo, cobre e níquel, na água dos poços, a montante e a jusante do lançamento de efluentes da indústria, sendo que a concentração dos metais após o lançamento foram significativamente maiores.

Insumos agrícolas ou subprodutos usados para a correção do solo também podem ser fontes de contaminação por metais pesados, principalmente aqueles provenientes de minerais ou de fontes alternativas como lodos de tratamento biológico e demais resíduos industriais, utilizados muitas vezes para adubação de plantas empregadas na alimentação humana, como hortaliças e grãos. As rochas fosfatadas, geralmente exploradas para este fim, podem apresentar altos valores de metais pesados como cádmio, cromo e chumbo. As maiores concentrações nos fosfatos comercializados na região sul de Minas Gerais foram de  $145 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd e  $234 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb (CAMPOS, 2005).

Os lodos de estações de tratamento de água e esgoto vêm sendo bastante estudados também quanto à sua capacidade de contaminar o solo e cultivos agrícolas, quando utilizados como adubo. Nogueira et al. (2008) avaliaram a presença de Cd, Cr, Pb e Zn em solo tratado por 9 anos com lodo de esgoto em um câmpus Universitário em Jaboticabal - SP, onde foi cultivado milho. Foi verificado que a aplicação do lodo foi tão efetiva quanto à aplicação de fertilizantes minerais para produtividade do milho, mas também foi capaz de incrementar a quantidade de metais pesados em partes das plantas de milho, já as quantidades de metais nos grãos, quando detectados, estavam abaixo dos limites permitidos.

Rangel et al. (2006) também estudaram a contaminação por metais pesados com a aplicação de lodo de esgoto em cultivos de milho, no Campo Experimental da Embrapa, em Jaguariúna - SP. Por três anos o lodo foi aplicado na plantação, acarretando aumento de Mn e Zn em folhas e grãos de milho, no entanto os valores não atingiram o nível fitotóxico e os limites permitidos. Dessa forma, o aumento de metais nas folhas implica maior possibilidade de transferência de metais para a cadeia alimentar, caso essa parte da planta seja consumida.

Aterros de resíduos sólidos, quando mal planejados e operados, também são grandes fontes de contaminação de metais pesados, tanto no solo como na água subterrânea. Oliveira e Jucá (2004) estudaram o percolado de um aterro, na região metropolitana de Recife - PE, e verificaram grande potencial de contaminação dos recursos hídricos. Os perfis de concentração dos metais pesados, dentre eles chumbo, cobre e manganês, apresentaram frente de contaminação em direção ao fundo da célula do aterro.

Muitos tipos de pilhas e baterias possuem metais pesados e tóxicos em sua composição, sendo que nos aterros sanitários, eles são a principal fonte de mercúrio, cádmio e chumbo, os quais podem ser lixiviados e, portanto, causar contaminações ao solo e aos lençóis freáticos. Este se torna um problema de maior proporção ao passo que grande quantidade desses produtos são utilizados e descartados pela população, dificultando o controle (ESPINOSA e TENÓRIO, 2005).

Áreas de mineração e beneficiamento de metais também são grandes fontes de contaminação. Andrade et al. (2009) realizaram um estudo de fitoextração na área de uma antiga empresa de mineração e fundição de chumbo que funcionou por 50 anos no município de Adrianópolis - PR, deixando cerca de 177.000 toneladas de resíduos de beneficiamento de Pb a céu aberto, após seu encerramento. Foram analisados os solos de 4 pontos quanto a presença de Pb, Zn, Cd, Cr, Ni e Cu, sendo que todos apresentaram altas concentrações principalmente de chumbo. Ensaio em vaso de três espécies diferentes verificaram a fixação dos metais em suas raízes e folhas, sendo que a translocação de chumbo para a parte aérea das plantas foi baixa, demonstrando suas resistências em solos altamente contaminados. Melo et al. (2012) estudaram a mesma área quanto à contaminação da água e sedimentos, encontrando altos valores de chumbo no corpo hídrico ( $0,472 \text{ mg L}^{-1}$ ), em locais de recebimento da água pluvial que passava pela empresa.

### 3.4 A DISPONIBILIDADE DOS METAIS PESADOS

#### 3.4.1 Metais Pesados no Solo

A interação dos metais pesados com o solo e sua disponibilidade, segundo Mirsal (2008), depende de quatro fatores:

- Valor do pH e do potencial redox da água presente no solo.

- Atividade microbiológica.
- Concentração de todos os materiais complexantes no local.
- Temperatura.

Wowk e Melo (2005) analisaram a contaminação por chumbo em solo de várzea na vizinhança de uma fábrica de baterias, em Paulo Freitas - PR. Foram monitorados o pH, a quantidade de matéria orgânica e os óxidos (de ferro e alumínio), pelo fato da matéria orgânica formar ligações com os metais na superfície do solo, influenciando na sua solubilidade. Neste trabalho também foi analisada a contaminação do solo seguindo seu perfil, onde as maiores concentrações de chumbo foram encontradas na camada superficial. O enriquecimento de metais na superfície do solo é resultado da precipitação dos poluentes transportados pelo vento, da sua concentração em plantas de raízes pequenas e da complexação dos metais por compostos orgânicos (MIRSAL, 2008).

Os metais pesados podem ter importantes efeitos sobre os diferentes compartimentos do solo, dependendo da sua forma e condições físicas. Sua interação com o solo não ocorre isoladamente à fase líquida, pelo pH e outras propriedades que o solo pode apresentar, que controlam a solução, adsorção e a viabilidade de reações químicas (MIRSAL, 2008).

A interação dos metais pesados com o solo se dá pela interligação dos seguintes processos, de acordo com Mirsal (2008):

- Adsorção: dependente de parâmetros físico-químicos, principalmente do pH e da absorvância do metal. Argilominerais adsorvem menores quantidades de metais do que os óxidos e materiais orgânicos. Já a matéria orgânica dissolvida pode aumentar a solubilidade do metal e ativar superfícies reativas de minerais.
- Difusão no solo: os íons metálicos se difundem no solo em diferentes taxas de acordo com seus raios iônicos e com o pH. O aumento do pH, no entanto, pode formar complexos hidróxidos que aumentam o raio iônico, diminuindo então a taxa de difusão e mobilidade dos metais pesados.
- Complexação: os íons metálicos se agregam à matéria orgânica, particularmente os ácidos húmicos e fúlvicos.

Em condições ácidas o fenômeno de adsorção é mais significativo no controle da dispersão, sendo que espécies hidrolisadas de metais são mais adsorvidas que íons livres (WOWK e MELO, 2005). Os principais fatores que afetam o transporte dos metais pesados no solo são a intensidade de precipitação, evaporação, retenção de água e propriedades hidráulicas do solo, assim como as propriedades de condutividade e difusão (MIRSAL, 2008).

Os principais componentes da fração mineral dos solos tropicais são as argilas coloidais, as substâncias húmicas e os óxidos de ferro e alumínio. Estes colóides possuem superfície de troca, carregada eletricamente, principalmente por cargas negativas, capaz de atrair íons e moléculas polarizadas, sendo responsáveis pela Capacidade de Troca Catiônica dos solos (CTC) (EMBRAPA, 2010).

A CTC dos solos também tem grande influência na adsorção e retenção dos metais pesados, de forma que os cátions com capacidade de troca catiônica são substituídos pelos cátions dos contaminantes presentes no solo, diminuindo assim sua disponibilidade (YONG, 2000). A CTC pode ser expressa como “CTC total” quando considerar todos os cátions permutáveis do solo ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ ) (EMBRAPA, 2010).

Em solos tropicais há uma predominância das cargas negativas devido principalmente à presença e decomposição da matéria orgânica, a qual possui grande área de superfície específica (ASE). Porém, o mineral comumente mais presente nos solos é a caolinita (argilomineral 1:1) que contribui pouco para a CTC, assim como os óxidos de Al e Fe, muito presentes. Assim, nas regiões mais quentes, como a matéria orgânica decompõe rapidamente, a CTC diminui. O contrário ocorre em regiões mais frias, onde a matéria orgânica se mantém por mais tempo no solo aumentando sua CTC, além disso, nos solos temperados há predominância de minerais 2:1, que também conferem alta CTC (KOKOVICH e JUNIOR, 2008).

Os óxidos de Fe e Al possuem CTC de 2 a 5  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , enquanto a caolinita tem CTC de 5 a 10  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , bem abaixo das substâncias húmicas, com CTC de 150 a 500  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , dessa forma a presença de matéria orgânica no solo também exerce grande influência na adsorção de metais pesados (EMBRAPA, 2010).

O balanço de cargas no solo tem correlação direta com o delta pH ( $\Delta\text{pH}$ ) e influencia na adsorção dos metais pesados no solo. O  $\Delta\text{pH}$  é definido pela diferença entre o pH em cloreto de potássio e o pH em água ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ), de forma que quando negativo, ocorre a predominância de cargas negativas, que aumentam a adsorção dos cátions (PEDOLOGIA, 2014).

De acordo com a Embrapa (2010), o limite de concentração de chumbo na fitomassa de plantas é de 20  $\text{mg kg}^{-1}$  de massa seca, valor acima do qual pode ocorrer fitotoxicidade. Além disso, mesmo ocorrendo naturalmente em pequena quantidade no solo, sua absorção pelas plantas depende do chumbo estar solubilizado, o que ocorre de acordo com as características do solo.

De acordo com Manzoni e Minas (2002), a natureza do solo (presença de argila, matéria orgânica e alta capacidade de troca catiônica), somente é eficiente no sentido de limitar os processos que promovem a contaminação do solo e do lençol freático por metais pesados, mas é incapaz de eliminá-los ou anulá-los.

### 3.4.2 Metais Pesados na Água

Na água, os metais pesados podem estar presentes em diferentes formas ou espécies, dependendo das condições físicas e químicas do meio, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais (fração dissolvida), associados à matéria orgânica ou mineral insolúvel (fração particulada) (MELO et al., 2012).

O pH e a quantidade de carbono de um dado curso d'água influencia na toxicidade dos metais presentes, pelo fato de que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2002).

A mobilidade de metais pesados na água sofre influência dos argilominerais e matéria orgânica, presentes nos solos e sedimentos, assim como por quatro tipos de mudanças químicas (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009):

- Elevada concentração salina: cátions alcalinos e alcalinos terrosos competem com metais pelos sítios de complexação.
- Modificações nas condições redox: ocorrem em baixas concentrações de oxigênio pelo grande aporte de matéria orgânica, o que faz com que os óxidos de ferro e manganês sejam solubilizados, liberando assim metais pesados que possam estar incorporados ou adsorvidos.
- Diminuição do pH: o aumento da acidez da água causa dissolução dos carbonatos e hidróxidos, aumentando a dessorção de cátions metálicos complexados pela matéria orgânica.
- Aumento de agentes complexantes sintéticos e naturais: podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais até então adsorvidos em material particulado.

Nos corpos hídricos os metais pesados são encontrados em maior quantidade depositados nos sedimentos. O tamponamento da coluna d'água e a granulometria dos sedimentos influencia na adsorção dos metais pesados, assim como a distância das fontes de contaminação. Em sedimentos muito argilosos as frações trocáveis dos metais pesados na água se apresentam em menor quantidade, devido à sua afinidade com a fração coloidal (MELO et al., 2012).

## 3.5 CHUMBO

### *3.5.1 Características do metal e fontes de exposição*

O chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade, com condutibilidade térmica, ponto de fusão de 327°C e ponto de ebulição a 1.717°C, emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos (SANTOS, 2009).

Trata-se de um dos primeiros poluentes metálicos introduzidos pelo homem no meio ambiente. Um dos seus usos mais antigos começou em Roma, na construção de tubulações para o transporte de água, podendo ainda existir até hoje tubulações contendo chumbo, apesar de sua periculosidade (MIRSAL, 2008).

Suas características e a facilidade de combinar-se com outros elementos fazem do chumbo um dos metais de maior emprego na indústria moderna, quer puro, ou sob a forma de composto (SANTOS, 2009). Pode estar presente em diversos produtos como embalagens, trefilados de fios metálicos, munições, tintas e pigmentos. Os principais sais de chumbo são: o cloreto, branco; o iodeto, amarelo; o sulfeto, negro, que constitui a galena, seu principal minério; o carbonato, também chamado de branco de chumbo. A utilização de tintas contendo sais de chumbo é proibida na maioria dos países da Europa, nos Estados Unidos e outros (ANDRADE, 2001). Em 2008 o Brasil aprovou a Lei nº 11.762 que fixa o limite máximo de chumbo de 0,06 % (base seca ou conteúdo total não volátil) em tintas mobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares (CETESB, 2012).



A utilização do chumbo-tetraetila como agente antidetonante adicionado à gasolina teve início por volta de 1923. No Brasil, atualmente, é empregado o álcool anidro para esta finalidade (ANDRADE, 2001).

Quando presente na atmosfera o chumbo está na forma particulada e as partículas são eliminadas com relativa rapidez por deposição seca e úmida, porém partículas pequenas podem ser transportadas a longas distâncias. Estudos mostram declínio nos níveis de chumbo no ar após a proibição do uso de chumbo tetraetila como aditivo da gasolina em vários países, incluindo o Brasil (CESTESB, 2012). O Brasil foi o primeiro país do mundo a eliminar totalmente o chumbo tetraetila de sua matriz de combustíveis desde 1989 (TEIXEIRA, FELTES e SANTANA, 2007).

As atividades que em grande parte contribuem para contaminação por chumbo no solo e águas subterrâneas são a mineração, fundição de chumbo e a produção de baterias (YONG, 2000). Estima-se que 8 kg de partículas com chumbo são emitidos a cada 1000 baterias produzidas em uma fábrica sem controle de emissão (RIEUWERTS, FARAGO e BENCKO, 1998).

Atualmente as principais fontes de chumbo para o ambiente são por aerossóis e pó em imediações de estradas; cinzas de processos de fundição; chumbo utilizado em tubulações e encanamentos; fabricação, reciclagem e venda de baterias; fumaça de cigarro; e tintas antigas (BAIRD, 2002).

Um dos principais casos de contaminação por chumbo no Brasil ocorreu em Santo Amaro da Purificação - BA. A Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC) funcionou no município entre 1960 e 1993, produzindo lingotes de chumbo, sendo incorporada à Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. em 1989. Segundo Manzoni e Minas (2002) a presença da empresa resultou em forte contaminação por meio de material particulado expelido pela chaminé, efluentes líquidos despejados diretamente no rio Subaé, pelos transbordamentos da bacia de rejeito e águas de drenagem da área de estocagem dos resíduos. Desde o início do funcionamento da empresa houve várias reclamações relacionadas à morte de gado bovino e equino, evidenciando a contaminação da área.

De acordo com Anjos (2003) a Plumbum produziu e depositou indiscriminadamente 490.000 t de escória (resíduo da fundição que contém, sobretudo, chumbo e cádmio), que segundo Manzoni e Minas (2002) foi a céu aberto, sem nenhum tratamento, motivando a população e a Prefeitura a utilizá-la nos jardins e pátios das escolas e na pavimentação de ruas. Após 1975, estudos toxicológicos realizados pela Universidade Federal da Bahia constataram que a população de Santo Amaro estava contaminada com concentrações de

chumbo e cádmio no sangue, acima dos índices permitidos pela OMS. Muitas pessoas que passaram pela empresa sofreram com doenças relacionadas com a contaminação, ou até mesmo chegaram ao óbito, mas as causas não foram relacionadas. Além disso, os trabalhadores da fundição eram renegados de trabalhar em outras empresas e a cidade ficou vista internacionalmente como uma das mais poluídas do mundo (MANZONI e MINAS, 2002).

### 3.5.2 Níveis de exposição humana

As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são oral e inalatória. Os compostos orgânicos de chumbo, como chumbo tetraetila e tetrametila, se comportam como gases no trato respiratório e são mais absorvidos que as partículas de chumbo inorgânico, sendo absorvidos também através da pele (CETESB, 2012).

Além da contaminação por lançamento de efluentes e disposição incorreta de resíduos contendo os metais pesados, também ocorre a exposição ocupacional, sofrida pelos trabalhadores deste ramo industrial. Os vários processos envolvidos na fusão e refinação do chumbo, principalmente na produção de baterias, resultam na produção de fumos do metal e deposição de pó de óxido de chumbo no ambiente de trabalho, ocorrendo exposição inevitável (ANDRADE, 2001). Rieuwerts, Farago e Bencko (1998) verificaram que a contaminação por chumbo pode chegar até as residências dos operários pela acumulação em suas roupas, contaminando também suas famílias.

Um dos primeiros estudos sobre envenenamento por chumbo de crianças da Nigéria foi realizado por Nriagu et al. (1996) que verificaram uma média de  $10,6 \mu\text{g dL}^{-1}$  em crianças de 1 a 6 anos, sendo que 2 % das crianças apresentaram valores acima de  $30 \mu\text{g dL}^{-1}$  de chumbo no sangue. A contaminação foi associada com aos aditivos dos combustíveis que continham grandes quantidades de chumbo, além de outras possíveis fontes de contaminação. Flegal e Smith (1992) estimaram que a concentração natural de chumbo no sangue humano "pré-industrial" é de  $0,016 \mu\text{g dL}^{-1}$ .

Segundo Shannon (1998) o envenenamento por chumbo em crianças geralmente ocorre dos 2 aos 3 anos de idade por sua fácil ingestão de tintas ou poeiras a base de chumbo. No entanto, foi verificado o envenenamento de uma criança de 4 meses de idade, com concentração de  $46 \mu\text{g dL}^{-1}$  de chumbo no sangue. O envenenamento foi resultado do uso

doméstico de uma caldeira soldada com chumbo, que foi trazida do Irã pela família. Estes casos já mobilizavam a sociedade acadêmica para a necessidade da retirada do chumbo do meio ambiente.

Desde que os aditivos contendo chumbo foram banidos nos Estados Unidos, sua concentração média no sangue das crianças americanas caiu de  $15 \mu\text{g dL}^{-1}$  em 1978 para  $2 \mu\text{g dL}^{-1}$  em 1999. No entanto, não há limites de valores seguros para a concentração de chumbo no sangue de crianças, sendo que há grande correlação de déficits do coeficiente de inteligência (QI) em crianças mesmo com baixas concentrações do metal. Além disso, as terapias de quelação<sup>2</sup> não apresentam benefícios nesses casos. Assim, crianças não devem viver em casas que as exponham a altas concentrações de chumbo, e, aquelas que já estão expostas, devem ser afastadas da fonte de contaminação (ROGAN e WARE, 2003).

Funayama (2009) também assegura que não há nível estável seguro de exposição ao chumbo, de forma que este passa de forma lenta dos ossos para o sangue, afetando a cognição de crianças com concentrações ainda inferiores a  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  no sangue, tendo como alvo principal o cérebro imaturo.

No Brasil, as empresas do ramo, no qual seus funcionários são expostos ao chumbo inorgânico, devem, de acordo com o Ministério do Trabalho, por meio da Portaria nº 24 de 1994, prover e custear exames de sangue e urina nos trabalhadores, com periodicidade mínima de seis meses. A Portaria prevê como Valor de Referência (VR) para os exames a concentração de  $40 \mu\text{g dL}^{-1}$  de chumbo no sangue ou urina, sendo este um valor possível de ser encontrado em populações não-expostas ocupacionalmente. A Portaria nº 24 também prevê o Índice Biológico Máximo Permitido (IBMP) de  $60 \mu\text{g dL}^{-1}$  no sangue, sendo um valor acima do qual ocorre exposição excessiva (BRASIL, 1994).

Minozzo et al. (2008) após levantarem a concentração de chumbo no sangue de 53 trabalhadores, de 11 empresas recicladoras de Porto Alegre, verificaram que: 35,8 % dos trabalhadores apresentaram níveis entre  $40$  e  $60 \mu\text{g dL}^{-1}$  e 43,4 % acima de  $60 \mu\text{g dL}^{-1}$ . Enquanto que outras 53 pessoas avaliadas, que não sofreram exposição, apresentaram concentração média de  $2,44 \pm 1,15 \mu\text{g dL}^{-1}$  de chumbo no sangue.

O índice de chumbo sanguíneo se apresenta como melhor parâmetro de exposição disponível, no entanto, reflete apenas a exposição recente, podendo variar com o tempo. Além disso, sabe-se que mais de 90% do conteúdo de chumbo em adultos é armazenado nos ossos

---

<sup>2</sup> A terapia por quelação tem como objetivo reduzir depósitos biológicos de cálcio ou remover metais pesados do organismo. Consiste em um protocolo de administração de agentes quelantes, que são produtos capazes de se agregarem a minerais tóxicos e excretá-los do organismo através das fezes e urina (PORTAL DA EDUCAÇÃO, 2013).

por décadas, sendo liberado posteriormente no sangue. Durante a gestação também ocorre fato similar, sendo que o chumbo existente nos ossos da mãe é mobilizado e pode agir como uma fonte endógena de exposição ao feto em desenvolvimento (MANTON et al., 2003; MINOZZO et al., 2008).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução nº 42 de 2013, limita a concentração de chumbo entre 0,05 e 2 mg kg<sup>-1</sup> nos alimentos (ANVISA, 2013). A Organização Mundial de Saúde estipulou um índice de ingestão tolerável semanal provisória (PTWI) para o chumbo de 25 µg kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo, no entanto, afirma que essa ingestão já pode ser associada com decréscimos de no mínimo 3 pontos de QI em crianças e aumento da pressão arterial em adultos, não podendo assim ser um parâmetro seguro (WHO, 2010).

### *3.5.3 As consequências da intoxicação por chumbo*

Quando ingerido, o chumbo causa danos severos no sistema nervoso, urinário e reprodutivo, podendo levar a abortos, redução da fertilidade masculina por queda na produção de esperma e anemia, por obstrução da síntese de hemoglobina (MIRSAL, 2008).

Os efeitos do chumbo no organismo humano incluem retardo no desenvolvimento físico e mental, problemas de rins e elevação de pressão, acúmulo no esqueleto, interferência no metabolismo do cálcio e vitamina D, toxicidade para o sistema nervoso central e periférico (HELLER, 2006). Os fetos e as crianças menores de sete anos sofrem maior risco à exposição ao chumbo, sendo que mulheres que trabalharam no passado com chumbo apresentaram maiores índices de aborto e parto de crianças mortas (BAIRD, 2002). Têm sido verificadas propriedades carcinogênicas em cobaias expostas ao chumbo, sendo que a intoxicação aguda por sua ingestão denomina-se saturnismo (LIBÂNIO, 2010).

A maior parte do chumbo que percorre o organismo humano está presente no sangue, porém essa quantidade se eleva até chegar a um máximo, sendo que o excesso penetra nos tecidos macios, por exemplo, no cérebro. Após isso, o chumbo deposita-se nos ossos, substituindo o cálcio. A absorção do chumbo aumenta em pessoas deficientes de cálcio e é mais elevada em crianças do que em adultos. A dissolução dos ossos, que pode ocorrer em enfermos ou idosos, resulta na remobilização do chumbo para o sangue, causando efeitos

tóxicos. Em níveis elevados o chumbo inorgânico ( $Pb^{2+}$ ) é um veneno metabólico geral (BAIRD, 2002).

Quando a exposição do chumbo se dá por um período grande de tempo pode ocorrer uma intoxicação crônica, apresentando fraqueza, dores abdominais, anemia, náuseas, perda de peso, fadiga, dores de cabeça e perda de funções cognitivas. Esses sintomas habitualmente progridem até o surgimento da encefalopatia, com distúrbios de comportamento, alterações da marcha e do equilíbrio, agitação psicomotora, alterações de consciência, estupor, convulsões e coma. O chumbo pode ser eliminado do organismo com o ácido dimercaptosuceínico (DMSA) e penicilamina, via oral, que se ligam ao chumbo facilitando sua excreção pela urina, com sérios efeitos colaterais. Os níveis de chumbo no sangue podem subir após um primeiro tratamento, como resultado da desmobilização do metal depositado nos tecidos orgânicos (ABC.MED.BR, 2013).

### 3.6 A PRODUÇÃO DE CHUMBO E DE BATERIAS AUTOMOTIVAS TIPO CHUMBO-ÁCIDO

O chumbo utilizado nas mais diversas linhas industriais pode ser o chumbo primário ou o chumbo secundário. A obtenção de chumbo primário provém de sua extração de minerais como: galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoíta e a wulfenita, a partir de diversas técnicas de mineração, de acordo com a composição. A galena, sulfeto de chumbo, que normalmente contém 86,6% de chumbo e 13,4% de enxofre, está sempre associada a outros metais, como a prata, cobre, arsênio, antimônio, ouro e zinco (SANTOS, 2009).

O minério de chumbo é tratado por ustulação (queima do sulfeto em fornos especiais com passagem de corrente de ar quente), para separação do dióxido de enxofre que se volatiliza, restando o dióxido de chumbo. Por fusão, o óxido de chumbo é reduzido em alto forno, ao qual se adiciona o coque (carvão mineral) como fundente e o óxido de ferro. O produto obtido, chamado chumbo bruto é separado dos demais elementos (escória) por diferença de densidade. Em seguida, é submetido à refinação, para remoção das impurezas metálicas, podendo apresentar ao final deste processo teor de pureza de 99,999% (SANTOS, 2009).

De acordo com Andrade (2001), Matos e Ferreira (2007) o Brasil não possui reservas significativas de minério de chumbo. As antigas minas localizadas na Bahia, Minas Gerais e Paraná foram abandonadas. A produção nacional de chumbo primário obtido do processamento de concentrados foi paralisada em 1995, com o encerramento das atividades da Plumbum em Santo Amaro - BA, na época a única empresa produtora no Brasil.

O consumo interno das ligas de chumbo é feito principalmente pela recuperação de chumbo de baterias automotivas e por importação (SANTOS, 2009; FERNANDES et al., 2011).

Os consumidores de chumbo no Brasil são: os acumuladores (baterias), 80%, que representam cerca de 88 mil toneladas de metal; os óxidos (indústrias de cerâmica e de tintas), 12%; e eletroeletrônico (ligas, soldas e diversos), 8%. O desenvolvimento do país e o aumento das indústrias automobilísticas e de eletroeletrônicos estão aumentando o consumo do metal, que conseqüentemente abre grande espaço para o mercado do chumbo secundário produzido por meio das recicladoras de sucata (FERNANDES et al., 2011).

Outro fator que impulsionou a reciclagem do chumbo foi a conscientização ambiental inserida no mercado com a instauração da logística reversa, regulamentação da fabricação e descarte de pilhas e baterias na Resolução CONAMA nº 257 em 1999 (ESPINOSA e TENÓRIO, 2005; SANTOS, 2009; FERNANDES et al., 2011).

Atualmente, a Resolução que está em vigor com relação a concentração de metais pesados em pilhas e baterias trata-se da CONAMA nº 401 de 2008. De acordo com esta legislação, não é permitida a disposição final de baterias chumbo-ácido em qualquer tipo de aterro sanitário, bem como a sua incineração. Além disso, o repasse das baterias poderá ser efetuado de forma direta aos recicladores, desde que licenciados para este fim (BRASIL, 2008).

Durante o processo de reciclagem de baterias automotivas, também ocorre a geração da escória que, se descartada aleatoriamente no meio ambiente, provoca a precipitação, a adsorção e o transporte dos vários elementos de sua composição, principalmente o chumbo. Assim, como cada ambiente possui uma capacidade adsorptiva própria, ao ser ultrapassada, o metal fica potencialmente disponível para ser absorvido pelas cadeias alimentares (FERNANDES et al., 2011).

Kreusch (2005) encontrou as seguintes concentrações médias dos principais compostos da escória de reciclagem de sucatas: Fe (42,13%), O (37,4%), S (8,17%), Si (5,05%), Pb (2,77%). Assim, a otimização do processo de fundição do chumbo na reciclagem assegura tanto uma menor perda do produto beneficiado, quanto um menor custo na

destinação da escória em aterros industriais, que por conter alto teor de chumbo classifica-se como resíduo perigoso.

Para reduzir o sulfato de chumbo, presente nas sucatas de baterias, pode-se utilizar o calcário e o antracite, liberando óxido de chumbo, que depois se reduzem a chumbo e dióxido de enxofre, também poluente (OYEDELE et al., 1995). Usualmente realiza-se o processo pirometalúrgico, baseado na aplicação de elevadas temperaturas para promover reações de oxirredução que transformam o metal da sua forma de óxidos, sulfeto ou sulfato em sua forma metálica (SANTOS, 2009).

O processo básico de recuperação de baterias pode ser observado na Figura 2.

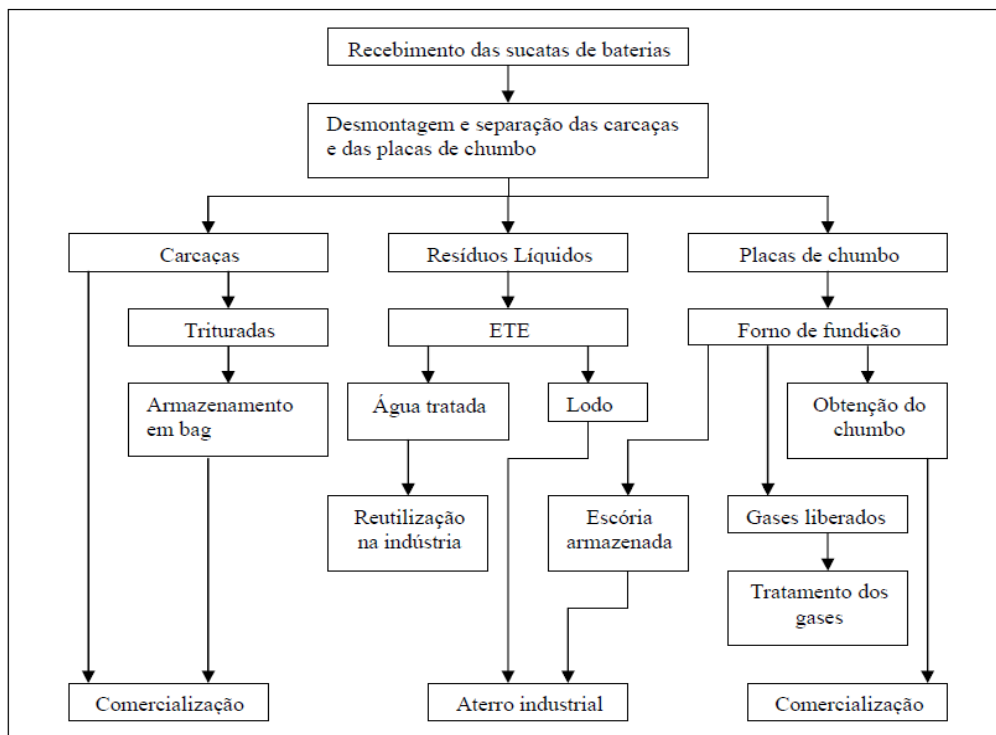


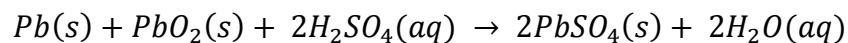
Figura 2 - Fluxograma do processo de reciclagem de baterias de chumbo.  
Fonte: Matos e Ferreira (2007).

O emprego de chumbo, óxidos e suas ligas na fabricação de acumuladores elétricos deve-se à sua alta capacidade de armazenar energia em relação ao seu peso e volume além de apresentar menor custo (ANDRADE, 2001). As baterias automotivas são do tipo chumbo-ácido, composta por vários tipos de materiais, entre eles: componentes metálicos, solução ácida, polímeros e, em maior proporção, o chumbo (FERNANDES et al., 2011).

Nas indústrias de baterias automotivas geralmente procede-se com a fundição dos lingotes de chumbo, para a obtenção das placas de chumbo de acordo com as especificações do produto. As placas, pinos e conectores passam por um processo de montagem, sendo

posteriormente soldadas e resfriadas com água. Então, após estarem unidas, estas são organizadas no interior das caixas de acordo com sua polaridade, que em seguida são tampadas e lacradas. O último processo é o enchimento das caixas com uma solução de ácido sulfúrico e água, e então o carregamento elétrico por cerca de 48 horas, para então, após resfriarem, serem embaladas e armazenadas (MATTOS et al., 2003).

Nas baterias automotivas existem dois eletrodos que são constituídos de chumbo elementar e óxido de chumbo  $PbO_2$ . Quando a bateria funciona para fornecer energia, o chumbo elementar é convertido para  $Pb^{2+}$ , na forma do sulfato de chumbo insolúvel  $PbSO_4$ , liberando dois elétrons. O eletrodo de óxido de chumbo adquire os dois elétrons, convertendo-se de  $Pb^{4+}$  para  $Pb^{2+}$ , também na forma de sulfato. Após o funcionamento do motor essa reação se reverte, ocorrendo a regeneração dos reagentes BAIRD, (2002). A equação líquida da produção de energia nas baterias corresponde a:



### 3.7 VALORES DE REFERÊNCIA DO CHUMBO NO MEIO AMBIENTE

Os valores de referência de chumbo estão apresentados na Tabela 2, consistindo em valores máximos permitidos para que não ocorra a contaminação, afetando assim a população exposta. De acordo com a Resolução CONAMA n° 420/2009, os valores de referência de chumbo presentes no solo para a prevenção de contaminação é de  $72 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso seco, ou seja, acima desse valor já existem riscos para a população; já o valor máximo para o uso agrícola do solo é de  $180 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso seco; em solos residenciais o valor de referência é de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso seco; em solos industriais de  $900 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso seco; e, em águas subterrâneas de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ .

A concentração máxima de chumbo presente na água estabelecida nos padrões de potabilidade nacional é igual à estabelecida pela Organização Mundial de Saúde (OMS). É prevista pela Portaria 518 de 2004, que foi revogada pela Portaria 2.914 de 2011, uma concentração máxima de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  de chumbo na água (LIBÂNIO, 2010).

A Resolução CONAMA n° 436 de 2011 estabelece limites máximos de poluentes emitidos para atmosfera por fontes fixas instaladas. No Anexo VIII são estabelecidos os limites de emissão atmosférica para a fundição de chumbo secundário. Os processos de



recuperação de sucatas e a produção de óxidos de chumbo podem emitir até  $5 \text{ mg m}^{-3}$ ; no processo de refino e de banho de chumbo o limite é de  $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ ; na moldagem do chumbo fundido ou estampagem de placas de chumbo, para formar as grades de baterias pode-se emitir até  $0,4 \text{ mg m}^{-3}$ ; já nos demais processos como linha de produção de baterias, enchimento de placas, soldagem, etc. o limite é de  $1 \text{ mg m}^{-3}$  (BRASIL, 2011).

Tabela 2 - Valores de referência de chumbo no solo, água e efluente.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Ar	$0,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$	Valor orientador - MGA	OMS, 2000
	$1,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$	Valor de Referência <sup>1</sup>	CETESB, 1999
Solo	$72 \text{ mg kg}^{-1*}$	Valor de Prevenção	CONAMA 420/2009
	$180 \text{ mg kg}^{-1*}$	VI cenário agrícola-APMax	
	$300 \text{ mg kg}^{-1*}$	VI cenário residencial	
	$900 \text{ mg kg}^{-1*}$	VI cenário industrial	
Água potável	$0,01 \text{ mg L}^{-1}$	Padrão de potabilidade	Portaria 2.914/2011
	$10 \text{ } \mu\text{g/L}$	VMP (consumo humano)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	$100 \text{ } \mu\text{g/L}$	VMP (dessedentação de animais)	
	$5000 \text{ } \mu\text{g/L}$	VMP (irrigação)	
	$50 \text{ } \mu\text{g/L}$	VMP (recreação)	
Águas doces	$0,01 \text{ mg L}^{-1}$	VM (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
	$0,033 \text{ mg L}^{-1}$	VM (classe 3)	
Águas salinas	$0,01 \text{ mg L}^{-1}$	VM (classe 1)	CONAMA 357/2005
	$0,21 \text{ mg L}^{-1}$	VM (classe 2)	
Efluente <sup>2</sup>	$0,5 \text{ mg L}^{-1}$	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

MGA= média geométrica anual; \* = peso seco; VI = Valor de Investigação; APMax = Área de Proteção Máxima; VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo; <sup>1</sup> = média trimestral para Partículas Totais em Suspensão (média trimestral); <sup>2</sup> = chumbo total.

Fonte: CETESB (2012).

### 3.8 METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

Os trabalhos mais recentes (Tabela 3) estão utilizando métodos padronizados de digestão das amostras para análise de metais pesados, por ser um importante indicador de confiabilidade dos valores encontrados, já que estes elementos possuem baixo nível de detecção e necessitam de ácidos fortes para estar disponíveis na amostra digerida. Porém estudos mais antigos diferem bastante na metodologia de digestão, principalmente quanto à forma e temperatura de aquecimento, sendo que muitas vezes as informações, quanto a isso, não são disponibilizadas, o que pode representar, talvez, uma menor importância na época.

Tabela 3 - Metodologias de análise de metais com diferentes tecnologias empregadas.

Referência	Elementos analisados	Tipo de análise	Amostra	Aquecimento	Temperatura	Tempo total	Reagentes	Técnica analítica
Rieuwerts et al. (1998)	Pb, Zn, Cd, Cu	Metais totais	Solo e poeira doméstica	SI	SI	SI	HNO <sub>3</sub> + HCl	ICP-OES
	As, Sb			Bloco digestor	450 °C	6h	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
Onianwa et al. (2000)	Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd	Metais totais	Solo	Banho aquecido	SI	2h	2M HNO <sub>3</sub>	FAAS
		Metais totais	<i>Chromolina adorata</i>	SI	SI	SI	2M HNO <sub>3</sub> quente	
Campos et al. (2005)	Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn	Metais totais	Fosfato de rochas	Bloco digestor <sup>d</sup>	95 °C	4h 15 min	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e HCl	FAAS
				Micro-ondas <sup>a</sup>	175 °C	10 min	HNO <sub>3</sub>	
				Bloco digestor	Fervura	10 min	HCl	
Baycu et al. (2006)	Cd, Pb, Zn e Ni	Metais totais	Folhas de decíduas	Banho aquecido	70 °C	SI	HNO <sub>3</sub>	FAAS
				Bloco digestor	300 °C	4 dias	HNO <sub>3</sub>	
Zambetta (2006)	Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Sn	Metais trocáveis	Sedimento	-	Ambiente	12h	HCl	ICP-OES
		Metais na matéria orgânica		Banho aquecido	60 °C	12h	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
		Metais totais		Bloco digestor	160 °C	24h	HNO <sub>3</sub> + HCl (3:1)	
Nogueira et al. (2008)	Cd, Cr, Pb e Zn	Metais totais	Milho	Bloco digestor <sup>d</sup>	SI	SI	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e HCl	FAAS
		Metais totais	Solo					
Bermudez et al. (2010)	Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Metais extraíveis	Solo	-	Ambiente	24 h	0,5 M HCl	FAAS
	As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn	Metais totais		-	-	-	-	
Soares (2012)	As, Cd e Pb	Metais totais	Sedimento	Micro-ondas <sup>a</sup>	175 °C	10 min	HNO <sub>3</sub>	GF-AAS
	As, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb	Metais totais	Água	Micro-ondas <sup>b</sup>	170 °C	20 min	HNO <sub>3</sub>	
Melo (2012)	Pb e Zn	Metais pseudo-trocáveis	Sedimento	Micro-ondas <sup>a</sup>	175 °C	10 min	HNO <sub>3</sub> + HCl (3:1)	ICP-OES
	Pb e Zn	Metais trocáveis	Sedimento	-	Ambiente	2h	BaCl <sub>2</sub>	
	Pb e Zn	Fração total	Água	Micro-ondas <sup>b</sup>	170 °C	20 min	HNO <sub>3</sub>	
	Pb e Zn	Fração solúvel	Água	-	Ambiente <sup>c</sup>	-	HNO <sub>3</sub>	
Silva (2013)	As, Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn	Metais totais	Solo	Micro-ondas <sup>a</sup>	175 °C	10 min	HNO <sub>3</sub> + HCl (3:1)	GF-AAS

<sup>a</sup> Método SW846-3051A USEPA (2007a); <sup>b</sup> Método SW846-3050B USEPA (2007b); <sup>c</sup> APHA 3030B (1995); <sup>d</sup> Método SW846-3050B USEPA (1996); SI = sem informação.

No Brasil, a Res. CONAMA n° 420/2009 estabelece que seja utilizado o método de digestão da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) SW 846-3050 ou o SW 846-3051, porém estes métodos diferem quanto à forma de digestão e nos ácidos utilizados. No primeiro, utiliza-se bloco digestor aberto - podendo ocorrer a volatilização de certos

elementos e tendo riscos de contaminação e variação da temperatura, como cita Soares (2012) - juntamente com os ácidos  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HCl}$ ; já no segundo utiliza-se forno micro-ondas e os ácidos  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  3:1.

Esta permissividade da resolução e a falta de padronização das metodologias acaba dificultando a comparação dos valores encontrados nas análises, como bem citou Pérez, Santos e Costa (2013), demonstrando os diferentes valores de metais encontrados em amostras de solo, entre eles o chumbo, empregando diferentes combinações de ácidos das metodologias geralmente utilizadas.

Após a etapa de preparação das amostras, a determinação de metais é realizada por técnicas instrumentais como a espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite (GF-AAS), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e análise por ativação de nêutrons (NAA). Essas técnicas podem alcançar limites de detecção da ordem de partes por bilhão, sendo indicadas para as análises ambientais, pois os limites máximos permitidos de contaminantes nos recursos naturais, geralmente, são muito baixos.

Segundo Risini et al. (2006) em condições usuais de operação e pelo desempenho em análises de rotina, as principais técnicas apresentam a seguinte ordem de poder de detecção: FAAS < ICP-OES < GFAAS < ICP-MS.

### *3.8.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)*

A ICP-OES trata-se de uma técnica multielementar, capaz de determinar mais de 70 elementos simultaneamente, em poucos minutos, dependendo do equipamento utilizado. A técnica se baseia na excitação dos elementos presentes na amostra através de um plasma de argônio. O plasma se constitui pela ionização parcial do argônio, atingindo temperatura que variam entre 5000 e 8000 K, mantido pela energia fornecida por uma fonte de radiofrequência de 27 ou 40 MHz. A energia dos elétrons do plasma é usada para excitar os elementos presentes na amostra, que ao voltarem para seu estado fundamental emitem radiação em seu comprimento de onda específico, identificado em um sistema de detecção (RISINI et al., 2006).

A técnica ICP-OES pode ser empregada com configuração radial ou axial, com implicações na sensibilidade e na seletividade, assim, dependendo do arranjo instrumental os limites de detecção podem ser na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , porém determinações nas faixas de  $\text{mg L}^{-1}$  são mais frequentes (RISINI et al., 2006).

De acordo com a USEPA (2007c) o limite de detecção instrumental estimado para o chumbo com a técnica de ICP-OES é de  $42 \mu\text{g L}^{-1}$ , no entanto, este valor pode variar de acordo com as amostras, instrumentação e condições de operação. Já o limite de detecção do método proposto pela USEPA (2007c), para o chumbo, é de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  para amostra aquosa e de  $2 \text{mg kg}^{-1}$  para sólida. Segundo Petry (2005) o limite de detecção da técnica ICP-OES é diminuído empregando-se a vista axial do plasma e nebulizadores ultrassônicos.

A versatilidade da técnica de ICP OES deve-se não somente ao grande número de elementos que podem ser determinados de forma rápida. Deve-se também à variedade de tipos de amostras de diferentes áreas que podem ser analisadas: geologia, meio ambiente, siderurgia, medicina, biologia, agricultura, alimentos, entre outros (PETRY, 2005).

Petry (2005) analisou os limites de detecção de diversos metais utilizando ICP-OES com diferentes nebulizadores e câmaras de nebulização, encontrando valores para o chumbo variando de  $0,22$  a  $37 \mu\text{g L}^{-1}$ . O nebulizador Cross Flow apresentou limite de detecção para vista axial e radial de  $3,9 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $14 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A indústria estudada situa-se na área urbana do Município de Londrina, no Norte do Estado do Paraná, como observado na Figura 3.

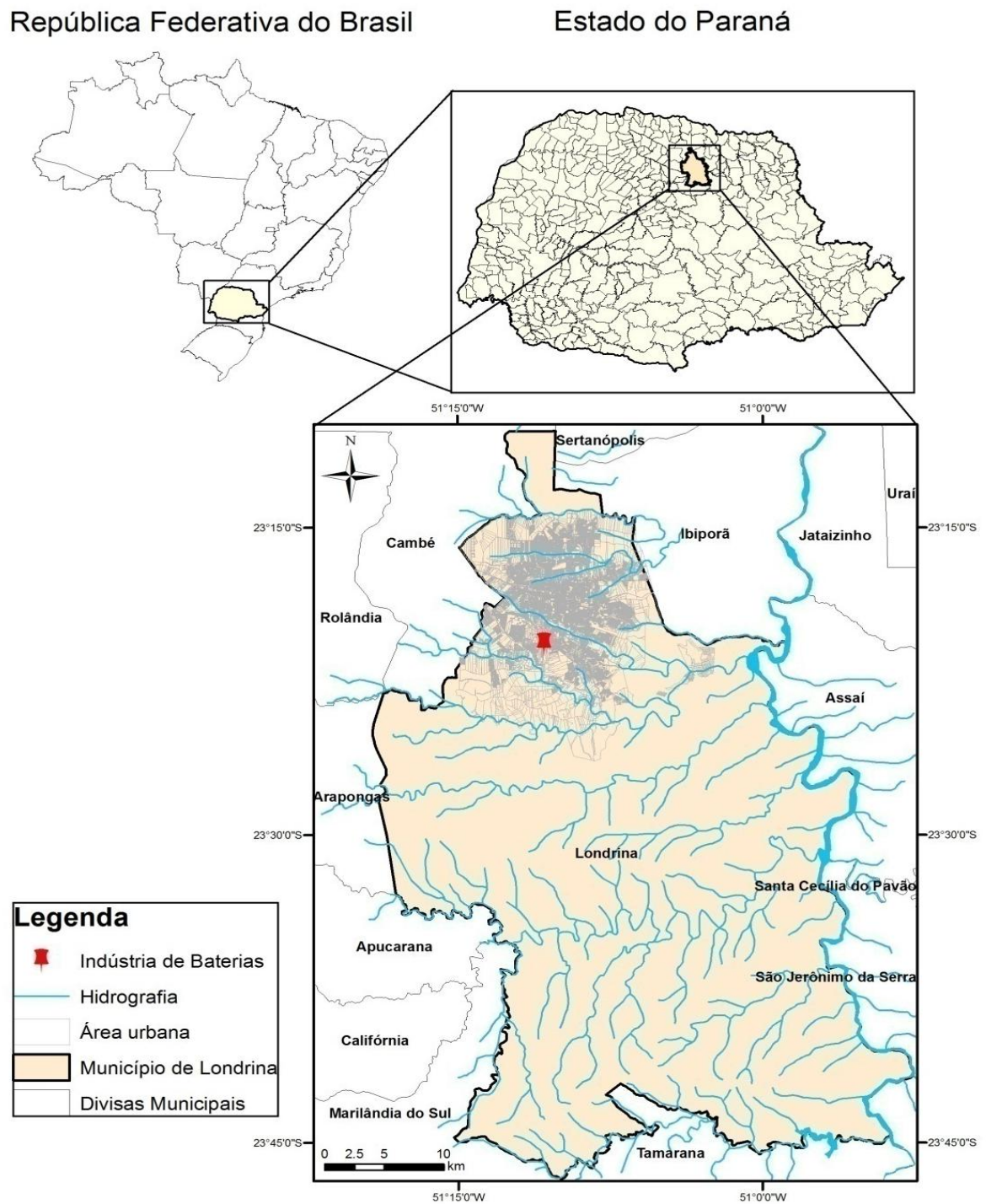


Figura 3 - Localização do Município de Londrina e da indústria de baterias.  
Fonte: Autoria própria

## 4.1 MUNICÍPIO DE LONDRINA

### 4.1.1 Aspectos socioeconômicos

Londrina é uma cidade de médio porte com cerca de 506.701 habitantes e área de 1.653,075 km<sup>2</sup>, tendo densidade demográfica de 306,52 hab/km<sup>2</sup> (IBGE, 2010). O Município é constituído pelo Distrito Sede, Área Indígena do Apucarantina e pelos Distritos do Espírito Santo, Guaravera, Irerê, Lerroville, Maravilha, Paiquerê, São Luiz e Warta (Figura 4).

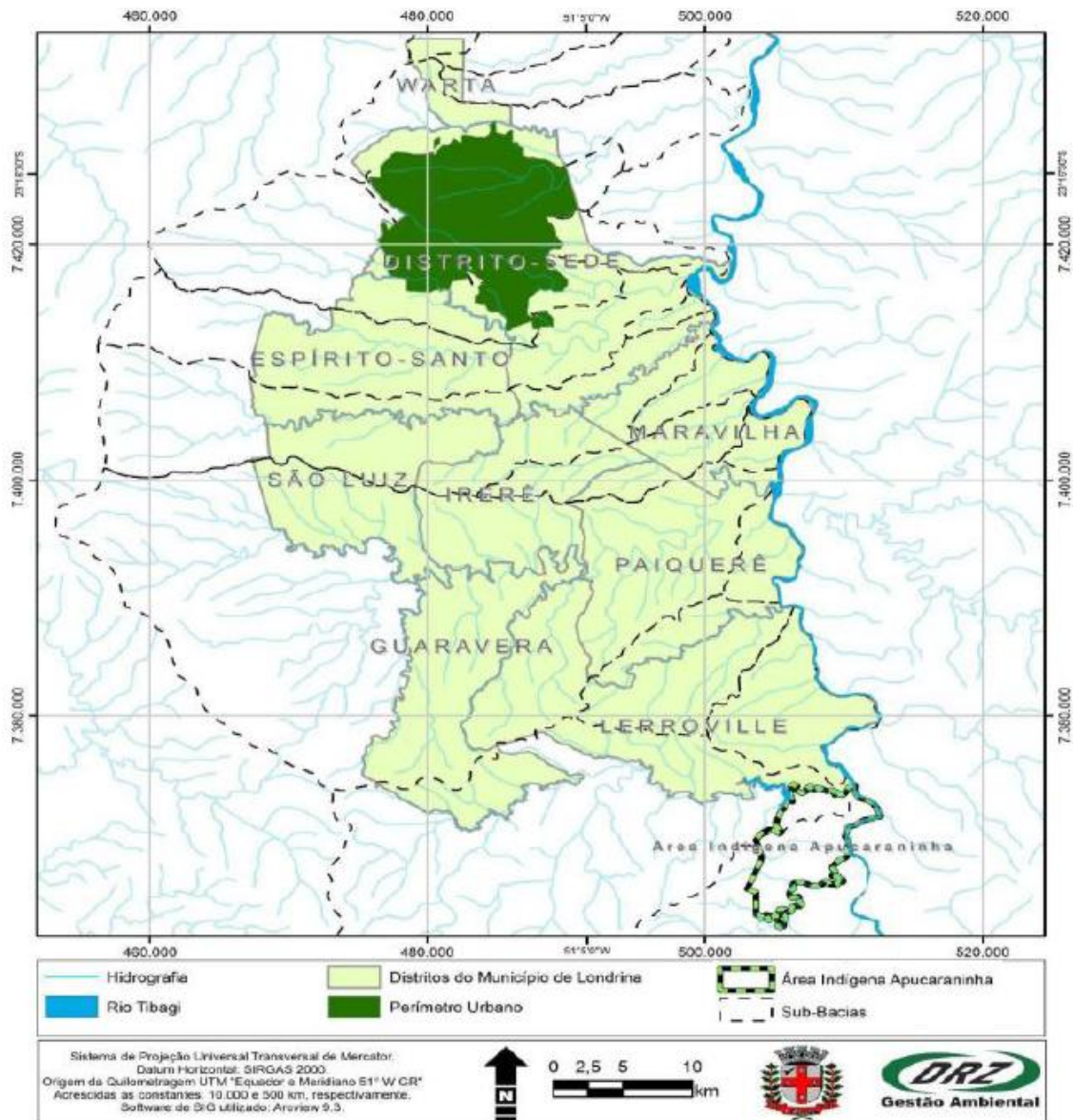


Figura 4 - Divisão administrativa do Município de Londrina.  
Fonte: Plano Municipal de Saneamento Básico de Londrina (PMSB, 2009).

Em 1970 as áreas urbanas do município possuíam 39,9% da população, com estimativa pouco superior à do Paraná, então de 36,1%. Em 2000 Londrina apresentava um grau de urbanização de 96,94%, assim como as cidades vizinhas. Teve início um grande extravasamento da ocupação em direção ao território dos municípios vizinhos, que incorporou, numa mancha única, Cambé e Ibiporã (PMSB, 2009).

A estrutura fundiária de Londrina e região é caracterizada pelo predomínio de pequenos e médios estabelecimentos, onde quase toda a área agricultável é explorada, concentrando-se nesta região uma agricultura modernizada de grãos (milho, soja e trigo), café e lavouras permanentes bastantes especializadas e com grande utilização de mão de obra. Há o predomínio do agronegócio, além da produção pecuária, de aves e derivados, sendo que sua produção total, além do abastecimento interno, destina-se ao comércio em âmbito nacional e internacional (PMSB, 2009).

O setor que apresenta maior força e participação no Produto Interno Bruto - PIB do Município é o setor de serviços, como observado na Tabela 4, sendo representado por um comércio tradicional, diversificado e referência para as cidades vizinhas.

Tabela 4 - Setores participantes do PIB de Londrina de 2011.

<b>Produto Interno Bruto dos Municípios – 2011</b>	
Composição do PIB	Valor (em R\$1000)
Valor adicionado bruto da agropecuária	133.917
Valor adicionado bruto da indústria	1.620.790
Valor adicionado bruto dos serviços	7.082.278

Fonte: IBGE (2011).

De acordo com o Plano de Saneamento do Município (PMSB, 2009) os setores mais representativos da mesorregião de Londrina são os tradicionais: agroindustrial, vestuário, mobiliário, açúcar e álcool. Porém, os segmentos de agroquímicos, embalagens plásticas, equipamentos industriais e comerciais vêm adquirindo importância significativa.

#### *4.1.2 Aspectos Ambientais*

As bacias hidrográficas que estão inseridas dentro da divisa municipal de Londrina são apresentadas na Figura 5, com base em dados fornecidos pelo Instituto de Pesquisa e

Planejamento de Londrina - IPPUL. É possível verificar que todas as bacias que cortam o município possuem sua foz no Rio Tibagi, a leste. Isso se deve pela geomorfologia do município, visualizada na Figura 6, onde o nível do terreno decresce de oeste para leste, com altitudes que variam entre 350 a 860 m acima do nível do mar. Nota-se também na Figura 5 que a Indústria de baterias estudada situa-se na bacia do Ribeirão três bocas.

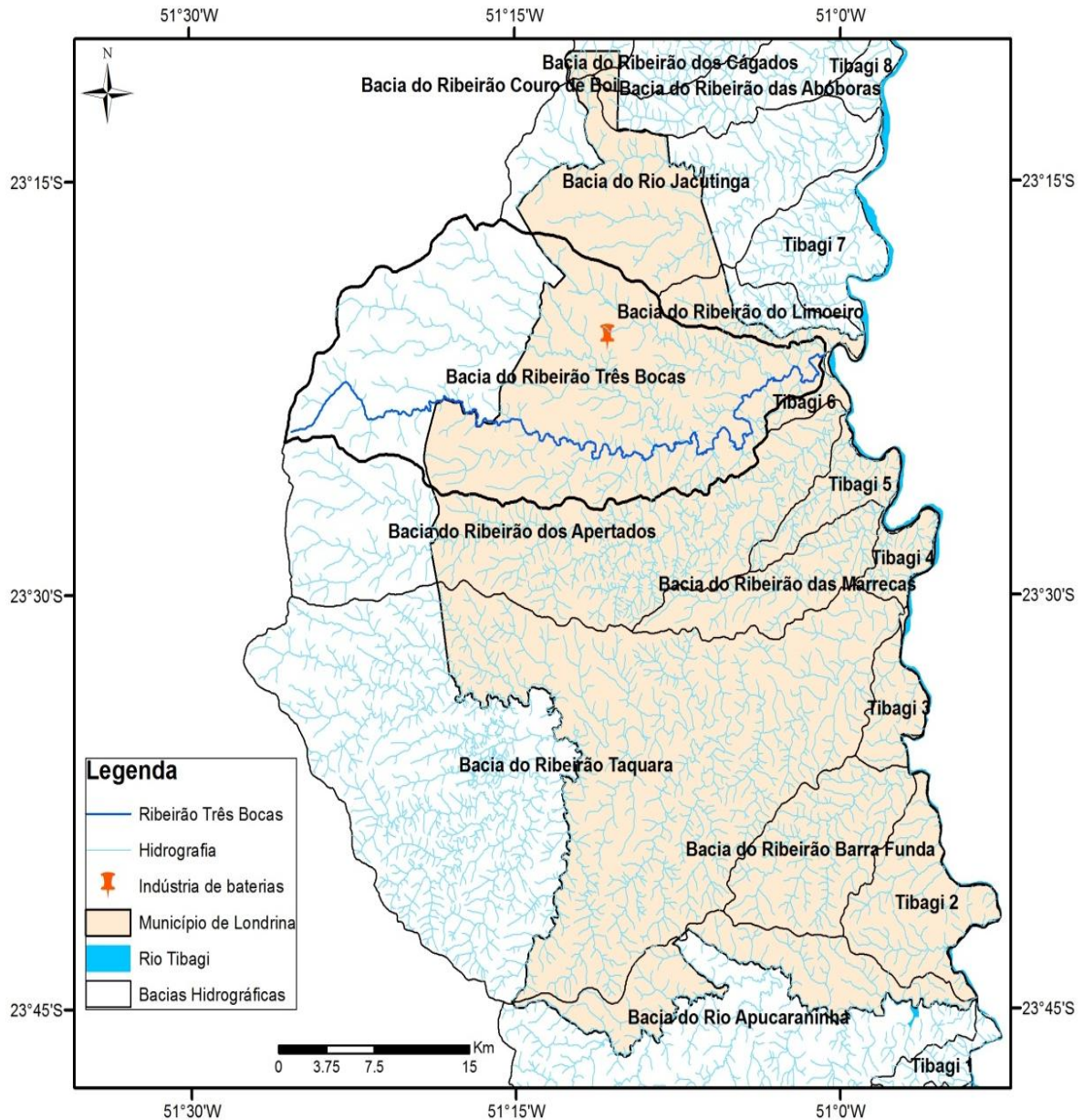


Figura 5 - Bacias hidrográficas no Município de Londrina.  
Fonte: Autoria própria

Londrina assenta-se sobre a Formação Serra Geral, que recobre mais de 1.200.000 km<sup>2</sup> abrangendo os estados do centro sul do Brasil, parte do Uruguai, Argentina e Paraguai, composta principalmente por rochas basálticas. A principal unidade pedológica do município



de Londrina é constituída por camada de solo espessa, em torno de 15 metros, mas podendo chegar a 30 metros em algumas regiões. Trata-se de um solo residual argiloso, resultado do alto grau de intemperismo sofrido pela rocha basáltica (SANTOS, 2005).

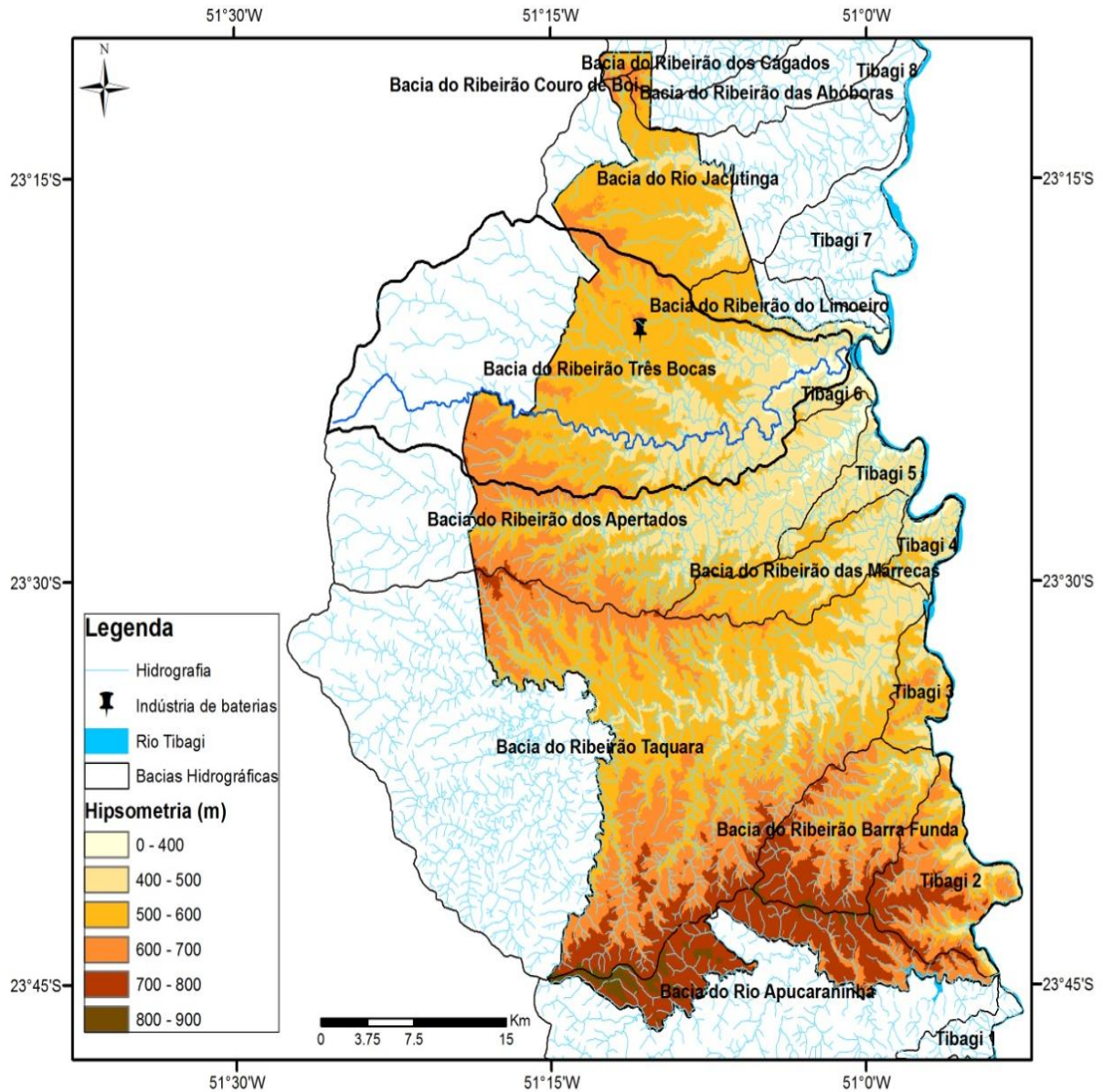


Figura 6 - Mapa hipsométrico do Município de Londrina.  
Fonte: Autoria própria

Na área do município de Londrina existem duas formas principais de ocorrência de água subterrânea: o aquífero freático e o sistema aquífero Serra Geral, que atua como camada confinante superior do Aquífero Guarani, este por sua vez trata-se de um dos principais reservatórios de água subterrânea da América Latina, pouco explorado em Londrina (CELLIGOI, SANTOS e VIANA, 2001).

O aquífero freático nesta região tem características essenciais de aquífero livre, ou não confinado, possuindo recarga diretamente a partir de águas pluviais nas áreas mais elevadas topograficamente, aumentando os riscos em relação à contaminação ou poluição das águas subterrâneas. É representado pelas camadas de solo e rocha alterada (saprolito), produto direto do intemperismo de rochas vulcânicas basálticas, constituindo-se em um meio poroso relativamente homogêneo, geralmente pouco espesso próximo às drenagens e com baixa profundidade do nível saturado. Pode alcançar até cerca de 30 m em regiões mais elevadas, se aproximando da superfície próximo às drenagens (SANTOS, 2005).

O volume médio mensal de água produzido pelos sistemas de abastecimento de água da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR é de aproximadamente 3.849.745 m<sup>3</sup>, sendo 3.777.437 m<sup>3</sup> na sede municipal, 65.580 m<sup>3</sup> nos distritos e 6.728 nos patrimônios, com captação de água superficial e subterrânea (PMSB, 2009). O sistema de abastecimento de água da cidade de Londrina atende 100% da população urbana com rede de distribuição de água, contando com dois sistemas produtores com captação superficial e sete poços profundos na sede municipal (Tabela 5).

Os sete poços profundos em operação, presentes na Tabela 5 tem como fonte o Aquífero Serra Geral. Londrina conta ainda com três poços no Aquífero Guarani, dois na sub-bacia do Ribeirão Jacutinga, com profundidade superior a 900 m, instalados recentemente, e um reserva na sub-bacia do Ribeirão Limoeiro, com cerca de 500 m (PMSB, 2009).

Tabela 5 - Fontes de captação de água superficial e subterrânea para o a sede de Londrina em 2008.

<b>Captação</b>	<b>Vazão Média Operada (m<sup>3</sup>/h)</b>	<b>Profundidade (m)</b>	<b>Sub-bacia</b>
Rio Tibagi	4.500,0	-	Ribeirão Remansinho
Ribeirão Cafezal	2.592,0	-	Ribeirão Cafezal
Poço Vivi Xavier (CSB 02)	137,5	150	Ribeirão Jacutinga
Poço João Paz (CSB 08)	92,0	180	Ribeirão Lindóia
Poço Maria Cecília (CSB 05)	50,9	150	Ribeirão Jacutinga
Poço Buena Vista (CSB 46)	6	150	Ribeirão Lindóia
Poço Nova Esperança (CSB 45)	21	150	Ribeirão Três Bocas
Poço Jamile Dequech (CSB 44)	46	151	Ribeirão Cafezal
Poço Jamile Dequech (CSB 43)	100	80	Ribeirão Cafezal

Fonte: Plano Municipal de Saneamento Básico de Londrina (PMSB, 2009).

O clima de Londrina na classificação de Köppen-Geiger é o Subtropical Úmido Mesotérmico, caracterizado pela temperatura moderada, com chuvas em todas as estações do

ano, mas concentradas no verão, podendo ocorrer secas e geadas durante o inverno (YOSHIURA, 2006). A faixa de precipitação no ano é de aproximadamente 1.600 mm, e o regime dos ventos predominantes (Figura 7) é de leste e nordeste, com média de 2,4 m/s, como na Tabela 6, produzida pela estação meteorológica do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) de Londrina, que fica acerca de 2 km da área estudada (PMSB, 2009).

Tabela 6 - Média climatológica de Londrina.

ESTACAO: LONDRINA / CODIGO: 02351003 / LAT: 23°22' S / LONG: 51°10' W / ALT: 585 m   PER. 1976/2012													
MES	TEMPERATURA DO AR (°C)					Ano	U.REL média %	VENTO		PRECIPITACAO			
	média max.	média min.	máx. abs.	ano	min abs.			dir pred.	m/s	total	máx. 24h	ano	dias de chuva
JAN	29,4	19,6	36,4	93	11,0	80	77	E	2,4	218,1	113,5	93	16
FEV	29,8	19,6	36,0	2005	12,2	87	76	E	2,2	184,8	93,6	93	14
MAR	29,7	18,7	37,0	2005	7,0	87	73	E	2,2	136,7	124,6	92	12
ABR	27,9	16,6	34,3	2002	3,8	99	71	E	2,2	111,5	151,2	84	8
MAI	24,4	13,4	32,0	2001	0,0	79	74	E	2,1	110,3	84,0	94	8
JUN	23,1	11,9	30,3	2002	-1,0	94	75	NE/E	2,0	94,0	200,5	2012	8
JUL	23,5	11,6	31,2	77	-1,3	2000	69	E	2,3	68,0	77,8	90	6
AGO	25,8	12,8	34,8	94	0,6	84	62	E	2,4	51,1	62,5	86	6
SET	26,6	14,5	37,5	88	1,9	2002	64	E	2,8	118,1	82,8	98	9
OUT	28,7	16,7	38,1	2012	8,0	81	66	E	2,8	142,3	106,4	94	10
NOV	29,4	17,9	39,2	85	9,8	76	66	E	2,8	162,1	142,7	92	11
DEZ	29,5	19,1	36,4	85	12,0	2001	72	E	2,5	203,4	117,1	89	14
<b>ANO</b>	<b>27,3</b>	<b>16,0</b>					<b>70,4</b>			<b>1600</b>			<b>121</b>

Fonte: IAPAR - Londrina. [www.iapar.com.br](http://www.iapar.com.br)

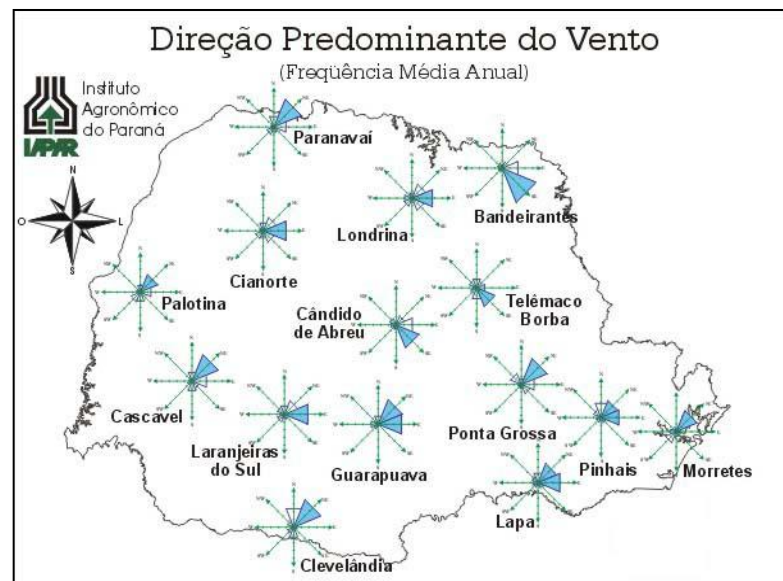


Figura 7 - Direção predominante dos ventos no Estado Paraná.  
Fonte: IAPAR - Cartas climáticas do Paraná. [www.iapar.com.br](http://www.iapar.com.br)

A classificação dos solos que compõem a área urbana de Londrina está apresentada na Figura 8.

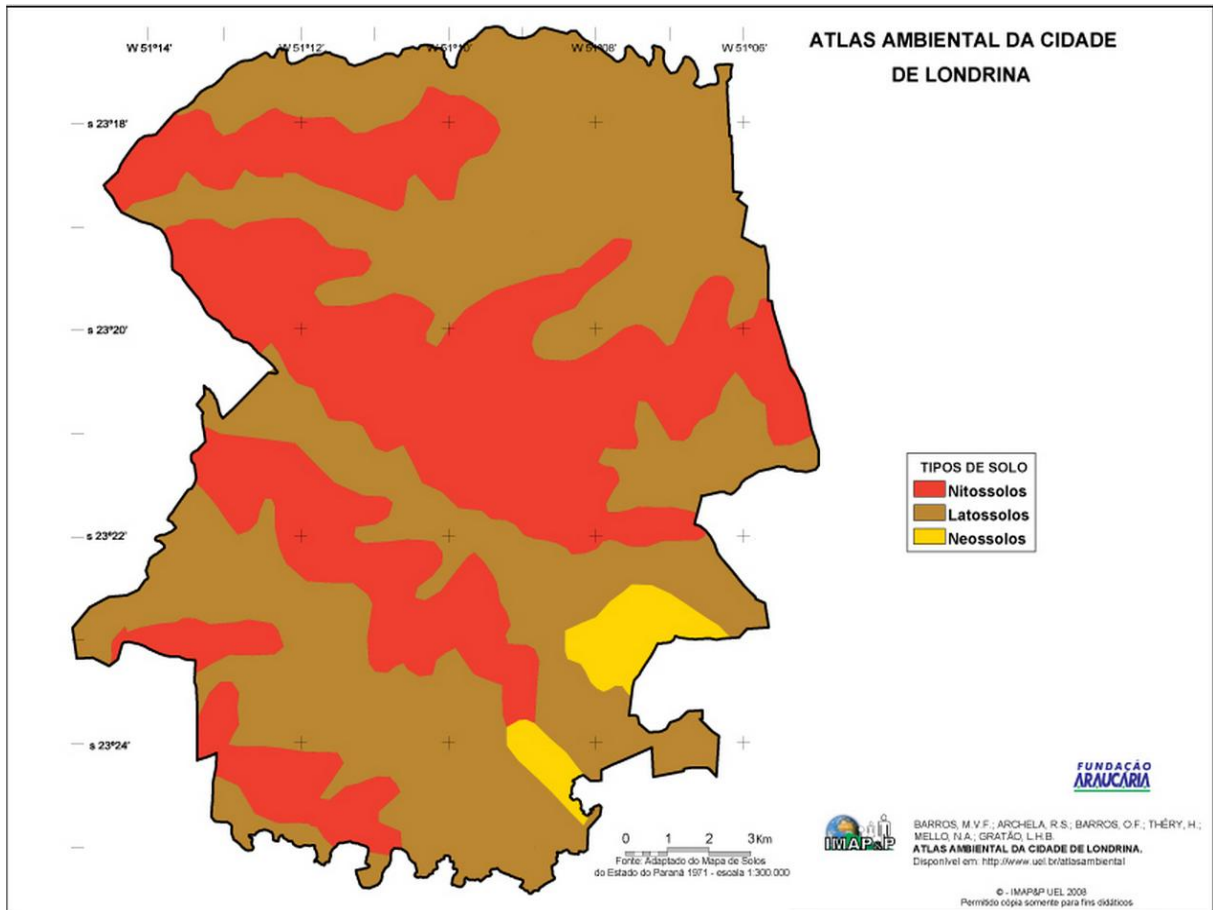


Figura 8 - Pedologia da área urbana de Londrina.  
Fonte: Atlas Ambiental da Cidade de Londrina (UEL, 2008).

Verifica-se a predominância do latossolo vermelho no Município, sendo um solo bem drenado, geralmente com grande profundidade, homogêneo e de coloração vermelho-escuro. Possui grande quantidade de óxidos de ferro, de baixa a alta fertilidade natural (distróficos ou eutróficos, respectivamente) e muitas vezes apresenta riqueza em micronutrientes. O latossolo vermelho é proveniente de rochas basálticas, sendo importante pelo seu elevado potencial agrícola, responsável por grande parcela da produção agrícola nacional (IBGE, 2007).

O Nitossolo vermelho presente também em grande parte da área urbana, trata-se de um solo argiloso ou muito argiloso, estruturado em blocos fortemente desenvolvidos, derivado de rochas básicas e ultrabásicas, com horizonte B nítico e presença em geral de argila de atividade baixa. Anteriormente denominava-se como Terra Roxa Estruturada. Este tipo de solo apresenta grande importância agrônômica, porém apresentam alto risco de erosão

devido aos relevos acidentados a que estes solos estão associados. A classificação como eutroférico refere-se à grande fertilidade com altos teores de ferro (SOUZA e LOBATO, 2007).

O Neossolo litólico presente em pequena parte na porção leste é constituído por material mineral ou material orgânico, sendo pouco espesso (menos de 30 cm de espessura), sem apresentar qualquer tipo de horizonte B diagnóstico, associado a relevos mais declivosos e presença de rochas superficiais (IBGE, 2007).

#### 4.2 BACIA DO RIBEIRÃO TRÊS BOCAS

O curso d'água principal desta bacia é o Ribeirão Três Bocas, que nasce no município de Arapongas, atravessa Londrina e deságua no Rio Tibagi, possuindo uma extensão de aproximadamente 61,5 km. Sua área de bacia é de 545 km<sup>2</sup> e abrange os municípios de Arapongas, Cambé, Londrina e Rolândia (Figura 9). Seus principais afluentes são o Ribeirão do Cafezal e o Ribeirão Cambé, sendo que a indústria estudada situa-se entre estes dois ribeirões (Figura 9).

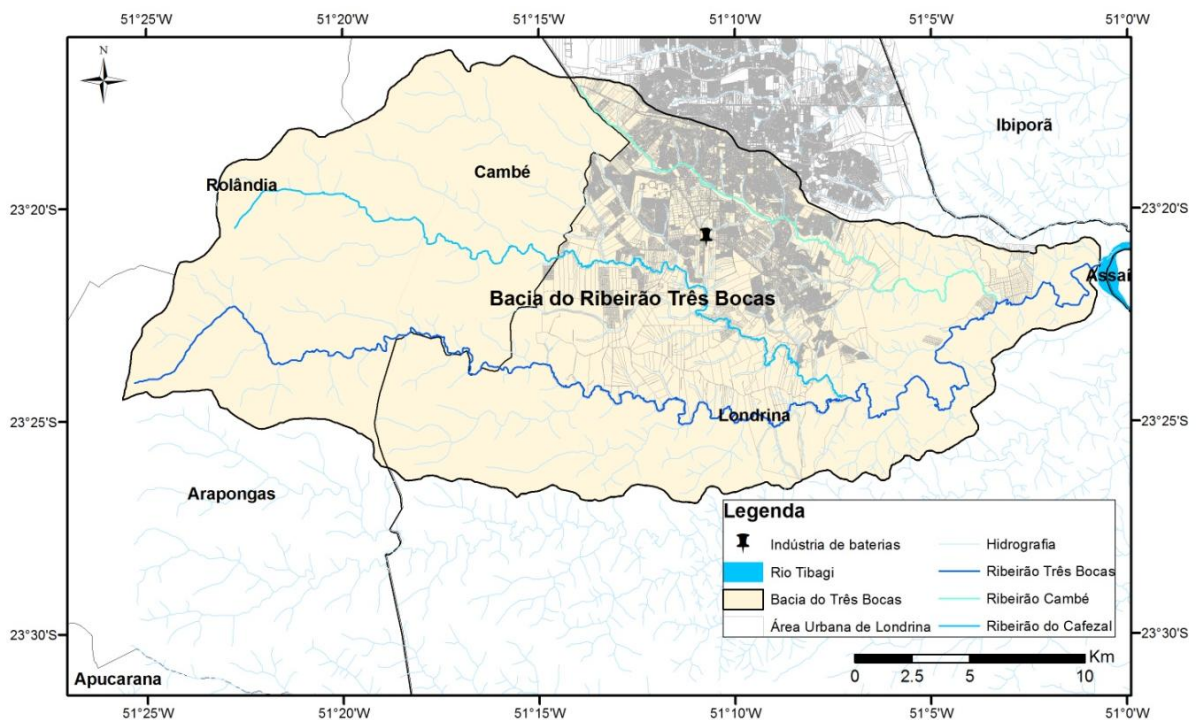


Figura 9 - Localização da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Três Bocas e de seus principais afluentes.  
Fonte: Autoria própria

De acordo com Yoshiura (2006), a boa aptidão agrícola e a riqueza dos solos da bacia do Rio Tibagi, onde está inserida a bacia do Ribeirão Três Bocas, fizeram com que essa região fosse consideravelmente desmatada após as décadas de 1930 e 1940, primeiramente para a expansão da cafeicultura e mais recentemente com a produção mecanizada, principalmente da soja.

A Tabela 7 apresenta as classes de uso e ocupação do solo na bacia em 2004. Estes valores já estão defasados, principalmente para a área urbana, mas já servem de referência para verificar que as áreas de agricultura e pastagem representam a maior ocupação da bacia e que a área de vegetação é bem pequena em razão do intenso desmatamento.

Tabela 7 - Classes de Uso e Ocupação do solo na bacia hidrográfica do Ribeirão Três Bocas para o ano de 2004.

<b>Classe de Uso e Ocupação de solo</b>	<b>Área (ha)</b>	<b>%</b>
Cultura agrícola e pastagem	34.469,29	72,8
Área urbanizada e edificada	4.486,92	10,1
Solos preparados para cultivo	4.481,41	10,1
Cobertura Arbórea	3.124,75	7,0
<b>Total</b>	<b>44.562,37</b>	<b>100</b>

Fonte: Perfil de Londrina (2004).

#### 4.3 VIZINHANÇA DA INDÚSTRIA DE BATERIAS

A Figura 10 apresenta a vizinhança da indústria de baterias estudada, obtida pela imagem *Geoeye* do *Google Earth* registrada, com os raios de distância a partir do muro da empresa, marcando 0, 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 1000 m e o perímetro da indústria em amarelo.

Pode-se observar que dentro do raio de 1 km de área de influência da indústria, existe uma ocupação de solo bem heterogênea. Logo ao lado da empresa passa a PR-445, que liga Mauá da Serra (sul) a Primeiro de Maio (norte), sendo uma importante rodovia para o Município e apresentando grande fluxo de veículos motores.

Além disso, é possível visualizar a partir da Figura 10 grandes áreas residenciais, principalmente a leste e a oeste da indústria, que compreendem áreas que estão sofrendo expansão urbana recente, por apresentarem razoável distância do centro municipal, sendo em

grande parte constituídas por condomínios residenciais horizontais e em menor quantidade condomínios verticais.

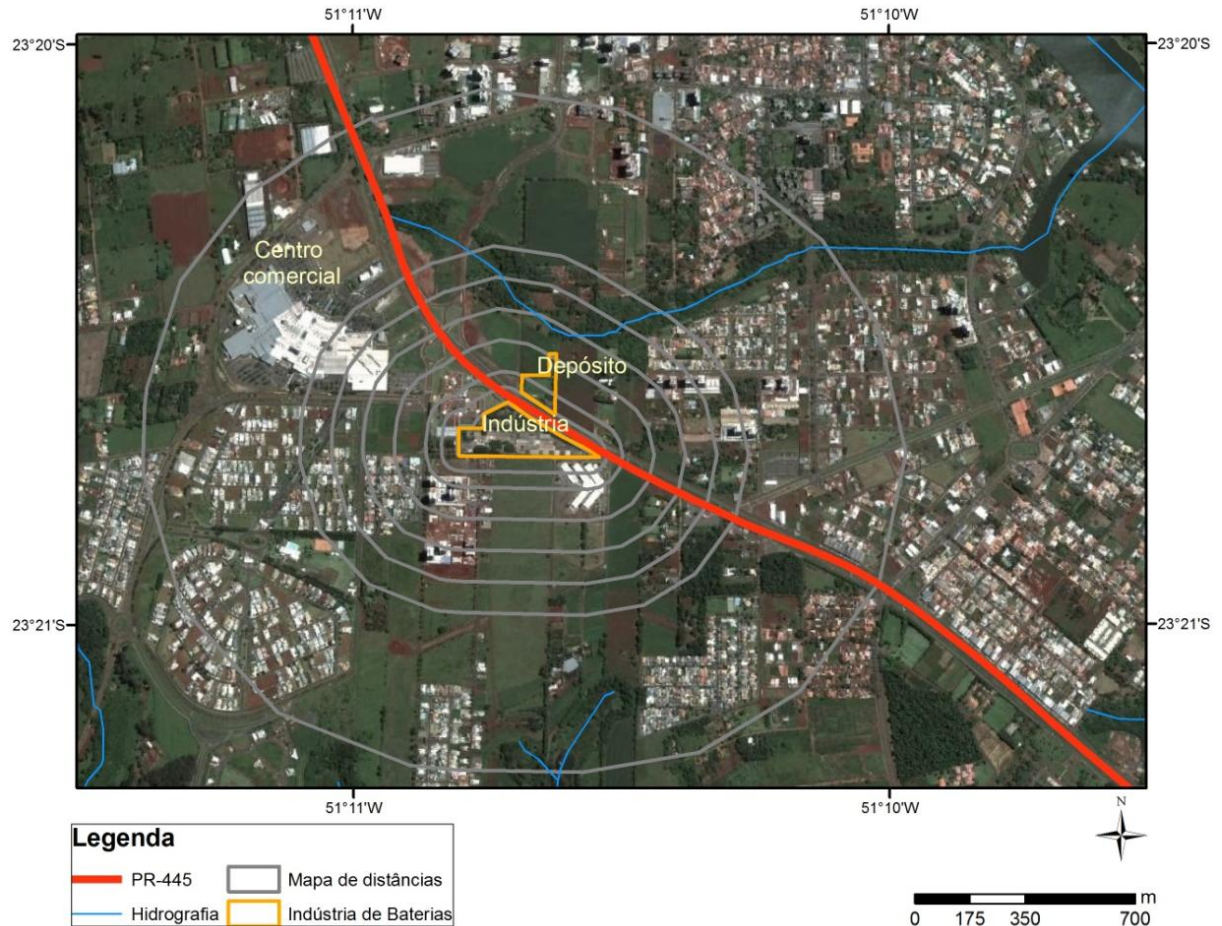


Figura 10 - Vizinhança da indústria de baterias com um raio de distância de até 1 km.  
Fonte: Autoria própria.

Ao lado da indústria há a presença de dois centros Universitários importantes de Londrina. A cerca de 500 m a noroeste da indústria está presente um importante centro comercial, sendo um ponto de referência na região. Nesta área de influência há a presença também de vários loteamentos, terrenos com cultivos agrícolas e áreas sem uso definido, como observado na Figura 10. É possível verificar também a presença de poucas áreas preservadas, sendo as principais de mata ciliar dos corpos hídricos presentes, ao norte o Córrego Capivara (Figura 11), afluente do Ribeirão Cambé; e ao sul Córrego do Pica-pau amarelo, afluente do Ribeirão do Cafezal.

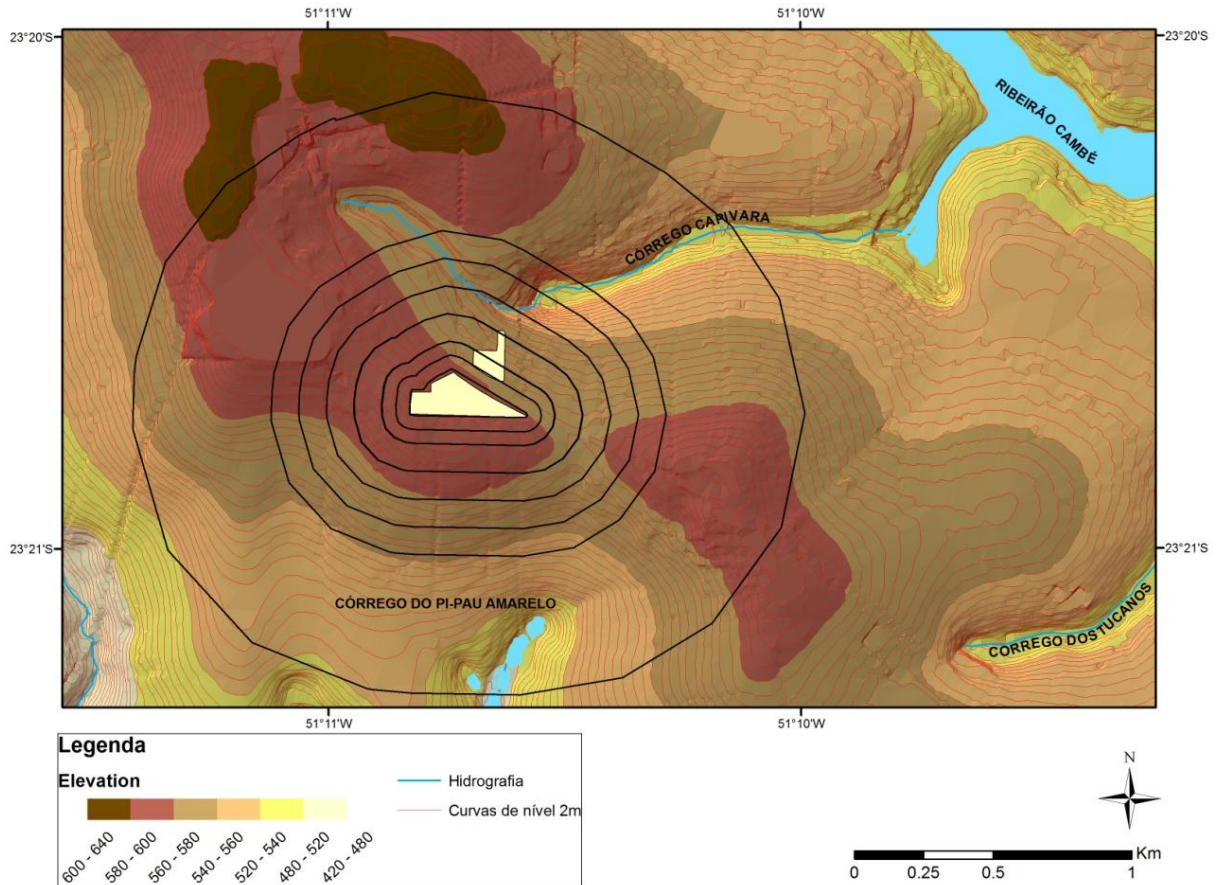


Figura 11 - Topografia da vizinhança da indústria de baterias estudada.  
Fonte: Autoria própria.

É interessante notar na Figura 11 - baseada em dados fornecidos pelo IPPUL - que a indústria de baterias situa-se aproximadamente sobre o divisor de águas (área de maior altitude) que separa as sub-bacias do Ribeirão do Cafezal e do Ribeirão Cambé, o que indica que sua presença causa influência em ambas as sub-bacias. Como já mencionado no item 3.9.1, na Bacia do Cafezal existem várias captações de água para o abastecimento urbano, tanto subterrâneas como superficiais; o Ribeirão Cambé é o principal corpo hídrico do centro de Londrina, proporcionando área de lazer e recreação para a população; e além disso, há a presença de várias nascentes e provavelmente de vários poços para captação de água em ambas as bacias, o que demonstra a importância da qualidade dos recursos ambientais nesta região.



#### 4.4 A INDÚSTRIA DE BATERIAS

A indústria de baterias localizada na região estudada possui duas áreas construídas, como visto na Figura 10. Ao sul da PR-445 situa-se a área onde ocorre o processo de produção e montagem das baterias, e por muito tempo ocorreu fundição de chumbo.

Já a área menor, situada do outro lado da PR-445, a nordeste da indústria, compreende o depósito da empresa. Nesta área havia uma Associação dos funcionários, que foi desativada. Também há a presença de lagoas de rejeito impermeabilizadas na área do depósito, destinadas a armazenar o efluente da empresa.

##### *4.4.1 Legislação e documentos regulamentadores da indústria de baterias estudada*

A Licença de Operação (LO) da empresa em questão, emitida pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) refere-se à produção diária de 220.000 placas positivas e negativas e 3.300 baterias automotivas, trazendo as seguintes imposições:

- Não é autorizado o processo de fundição secundária de chumbo.
- Resíduos sólidos gerados e relacionados à atividade, quando não reaproveitados no processo produtivo, devem ser armazenados e posteriormente destinados a empresas licenciadas.
- As emissões devem ser lançadas para a atmosfera livre permitindo boa dispersão, preferencialmente através de dutos ou chaminés e não poderão resultar em concentrações ambientais, no entorno da instalação, superiores ao padrão de qualidade do ar da Resolução SEMA n° 54 de 2006.
- A verificação do atendimento aos padrões primários de qualidade do ar deve ser feita em áreas residenciais, urbanas ou outras onde a permanência de pessoas não é de caráter esporádico.
- Todas as etapas do processo de produção devem ser realizadas de forma segura e adequada tecnicamente, para minimizar e controlar os riscos à saúde dos trabalhadores e ao meio ambiente, principalmente no que tange ao manuseio de materiais que contenham chumbo.

- O monitoramento das emissões atmosféricas deve ser realizado trimestralmente e o relatório apresentado anualmente ao IAP ou quando este o exigir. Na fabricação de óxido de chumbo não poderá haver emissão de pó para o ambiente, devendo o material ser sempre recuperado e retornado ao processo.
- Os efluentes líquidos tratados deverão, obrigatoriamente, ser reutilizados na planta industrial, não sendo permitido seu lançamento direto ou indireto em corpos hídricos.

A LO ainda prevê o atendimento à Resolução da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) n° 36/2008 alterada pela n° 15/2009, a qual dispõe sobre o licenciamento de empreendimentos com fundição de chumbo ou recuperação de acumuladores. Dentre os requisitos para a renovação da LO do empreendimento está a apresentação do relatório de automonitoramento das emissões atmosféricas e do relatório de monitoramento da qualidade ambiental do entorno entregues ao IAP (PARANÁ 2008).

As áreas dos empreendimentos novos de fundição de chumbo, de acordo com a Resolução SEMA n°15/2009 devem: situar-se em zona industrial ou rural; considerar os ventos predominantes; situar-se a jusante, fora de zonas de amortecimento e a 10 km de Unidades de Conservação; ter lençol freático com profundidade acima de 1,5 m; ter distância mínima de 500 m de corpos hídricos; ter declividade máxima de 5 %; apresentar latossolo com mais de 45 % de argila, mínimo de 1,7 m de espessura, predomínio de cargas negativas e CTC superior a 15  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (PARANÁ, 2009).

No entanto, os empreendimentos já em operação não seguem as obrigações quanto à operação, presentes na SEMA n° 36/2008, tendo tido 2 anos para se adequar após a publicação da Lei. Algumas das imposições foram: implantação de sistema de tratamento de efluentes, sem lançamento em corpos hídricos; impermeabilização da área da empresa e coleta de águas pluviais; forno de fundição enclausurado; implantação de cortina verde na divisa do empreendimento; reaproveitamento de resíduos de filtros (PARANÁ, 2008).

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 PLANO DE AMOSTRAGEM

Foi avaliada a contaminação por chumbo na vizinhança de uma indústria de baterias (Figura 10), associada com a emissão atmosférica de partículas e gases contendo chumbo e possível disposição incorreta de resíduos no solo. Além disso, foi analisada a contaminação do Córrego Capivara, que pode receber os efluentes da indústria e escoamento sub e superficial em solo contaminado.

Para a avaliação das áreas na vizinhança da indústria foi necessário a formulação de um plano de amostragem que, de acordo com a Cestesb (1999), objetiva a obtenção de informações confiáveis a respeito da existência, concentração e distribuição de determinadas substâncias na área investigada.

Um dos grandes problemas relacionados à contaminação do solo é quando a pluma de contaminação atinge sua zona saturada, alcançando os aquíferos. Portanto, também foram investigadas fontes referentes à qualidade da água subterrânea do aquífero freático, verificando o grau de contaminação do local.

No plano de amostragem de solo vários fatores foram considerados, tais como: a distribuição e número dos pontos, profundidade amostrada, tamanho e composição das amostras, técnicas de amostragem, preparação e armazenamento das amostras (CETESB, 1999).

Na amostragem de água os locais de coleta, a profundidade, volume e armazenamento das amostras foram planejados, levando-se em consideração as fontes de contaminação do corpo hídrico, nesse caso o depósito da empresa. Os pontos de coleta, de acordo com a CETESB (2011), devem ser posicionados de forma a serem representativos do local, pois os corpos hídricos são heterogêneos por vários fatores, não sendo possível representar todo o sistema em estudo com a amostragem.

### 5.1.1 Amostragem de solo

Para definir a distribuição dos pontos de amostragem de solo é preciso partir de alguns preceitos dependentes do conhecimento prévio ou não das áreas mais propícias a apresentar contaminação (CETESB, 1999).

Neste caso específico, partiu-se do pressuposto de que a direção da contaminação no solo é desconhecida, mas influenciada pela direção dos ventos predominantes e pela topografia. Além disso, foi identificado que a contaminação no local poder advir tanto da área industrial da empresa estudada, com a emissão atmosférica e disposição de resíduos contendo chumbo; quanto do depósito de baterias, por meio da disposição de resíduos e lagoas de efluentes.

Para esta situação é interessante, de acordo com a Cetesb (1999), aplicar malhas regulares de pontos, formando uma distribuição sistemática, para evitar a coleta de amostras muito próximas e representar a área de estudo. Segundo a USEPA (1989), este tipo de distribuição gera um retrato detalhado das propriedades do solo. No entanto, na prática, nem sempre é possível alocar os pontos nos locais predeterminados, devendo reposicioná-los o mais próximo possível.

Porém, como observado na Figura 10, na área em questão existem vários locais onde a malha regular não pôde ser posicionada, por exemplo, no centro comercial, na rodovia e na área construída dos centros Universitários. Uma forma de aplicar uma malha sistemática com uma densidade menor de pontos, para fugir das áreas ocupadas, é utilizando a malha circular, com distâncias concêntricas, que, de acordo com a Cetesb (1999), fornece informações detalhadas a respeito da concentração máxima e da distribuição dos contaminantes a partir da fonte. No entanto, este tipo de malha não permite a composição das amostras, por cada amostra corresponder a uma área diferente.

Sendo assim, os pontos de amostragem de solo foram distribuídos com base em uma malha circular<sup>3</sup>, centralizada na indústria em questão, contando com as distâncias de 0, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 m a partir do muro da indústria e seis semitranssectos (de A a F).

Os semitranssectos foram direcionados nas áreas julgadas como mais propícias a apresentar contaminação no solo, compondo dessa forma: três semitranssectos na direção dos

---

<sup>3</sup> Como não houve acesso à área interna da indústria, para identificar a posição do antigo forno de fundição, a malha foi expandida a partir do muro da empresa. Assim a figura formada na malha tem a geometria da área da indústria, possuindo em todo seu perímetro a mesma distância, não sendo exatamente circular.

ventos predominantes e três na direção do desnível topográfico, limitando-se esses últimos até o curso de água mais próximo (Figura 12).

Cabe ressaltar que, seguindo a linha de direção dos semitranssectos os pontos de amostragem foram posicionados baseados nos seguintes critérios: acessibilidade; solos observados como residuais; e áreas de maior interesse social, ou seja, próximas de residências e de cultivo agrícola. Nem todas as distâncias da malha tiveram pontos posicionados para evitar um número excessivo de amostras e por dificuldades de coleta.

No total foram coletadas 23 amostras de solo ao redor da indústria, como mostra a Figura 12, em uma área de cerca de 126,6 ha. Esta metodologia de amostragem de solo se assemelha com a realizada por Rieuwerts, Farago e Bencko (1998), que coletou amostras em quatro transectos até 2,5 km de distância de uma fábrica de baterias na República Checa, com espaçamento de 100 m entre os pontos.

Os pontos foram identificados com a letra de cada semitranssecto e distância da malha, por exemplo, A300, que corresponde ao ponto localizado no semitranssecto A a 300 m da indústria.

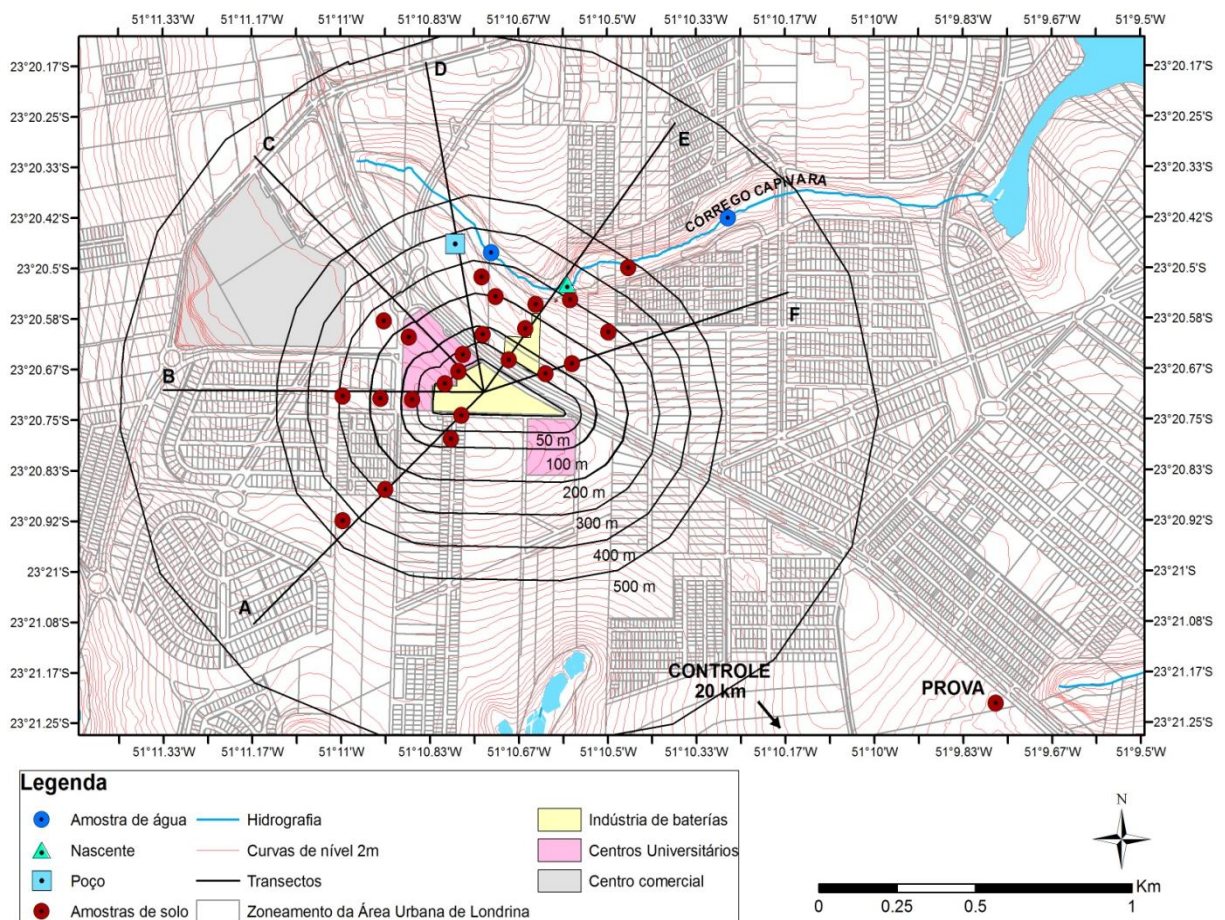


Figura 12 - Distribuição dos pontos de amostragem ao redor da indústria de baterias.

Fonte: Autoria própria

Além dos 23 pontos de coleta, foi realizada coleta de solo em um ponto ao lado da rodovia que corta a área estudada, cerca de 2 km de distância ao Sudeste da indústria, ou seja, contra os ventos predominantes, chamada de amostra Prova. Esta amostra tem a finalidade de indicar se a contaminação provém da indústria e não da rodovia.

Além das amostras próximas à indústria de baterias, também foi coletada uma amostra de solo dentro da Mata do Barão, denominada como amostra Controle. A Mata do Barão situa-se dentro da Fazenda Figueira, no Distrito de Paiquerê, sendo de propriedade da FEALQ (Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz), com grandes remanescentes de fragmentos florestais nativos, protegidos na forma de Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN). Localiza-se a mais de 20 km a Sudeste da indústria, caracterizando uma área preservada e sem interferências antrópicas, considerada de alta importância regional no aspecto ecológico, pois protege 1.165,85 ha de florestas nativas, abrigando enorme diversidade de espécies vegetais e animais (PREFEITURA DE LONDRINA, 2014). Os solos presentes nesta região também se tratam do nitossolo vermelho, latossolo vermelho e neossolo litólico (PMSB, 2009), mesmos solos presentes na área estudada (item 3.9.2), assim, essa amostra tem a finalidade de indicar a quantidade de chumbo presente naturalmente no solo, proveniente da rocha matriz, sem incremento antrópico.

A amostra em cada ponto de coleta (ver Figura 12) foi composta por 3 subamostras, coletadas com cerca de 1 m de distância uma da outra, de forma a diminuir o erro amostral. De acordo com a Embrapa (2009) e a Res. CONAMA n° 420/09, as coletas de solo para análise de metais pesados devem ser realizadas até uma profundidade de 20 cm, procedimento adotado no presente estudo.

### *5.1.2 Amostragem de água superficial e subterrânea*

De acordo com a Cetesb (2011), a água superficial não deve ser coletada próximo às margens dos cursos d'água, além de ser realizada a mistura completa de efluentes lançados, levando em consideração a vazão do corpo hídrico, dos efluentes e o regime de escoamento. Assim, os pontos devem ser escolhidos por sua representatividade e não por adaptabilidade.

Os pontos de coleta de água superficial foram posicionados no Córrego Capivara, afluente do Ribeirão Cambé (Lago Igapó I). Foram 2 pontos de coleta (ver Figura 12): um a montante do depósito de baterias e o outro a jusante.

Os pontos de coleta de água foram escolhidos de forma a representarem a qualidade da água antes e após possíveis lançamentos de efluentes, sem considerar a mistura do corpo hídrico, pois não há informações suficientes acerca.

Foram realizadas ainda duas coletas de água para avaliar a contaminação da água subterrânea. Uma em um poço tipo cacimba, de 14 m de profundidade (Figura 14-a), cuja água é utilizada diretamente para o consumo humano e irrigação de hortaliças; e a outra amostra foi de uma nascente, abaixo do nível topográfico do depósito, no qual a água passa por uma canalização (Figura 14-b).



Figura 13 - Pontos de coleta de água superficial, a montante (a) e a jusante (b) do depósito de baterias.

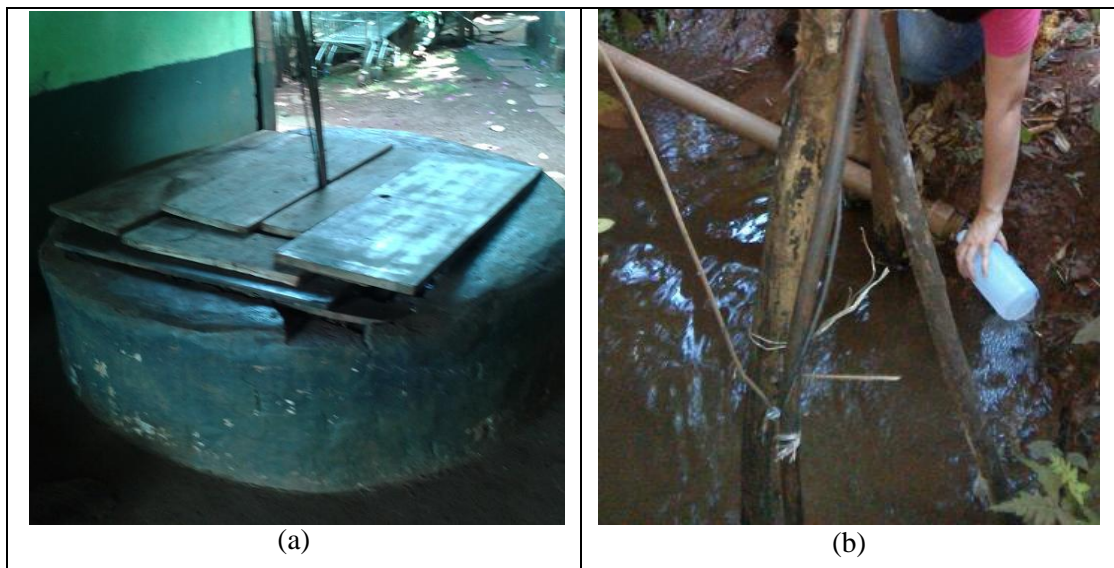


Figura 14 - Pontos de coleta de água de fontes subterrâneas, poço cacimba (a); nascente (b).

Antes da coleta da amostra de água do poço foi verificado que o proprietário já havia retirado água naquele dia, e, ainda assim desprezou-se parte da água bombeada inicialmente, de forma que a coleta fosse representativa do aquífero livre, sem interferência externa.

### 5.1.3 Coleta das amostras

Foram realizadas algumas visitas prévias nos locais de coleta para verificar as melhores vias de acesso e também para contatar os donos das propriedades envolvidas.

#### 5.1.3.1 Amostras de solo

As amostras de solo para análise química foram coletadas e armazenadas com base nas metodologias propostas pela Cetesb (1999), durante quatro dias de coleta.

Após a identificação prévia dos pontos de amostragem de solo usando o *software ArqMap 9.3*, com base na imagem de satélite (Figura 10), estes foram exportados para uma planilha utilizada em campo, em coordenadas geográficas. No campo, cada ponto foi identificado com o GPS de acordo com a planilha e reposicionado quando necessário, anotando-se as novas coordenadas. Então identificava-se os melhores pontos de perfuração das três subamostras. A planilha de amostragem foi preenchida conforme o Anexo 1.

Em volta do ponto de cada subamostra foi retirada a vegetação em um diâmetro de cerca de 30 cm utilizando-se uma enxada. Cavava-se com a mesma uma pequena cova até profundidade de 10 a 20 cm e com uma espátula de inox era retirada a porção de terra que teve contato com a enxada. Após isto eram feitos cortes das paredes da cova com a espátula de inox, obtendo-se subamostras de cerca de 500 g transferidas com uma pá de plástico para o balde de plástico de fundo reto (ver Figura 15).



Figura 15 - Coleta das amostras de solo.



Esse procedimento foi realizado para as 3 subamostras na mesma profundidade. As subamostras foram misturadas no balde com a espátula, fazendo também já um destorroamento inicial. Foram retirados, com auxílio de uma pá de plástico, cerca de 500 g de solo para cada triplicata, transferidos para um saco plástico de polipropileno com lacre de cola, previamente identificados com o nome do ponto e número da triplicata (1, 2 e 3). Antes deste mesmo procedimento ser realizado para os outros pontos georreferenciados, todos os equipamentos eram escovados e limpos com papel.

Para análises das propriedades químicas do solo, (ver Tabela 8), foram coletadas 5 amostras nos pontos B100, C300, D200, E200 e F100.

Para análises granulométricas do solo foram coletadas 3 amostras, (ver Tabela 8), nos pontos E50, E200 e E400, seguindo o perfil topográfico mostrado na Figura 16, que foi elaborado a partir de dados de curva de nível de 2 metros do IPPUL, no *software ArqMap 9.3*. O perfil topográfico corresponde ao comportamento do terreno sobre os 3 pontos de coleta. A análise granulométrica nestes pontos demarcados, que possuem diferentes altitudes, poderá mostrar como se comporta a textura do solo e a deposição dos argilominerais.

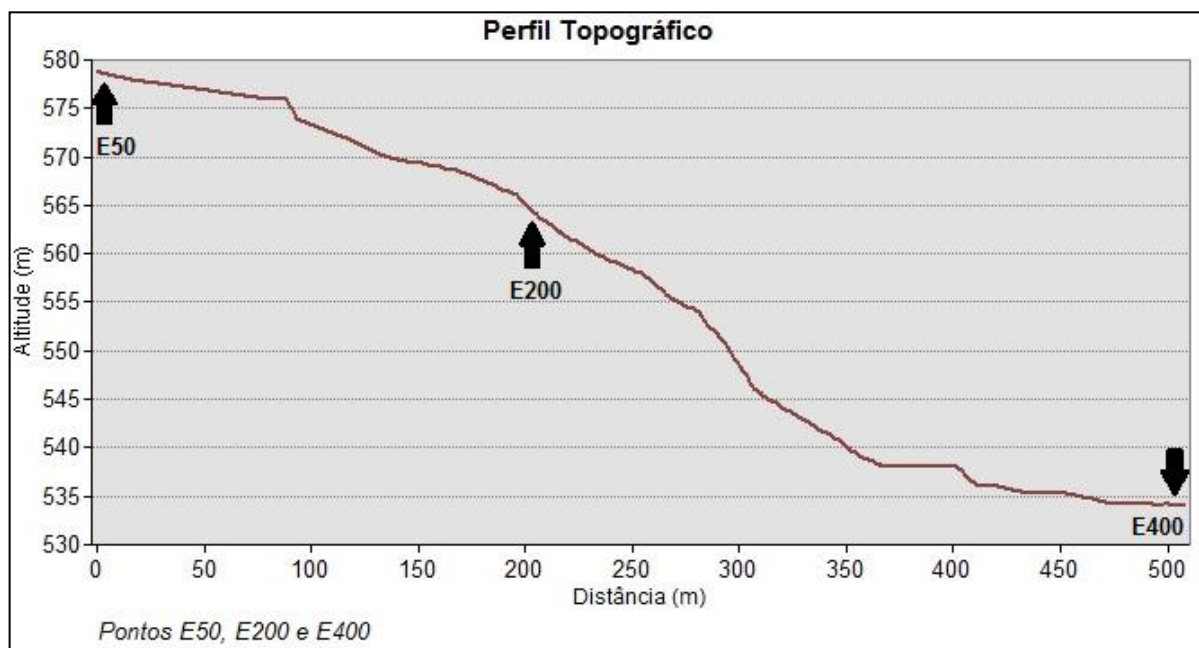


Figura 16 - Perfil topográfico formado pelos pontos E50, E200 e E400, para análise granulométrica.  
Fonte: Autoria própria.

### 5.1.3.2 Amostras de água

A água superficial foi coletada na profundidade média dos corpos d'água, por ser pequena, utilizando-se frascos de polietileno de 500 ml, contra o fluxo de água e o mais próximo possível do meio do canal. Os frascos foram lavados uma vez com a própria água do local amostrado.

Para cada ponto de coleta de água, tanto superficial quanto subterrânea, foram coletadas duas amostras, uma para a determinação de chumbo e a outra para análises físico-químicas *in situ* (ver Tabela 8). As coordenadas dos pontos e os resultados das análises no campo foram registrados em uma planilha.

No frasco para a determinação de chumbo foi adicionado HNO<sub>3</sub> 1:1 até pH menor que 2 após a coleta, utilizando-se uma micropipeta. Esse procedimento tem por finalidade manter o chumbo na forma Pb<sup>2+</sup> (dissolvido), evitando perdas por precipitação e aderência nas paredes dos recipientes. Os frascos foram fechados e identificados com o nome da amostra.

### 5.1.4 Armazenamento das amostras e limpeza dos utensílios

As amostras de água coletadas foram colocadas em bolsa térmica com gelo até serem submetidas à refrigeração, sendo posteriormente encaminhadas para a análise.

As amostras de solo foram armazenadas em sacos plásticos de 100 L até serem levadas aos laboratório da UTFPR-Londrina.

Os utensílios utilizados na coleta de solo passaram por limpeza antes do início das coletas, de acordo com Cetesb (2011), tendo sido deixados 48 h em solução de HNO<sub>3</sub> 10%, e enxaguados com água destilada.

## 5.2 TRATAMENTO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Nas amostras de solo foram realizadas análises como a granulometria, capacidade de troca iônica (CTC) e matéria orgânica, pH em água e em KCl ( $\Delta$ pH), e teor total de chumbo.

Nas amostras de água, foram realizadas análises físico-químicas como a condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, pH e teor total de chumbo. As informações do tipo de amostra, tipo de análise, número de amostras e outras informações relevantes podem ser encontradas na Tabela 8.

Para as análises físico-químicas (granulometria, CTC e matéria orgânica), amostras de solo foram enviadas ao Laboratório de Solos e Tecido Vegetal do IAPAR - Londrina, sem nenhum tratamento prévio. O laboratório de solos do IAPAR segue a metodologia proposta pela Embrapa (1997), no qual todas as análises são feitas com Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), consistindo em solo destorroado, seco ao ar e passado em malha de 2mm.

Para as análises de pH e chumbo total, as amostras de solo receberam tratamento no laboratório de solos da UTFPR Londrina (Tabela 8).

As análises do teor total de chumbo das amostras de solo e água foram realizadas no laboratório terceirizado Laborsolo em Londrina. Por motivos de alto custo das análises, nem todos os pontos coletados de solo foram enviados para a Laborsolo, porém, todas as amostras receberam tratamento e foram armazenadas para estudos posteriores mais completos.

Tabela 8 - Relação das análises das amostras de solo e água.

Tipo de amostra	Tipo de análise	Definição	Nº de amostras	Volume/ massa aproximada de cada amostra	Tratamento	Local da análise	Tempo máximo até análise
Solo	Granulométrica	Argila, silte e areia	3	500 g	-	Laboratório IAPAR	-
	Química	CTC e matéria orgânica	5	500 g	-	Laboratório IAPAR	6 meses <sup>1</sup> 7 dias <sup>2</sup>
		pH em água e KCl	25 x 3 <sup>3</sup>	100 g	destorroamento e secagem ao ar livre	UTFPR Londrina	6 meses <sup>1</sup> 7 dias <sup>2</sup>
		Chumbo total	16	100 g	destorroamento, secagem em estufa, moagem e peneiramento	Laborsolo	6 meses <sup>2</sup>
Água superficial	Físico-química	Condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e pH	2	500 mL	-	Local da coleta	Ensaio imediato
		Chumbo total	2	500 mL	Acidificação a pH < 2	Laborsolo	6 meses <sup>2</sup>
Água do poço e da nascente	Físico-química	Condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e pH	2	500 mL	-	Local da coleta	Ensaio imediato
		Chumbo total	2	500 mL	Acidificação a pH < 2	Laborsolo	6 meses <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Após o tratamento (EMBRAPA, 2009).

<sup>2</sup> Após a coleta, mantendo sob refrigeração a 4° C (CETESB, 2011).

<sup>3</sup> As análises de pH foram realizadas para as triplicatas de todos os pontos coletados.

### 5.2.1 Análise física do solo

As amostras de solo para análise granulométrica (areia, silte e argila) foram encaminhadas para o Laboratório de Solos do IAPAR - Londrina.

O método utilizado pelo laboratório para a determinação da granulometria baseia-se no Manual da Embrapa (1997), no qual a areia é separada por tamisação em peneira de 0,053 mm. A argila foi determinada pelo método da pipeta, dependente do deslocamento vertical das partículas do solo após a adição de um dispersante químico. O silte corresponde ao complemento dos percentuais para 100 %. As frações do solo foram secas em estufa e então pesadas, para determinar a contribuição de cada.

### 5.2.2 Análise química do solo

As amostras de solo, para análise do pH e teor de chumbo, foram deixadas para secar ao ar nos próprios sacos de coleta, de 1 a 2 semanas, como mostra a Figura 17 (a) e (b). Em seguida foram destorroadas manualmente, em bandejas plásticas, com o auxílio de luvas (Figura 17-c). Na etapa de destorroamento e homogeneização na bandeja, uma porção (aproximadamente 200 g) de cada amostra foi separada para a análise do pH e o restante foi encaminhado para secagem em estufa a 105 °C por cerca de 24 horas, em sacos de papel identificados (Figura 17-d).

Após a secagem em estufa, as amostras de solo foram moídas em gral de porcelana (Figura 18-a) e então passadas em peneira de inox com abertura aproximada de 1 mm, como na Figura 18 (b). As amostras moídas e peneiradas foram armazenadas em sacos de polietileno com lacre, devidamente identificados com o nome de cada amostra (Figura 18-c), denominada então como Terra Fina Seca em Estufa (TFSE).

Entre a moagem e peneiramento de cada amostra todos os utensílios foram lavados com bucha e detergente e deixados secar em estufa a 60 °C, para não ocorrer contaminação cruzada e também não passarem umidade para a amostra.

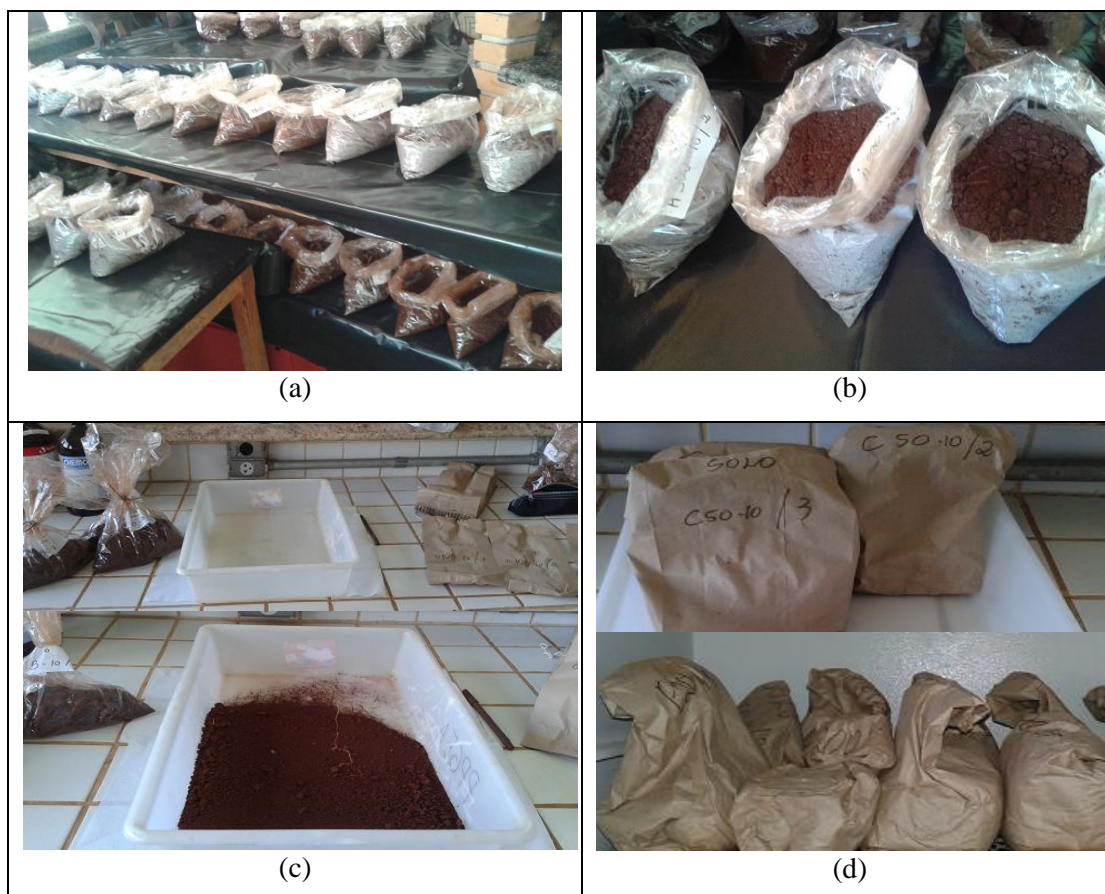


Figura 17 - Secagem das amostras de solo ao ar livre (a) e (b), destorroamento (c) e secagem em estufa (d).



Figura 18 - Moagem e peneiramento das amostras.

Para a análise do teor total de chumbo, realizada em laboratório terceirizado, as amostras de cada ponto não foram enviadas em triplicata. No entanto, fez-se a composição das triplicatas até cerca de 100 g de amostra, colocadas também em sacos de polietileno etiquetados com lacre. Os pontos de coleta que foram analisados estão presentes na Tabela 9, de acordo com sua importância para a avaliação da contaminação na área estudada.

Tabela 9 - Pontos de coleta de solo enviados para análise de acordo com sua importância para o estudo, totalizando 16 amostras.

<b>Pontos</b>	<b>Importância da análise e interpretação</b>
B50, B100, B300, A0	Observar distribuição da contaminação por deposição atmosférica na direção dos ventos predominantes.
RECARGA (composição dos pontos B0, C0 e C50)	Observar a presença de chumbo nas regiões de maior altitude do terreno que servem de recarga para o lençol freático.
D50, E50	Avaliar a contaminação por escoamento superficial na área da indústria. Associar as concentrações de chumbo com a distância da empresa.
D200, D300, E100, E200, E300, E400, F300	Avaliar a contaminação por escoamento superficial na área da indústria e do depósito e por possíveis transbordamentos das lagoas de efluente. Associar as concentrações de chumbo com a distância da empresa.
CONTROLE	Avaliar a confiabilidade das análises, por se tratar de uma amostra onde não se espera encontrar concentração de chumbo. Indicar o valor de chumbo original do solo.
PROVA	Avaliar se a contaminação na região provém da indústria ou da rodovia, pelo chumbo ter sido utilizado durante muito tempo como aditivo da gasolina. Representa uma amostra fora da área de influência da indústria.

#### 5.2.2.1 Delta pH ( $\Delta$ pH)

O  $\Delta$ pH das amostras de solo corresponde à diferença entre o pH medido utilizando-se KCl 1 M e água como extratores (pH KCl - pH H<sub>2</sub>O).

As análises foram realizadas de acordo com a Embrapa (2009), com o auxílio de um potenciômetro de eletrodos combinados (Figura 19), adicionando-se 25 mL da solução extratora (KCl 1 M ou água) a 10 cm<sup>3</sup> de cada amostra. As amostras permaneceram sob agitação mecânica por 15 minutos e depois em repouso por uma hora. Fez-se a medição com o potenciômetro na suspensão da amostra após agitação manual, ao término do repouso. Os valores das análises foram devidamente registrados.



Figura 19 - Medição do pH das amostras de solo.

#### 5.2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica - CTC

A análise da CTC das amostras de solo foi realizada no IAPAR, seguindo metodologia proposta pela Embrapa (2009). A capacidade de troca catiônica das amostras de solo foi determinada em (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>) como a soma das bases trocáveis (SB) mais a acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>), expressa pela equação a seguir, onde o valor SB corresponde à saturação por bases igual a Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup>.

$$CTC = SB + (H^+ + Al^{3+})$$

Para a determinação de cálcio e magnésio trocáveis são misturados 10 cm<sup>3</sup> de TFSA juntamente com 100 mL de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, agitando por 5 minutos. Após as amostras decantarem por uma noite, pipeta-se 1 mL do extrato e adiciona-se 4,9 mL de lantânio 1 g L<sup>-1</sup>.

A leitura é feita em espectrofotômetro de absorção atômica de chama, com curva de calibração de soluções conhecidas para cálcio e magnésio em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. O teor é dado pela relação a seguir, onde C1 e C2 são as concentrações em mg L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, respectivamente.

$$cmol_c \text{ de } Ca^{2+}/dm^3 = C1 \times 2,5 \quad e \quad cmol_c \text{ de } Mg^{2+}/dm^3 = C2 \times 4,115$$

A determinação potássio trocável é feita com a solução extratora de Mehlich 1. São misturados 10 cm<sup>3</sup> de TFSA com 100 mL de solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>), agitando-se durante 5 minutos e repousando por uma noite. A leitura do extrato é feita em fotômetro de chama. Calcula-se as concentrações por meio de uma reta de padrões, com soluções de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 cmol de K<sup>+</sup> L<sup>-1</sup>, que fornece o coeficiente da reta F<sub>K</sub>. A concentração é obtida pela seguinte relação:

$$cmol_c \text{ de } K^+/dm^3 \text{ na TFSA} = \text{leitura} \times F_K$$

A acidez potencial correspondente aos íons H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup> no solo. Sua extração é feita adicionando-se 75 mL de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 5 cm<sup>3</sup> de TFSA, agitando-se algumas vezes ao dia e decantando por uma noite. São titulados 25 mL, do extrato e da prova em branco, com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>, usando 3 gotas de fenolftaleína a 10 g L<sup>-1</sup>, anotando-se os valores gastos de NaOH. A acidez potencial é dada pela relação a seguir, onde L é o volume gasto para a amostra; L<sub>b</sub> é o volume gasto para o branco; e 1,65 é um fator de correção.

$$cmol_c \text{ de } H^+ + Al^{3+}/dm^3 \text{ de TFSA} = (L - L_b) \times 1,65$$

### 5.2.2.3 Matéria orgânica

De acordo com a Embrapa (1997), o método se baseia na oxidação do carbono orgânico a CO<sub>2</sub> por íons dicromato, em meio ácido, sendo feita a titulação com sulfato ferroso amoniacal, determinada pela expressão a seguir, onde V é o volume de dicromato de potássio utilizado; V<sub>a</sub> é o volume de sulfato ferroso amoniacal usado para a amostra; f é igual ao volume de sulfato ferroso amoniacal usado para o branco.



$$\%C = (V - Va) \times f \times 0,3896$$

A determinação é feita adicionando-se 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,2 mol L<sup>-1</sup> a 1 cm<sup>3</sup> de TFSA triturada em gral, em um erlenmeyer de 250 mL e aquecendo-se em placa elétrica até fervura branda, por 5 minutos. Após a solução esfriar, adiciona-se 80 mL de água destilada, 1 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina a 10 g L<sup>-1</sup>, e, faz-se a titulação em sulfato ferroso amoniacal 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Efetua-se também a prova em branco com 10 mL da solução de dicromato de potássio.

Faz-se a conversão de carbono orgânico para matéria orgânica de acordo com a seguinte relação, utilizando-se o fator de correção de 1,724, por considerar que na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participa com 58%:

$$\textit{matéria orgânica} = C \times 1,724$$

### 5.2.3 Análise físico-química da água

No momento da coleta das quatro amostras de água foi separado um frasco de cada amostra para análises em *in situ*. Foram realizadas as medições de pH, oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade elétrica. Os equipamentos portáteis oxímetro (Politerm, modelo POL-60) e condutivímetro (Instrutherm, Modelo CD-860) foram fornecidos pela UTFPR Londrina. A medida de pH foi realizada com o auxílio de papel indicador de pH (0-14, Merck), devido à indisponibilidade do aparelho portátil na UTFPR Londrina.

### 5.2.4 Digestão das amostras

#### 5.2.4.1 Amostras de solo

A digestão das amostras de solo para a análise do teor total de chumbo por ICP-OES, foi realizado seguindo o método SW 846-3050B da USEPA (1996). Este método é um

procedimento de digestão usado para preparar amostras de sedimento, lodo e solo para a análise por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama ou forno de grafite (F AAS, GF AAS) ou ICP-OES.

Uma quantidade representativa da amostra de solo (1 a 2 g) foi digerida com 10 mL ácido nítrico 1:1 (alta pureza) em um béquer cônico de 250 mL coberto com vidro de relógio, sob aquecimento de 95°C em chapa aquecedora por 15 minutos. Depois do resfriamento da amostra, foram adicionados mais 5 mL de ácido nítrico concentrado por mais 30 minutos. O procedimento foi repetido para assegurar a completa oxidação da amostra. Um volume de 5 mL da amostra foi evaporado sem alcançar a ebulição.

Após o resfriamento da amostra, foram adicionados 2 mL de água ultrapura e 3 mL de peróxido de hidrogênio 30%. O béquer foi coberto com vidro de relógio e submetido novamente à chapa de aquecimento para iniciar a reação com o peróxido. O aquecimento foi realizado lentamente (pois a reação com o peróxido pode ser violenta) até a efervescência desaparecer. A amostra foi resfriada com adição de alíquotas de 1 mL de peróxido, submetidas ao aquecimento até a efervescência mínima, sem alteração, tomando-se o cuidado para não ultrapassar 10 mL de peróxido no total adicionado.

Depois, foram adicionados 5 mL de ácido clorídrico concentrado (alta pureza) e 10 mL de água ultrapura, cobrindo com o vidro de relógio e retornando à chapa de aquecimento por 15 minutos sem alcançar a ebulição. Após o resfriamento, a amostra foi transferida para um balão volumétrico e diluída para 100 mL com água ultrapura. Particulados na amostra digerida que poderiam entupir o nebulizador do equipamento foram removidos por centrifugação. A amostra digerida e diluída, pronta para a análise, obteve uma concentração ácida final de 5% (v/v). Todas as amostras de solo foram preparadas em triplicata.

#### 5.2.4.2 Amostras de água

Na determinação do teor total de chumbo nas amostras de água, uma alíquota de 100 mL da amostra (com agitação prévia) foi transferida para um béquer com adição de 2 mL de ácido nítrico concentrado (alta pureza) e 5 mL de ácido clorídrico concentrado (alta pureza). A amostra foi coberta com vidro de relógio e submetida ao aquecimento (chapa de aquecimento) até 90 °C com redução do volume para 15-20 mL. A amostra foi resfriada e centrifugada para remoção de silicatos ou outro material insolúvel que poderia entupir o

nebulizador do equipamento. Em seguida a amostra foi transferida para um balão volumétrico tendo o volume final ajustado para 100 mL com água ultrapura, estando pronta para a análise. Todas as amostras de água foram preparadas em triplicata.

#### 5.2.5 Determinação do teor total de chumbo nas amostras

A determinação do teor total de chumbo nas amostras de solo e água foi realizada em laboratório terceirizado, pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O equipamento é do modelo Optima 8300 da marca Perkin Elmer (Waltham, MA, USA) com amostrador automático (CETAC Technologies®, Omaha, Nebraska). As soluções usadas para construir a curva de calibração foram preparadas a partir de diluições apropriadas de uma solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Pb (Merck, Darmstadt, Germany). Todas as medidas foram feitas em triplicata. O nebulizador utilizado foi do tipo *Cross Flow*, com vista axial.



Segundo Santos (2005), a argila é muito importante nas trocas catiônicas do solo, atenuando os efeitos de contaminantes. Além disso, a textura argilosa exerce papel fundamental na proteção dos aquíferos, já que a presença de argilominerais retarda o deslocamento vertical do contaminante, devido à diminuição do tamanho dos poros no meio, aumentando a capacidade da zona não saturada de retenção de fluidos.

As análises químicas das amostras de solo, dentre elas: matéria orgânica (C), expressa em  $\text{mg dm}^{-3}$ ; acidez potencial (H+Al); soma de bases (SB), formada pela soma do cálcio, magnésio e potássio, presentes na amostra; e capacidade de troca catiônica (CTC), soma da acidez potencial e da soma de bases; foram analisadas no IAPAR e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análises químicas das amostras de solo enviadas ao IAPAR.

Amostra	$\text{mg dm}^{-3}$		$\text{cmol dm}^{-3}$				
	C	H+Al	Ca	Mg	K	SB	CTC
<b>B100</b>	6,98	6,20	3,02	1,02	0,12	4,16	10,36
<b>C300</b>	25,05	3,17	8,22	1,23	0,44	9,89	13,06
<b>D200</b>	22,57	6,20	4,77	1,31	0,38	6,46	12,66
<b>E200</b>	35,99	3,42	10,77	2,26	1,25	14,28	17,70
<b>F100</b>	27,86	4,27	9,52	2,13	0,50	12,15	16,42

A amostra de solo B100 foi coletada em solo sem cobertura vegetal e com aspecto de ravinamento. Dessa forma, como observado na Tabela 11, esse local sofreu lixiviação dos principais cátions (Ca, Mg e K), assim a CTC deste ponto apresenta-se menor e é formada em grande parte pela acidez potencial (H+Al), que de acordo com a Embrapa (2010) refere-se a um solo pobre, também identificado pela baixa quantidade de matéria orgânica.

A Resolução SEMA 36/2008 atribui que a CTC do Latossolo presente em área de empreendimentos deste ramo seja de no mínimo  $15 \text{ cmol dm}^{-3}$ . Os pontos E200 e F100 apresentaram-se acima deste valor indicado, além de possuir maior quantidade de matéria orgânica no solo.

Os pontos C300 e D200 apresentaram valores próximos de CTC, no entanto, a CTC do ponto D200 é composta em maior parte por acidez potencial, com maior perda de cátions, principalmente de cálcio. Tal característica pode ser associada por este ponto estar inserido em área de cultivo, fazendo com que o solo esteja mais esgotado, além de situar-se em local de maior declividade (ver Figura 12), favorecendo assim a lixiviação do terreno.

Os valores de delta pH ( $\Delta\text{pH}$ ) das amostras de solo (Tabela 12) foram predominantemente negativos, o que demonstra a capacidade do solo em atrair metais pesados catiônicos. Valores de pH em água abaixo de 6 foram identificados para as amostras B100, C50, D50 e E100. O chumbo apresenta maior solubilidade com a diminuição do pH, comportamento usual de metais catiônicos. Em valores de pH acima de 6, o chumbo é adsorvido em superfícies de argila ou em outras formas de carbonatos (MCLEAN e BLEDSOE, 1992).

Tabela 12 - Resultados das análises de pH e  $\Delta\text{pH}$  das amostras de solo.

<b>Amostra</b>	<b><math>\Delta\text{pH}</math></b>	<b>pH (KCl)</b>	<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>
<b>A0</b>	-1.12	6.02	7.15
<b>B0<sup>a</sup></b>	-1.33	5.30	6.63
<b>B50</b>	-0.59	7.80	8.39
<b>B100</b>	-1.19	4.34	5.53
<b>B300</b>	-1.33	4.94	6.27
<b>C0<sup>a</sup></b>	-1.12	5.31	6.43
<b>C50<sup>a</sup></b>	-1.48	4.31	5.79
<b>D50</b>	-1.14	4.58	5.72
<b>D200</b>	-1.53	4.61	6.14
<b>D300</b>	-1.04	5.69	6.73
<b>E50</b>	-1.59	4.86	6.45
<b>E100</b>	-1.59	4.31	5.90
<b>E200</b>	-1.40	6.37	7.78
<b>E300</b>	-1.69	5.56	7.25
<b>E400</b>	-1.26	5.64	6.90
<b>F300</b>	-1.42	5.62	7.04
<b>Prova</b>	-1.74	4.53	6.27
<b>Controle</b>	-0.96	6.45	7.40

<sup>a</sup> Pontos compostos para formar o ponto de Recarga, porém cada um foi analisado separadamente quanto ao pH.

### 6.1.2 Concentração de chumbo

Os resultados das análises de teor total de chumbo nas amostras de solo, em base seca, são apresentados na Figura 21 e na Tabela 13. As análises foram realizadas em

laboratório terceirizado (Laborsolo), com a técnica de ICP-OES, em triplicata. No entanto, os valores apresentados correspondem à média das triplicatas, sendo o formato de resultado disponibilizado pelo laboratório para o cliente, com ausência do desvio padrão das medidas.

De acordo com a Mineropar (2005) os valores originais de chumbo no solo da região de Londrina é de aproximadamente  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ . Como observado, a amostra Controle coletada em área de preservação na Mata do Barão, a 20 km da indústria e em mesma tipologia de solo (latossolo e nitossolo vermelho), apresentou valor ainda abaixo do considerado natural, com cerca de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . A amostra controle foi importante devido à análise realizada corresponder ao chumbo total, incluindo assim os valores originais do solo. Portanto, pode-se pressupor que valores relativamente mais altos que o da amostra Controle apresentam origem antrópica.

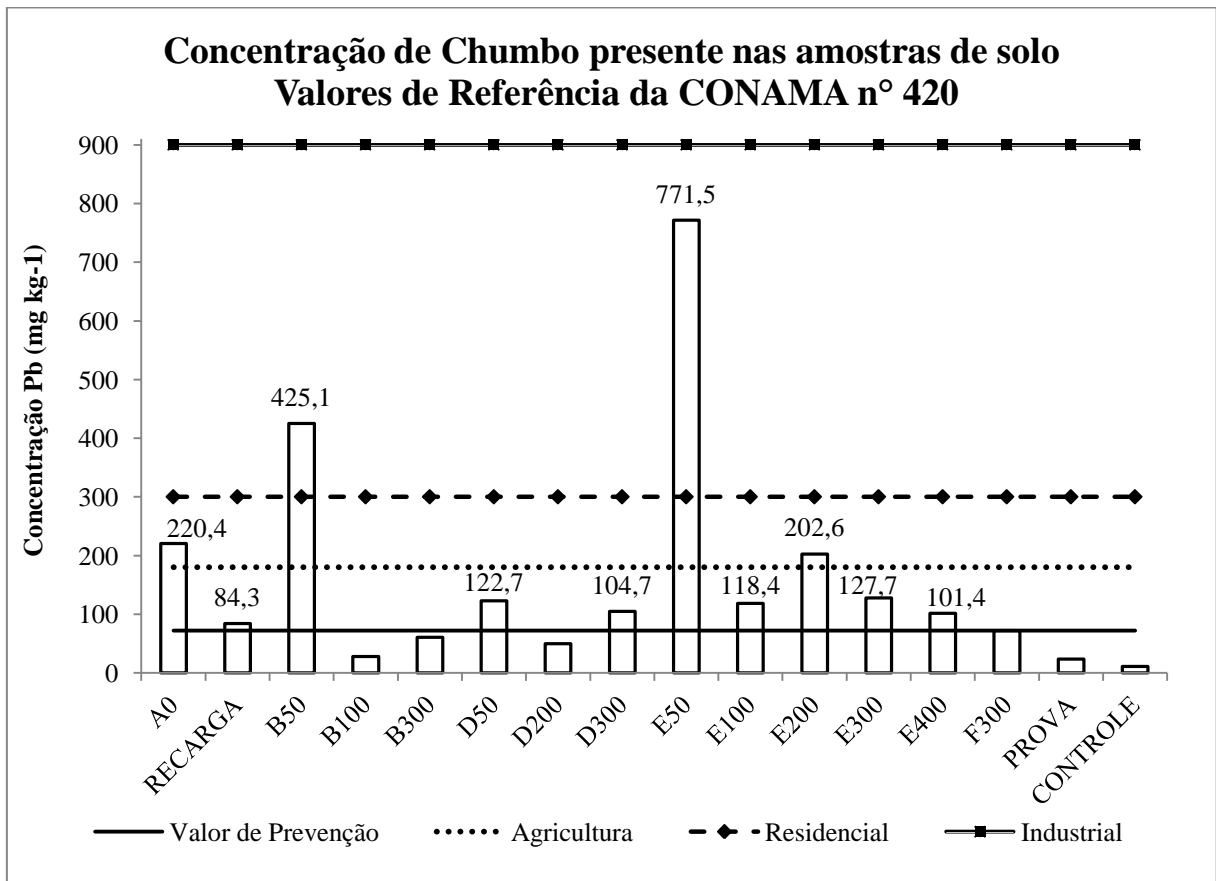


Figura 21 - Gráfico apresentando os resultados de teor de chumbo total no solo, em base seca, junto aos valores de referência da Resolução CONAMA n° 420/2009.

A amostra Prova também apresentou valores considerados próximos aos naturais do solo local, com quase  $24 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este ponto foi posicionado ao lado da Rodovia, à distância maior que 2 km da indústria e contra os ventos predominantes. O baixo teor de chumbo na

amostra Prova confirma a hipótese de que o incremento do metal na região estudada não é proveniente da Rodovia, pelo fato do chumbo ter sido utilizado muito tempo como antidetonante na gasolina (ver item 3.5.1).

Dentro da área de influência da indústria de baterias, somente 4 de 14 amostras (< 30 %) não se apresentaram acima do valor de prevenção proposto pela Resolução CONAMA n° 420/2009 de  $72 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor este 7 vezes maior que o observado na amostra Controle (Figura 21). O valor de prevenção é tido como limite para que o solo possa exercer suas devidas funções, portanto, ao ser ultrapassado, atividades como: a sustentação da vida, a produção de alimentos, a proteção de águas superficiais e subterrâneas, a capacidade adsortiva, as fontes de recursos minerais e a ocupação territorial, entre outras, ficam comprometidas (BRASIL, 2009).

Dentre as 10 amostras de solo que ultrapassaram o valor de prevenção, seis tiveram teor de chumbo entre 80 e  $130 \text{ mg kg}^{-1}$ ; duas entre 200 e  $220 \text{ mg kg}^{-1}$ ; e as duas restantes acima de  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ , ultrapassando assim o limite máximo permitido em área residencial pela Resolução CONAMA n° 420/2009.

O ponto A0, posicionado no muro da empresa, não está diretamente na direção dos ventos predominantes, mas apresentou alto teor de chumbo ( $220,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Neste ponto além da deposição atmosférica, outro fator que pode ter influenciado na contaminação é a presença de árvores plantadas em todo o perímetro da empresa, compondo a cortina verde prevista pela Resolução SEMA n° 36/2008. Estas, ao interceptarem os ventos provenientes da indústria, podem apresentar em suas folhas partículas contendo chumbo, que ao serem lavadas pela chuva contribuem com a contaminação do solo.

Esperava-se observar o decaimento constante nas concentrações de chumbo dos pontos posicionados na direção dos ventos predominantes (B50, B100, B300), como observado por Rieuwerts, Farago e Bencko (1998). Porém, as características locais do solo nestes pontos podem ter influenciado nessa tendência, fazendo com que o ponto intermediário (B100) tivesse concentração menor que o ponto mais distante. O ponto B50 ( $425,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apresentou pH alcalino de 8,39, enquanto o ponto B100, com baixo teor de chumbo ( $28,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), apresentou pH ácido de 5,53. Baixos valores de pH contribuem para que o chumbo passe para a solução do solo, causando maior mobilidade e também disponibilidade para absorção das plantas, como também observado com a Figura 22 (MCLEAN e BLEDSOE, 1992). Portanto, como o ponto B100 apresentou baixo pH, e, como discutido no item anterior, apresentou solo erodido, baixo teor de matéria orgânica e baixa CTC, o chumbo transportado pelo ar e depositado no solo pode ter sido mobilizado. Dessa forma, o ponto



B300, 200 m distante do B100 e com pH acima de 6, apresentou teor de chumbo 3 vezes maior.

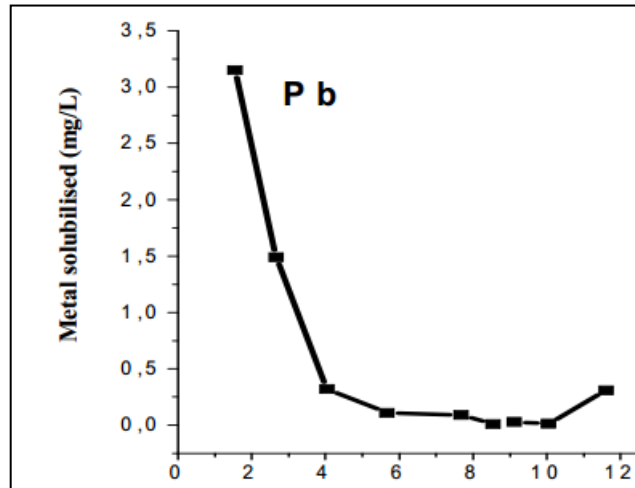


Figura 22 - Efeito do pH na solubilidade do chumbo no solo.  
Fonte: Adaptado de Yobouet et al. (2010).

A Figura 23 apresenta a relação do teor de chumbo nas amostras de solo analisadas em função do pH em água medido. Observa-se tendência do aumento da concentração de chumbo em função do aumento do valor de pH. O ponto E50 apresenta-se bem fora da tendência por possuir um teor de chumbo muito acima dos demais. Os pontos D50, A0 e B50 que possuem distância similar da empresa demonstram correlação positiva entre pH e concentração de chumbo.

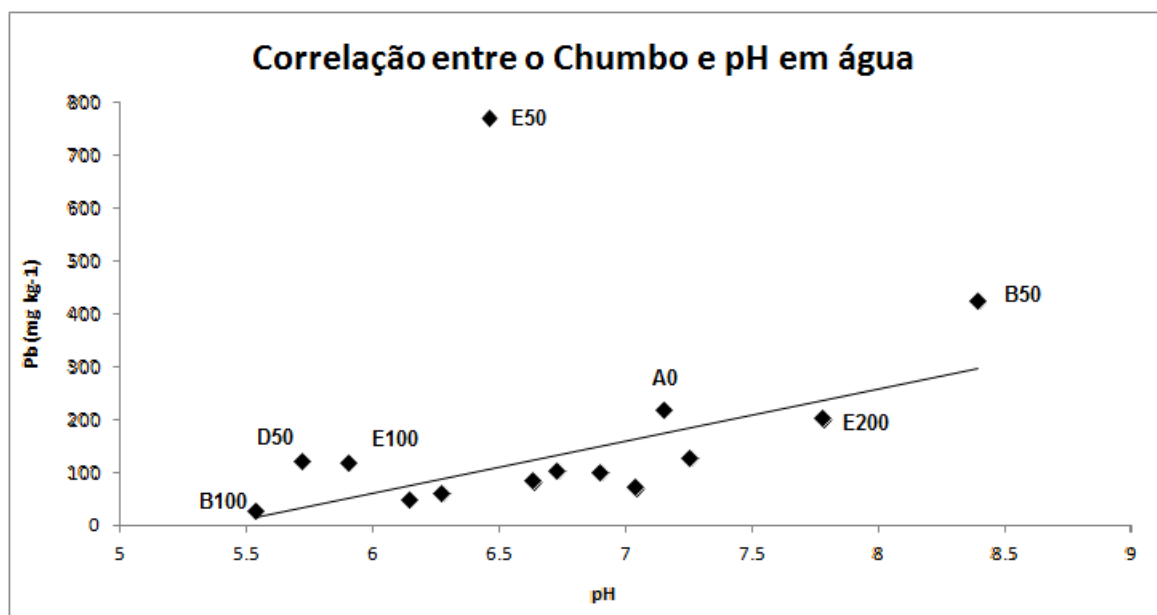


Figura 23 - Gráfico da correlação entre o chumbo total no solo e o pH medido em água.

As frações do solo com cargas dependentes do pH são associadas com as argilas minerais, óxidos, hidróxidos, carbonatos e com a matéria orgânica. Para todas estas frações, sendo orgânicas ou inorgânicas, conforme o pH diminui, o número de sítios negativamente carregados também diminui. Assim, sob condições mais alcalinas, haverá predomínio de cargas negativas (MCLEAN e BLEDSOE, 1992). Dessa forma, em pH alcalino espera-se encontrar maior teor de chumbo retido no solo.

Os maiores teores de chumbo no solo foram identificados próximos da área da indústria, dentro de um raio de 50 m (pontos A0, B50, D50, Recarga e E50). Como observado na Figura 11, os pontos próximos à indústria são também os de maior altitude topográfica, assim, o escoamento superficial no solo contaminado pode servir de fonte de contaminação para os pontos mais baixos e para os corpos hídricos; além disso, regiões mais altas podem servir de área de recarga para a zona saturada do solo, contribuindo com a contaminação das águas subterrâneas. Segundo McLean e Bledsoe (1992) a interação entre o metal pesado e o solo é tal que, quando os metais são introduzidos em sua superfície, estes não têm grande mobilidade vertical a menos que a capacidade de retenção do solo seja ultrapassada.

Os pontos na direção do desnível topográfico (semitransectos D, E e F) mesmo distantes da área industrial apresentaram também alto teor de chumbo. Isto pode ser associado também à presença do depósito da indústria, podendo contribuir com chumbo no solo por disposição inadequada de resíduos e por transbordamento da bacia de rejeitos.

Os pontos posicionados no semitranssecto E apresentaram alto teor chumbo mesmo na distância de 400 m, correspondente ao Fundo de Vale (ver Tabela 13). Nesta área foi observada maior proporção de argila (Tabela 10) e alta capacidade de troca catiônica (Tabela 11), que provavelmente está retendo o chumbo no solo, envolvendo processos de adsorção. Wowk e Melo (2005) verificaram grande capacidade adsorptiva de chumbo em solos de várzea com alta concentração de matéria orgânica (de 40 a 140 g dm<sup>-3</sup>) e alta capacidade de troca catiônica (acima de 19 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), diminuindo a lixiviação do metal. Assim, ambientes com grande deposição de matéria orgânica, como os próximos aos leitos dos corpos hídricos, tendem a apresentar elevação nas concentrações de chumbo.

### 6.1.2.1 Exposição humana

A exposição humana na área de influência da indústria de baterias foi associada com o uso e ocupação do solo e com o Zoneamento Urbano do Município, proposto pela Lei de Uso e Ocupação do Solo n° 7.485 de 1998. A relação dos teores de chumbo encontrados no solo e seu uso e ocupação é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do teor de chumbo total nas amostras de solo e informações do zoneamento urbano e ocupação no terreno.

Amostra	Local da coleta	Cobertura do solo	Zoneamento em vigor*	Pb	Limite <sup>b</sup>	Limite <sup>b</sup>
				total	por uso	zoneamento
				(mg kg <sup>-1</sup> )		
<b>A0</b>	Muro da empresa	Cortina verde	ZC5	220,40	900	300
<b>Recarga<sup>a</sup></b>	Universidade	Gramma	ZC5	84,31	300	300
<b>B50</b>	Universidade	Gramma	ZC5	425,10	300	300
<b>B100</b>	Terreno vazio	Solo erodido	ZC3	28,12	300	300
<b>B300</b>	Terreno vazio	Mato	ZC3	60,83	300	300
<b>D50</b>	Propriedade	Mato	ZR2	122,70	180	300
<b>D200</b>	Propriedade	Milho	ZR2	49,53	180	300
<b>D300</b>	Propriedade	Solo cultivado	ZR2	104,65	180	300
<b>E50</b>	Frente do depósito	Gramma	ZR2	771,45	300	300
<b>E100</b>	Propriedade	Milho	ZR2	118,35	180	300
<b>E200</b>	Propriedade	Milho	ZR2	202,55	180	300
<b>E300</b>	Propriedade	Mato	ZR2	127,70	180	300
<b>E400</b>	Fundo de Vale	Mata ciliar	ZE3	101,40	72 **	72**
<b>F300</b>	Propriedade	Reserva	ZR2	71,94	180	300
<b>Prova</b>	Propriedade	Gramma	ZE1	23,56	300	300
<b>Controle</b>	Mata do Barão	Reserva	Zona rural	10,93	180	180

\* Lei de Uso e Ocupação de Solo de Londrina n° 7.485 de 1998.

\*\* Locais sem uso definido atribuiu-se o valor de prevenção.

<sup>a</sup> Composição das amostras B0, C0 e C50.

<sup>b</sup> Limite mais restritivo seguindo a Resolução CONAMA n° 420/2009.

Nota: ZC3 - Zona Comercial e de Serviços, de apoio à área central. ZC5 - Zona Comercial e de Serviços para atividades de grande escala. ZR2 - Zona Residencial de baixa ocupação. ZE1 - Zona Especial de Equipamentos Institucionais. ZE3 - Zona Especial de Fundo de Vale e Preservação Ambiental (LONDRINA, 1998).

Dentro da área ZR2, ZC3 e ZC5 são permitidas área de residências permanentes; apoio a residência, como creches e hospitais. Nas Zonas de comércio e serviços em questão

(ZC) permitem-se também estabelecimentos com geração de ruído, indústrias sem riscos ambientais e pólos geradores de trânsito. Na ZE1 é permitida a existência de áreas com tráfego esporádico de pessoas, como aeroportos, universidades, centros de pesquisa, estádios, autódromos, etc. A ZE3 visa prioritariamente a preservação ambiental e a recreação (LONDRINA, 1998).

Dessa forma, o uso mais restritivo com amparo legal na região é o residencial, com limite máximo de chumbo total no solo de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo que todos os pontos podem ser avaliados por este limite de acordo com o Zoneamento Urbano, por permitir a presença constante de pessoas. O limite máximo de  $900 \text{ mg kg}^{-1}$  de chumbo no solo da Resolução CONAMA 420/2009, para cenário industrial, não foi considerado para os pontos, pois a área não é atribuída como Zona Industrial (ZI) no Zoneamento Urbano.

Para o ponto E400 de Fundo de Vale admitiu-se o limite de prevenção ( $72 \text{ mg kg}^{-1}$ ), por não ter uso definido, sendo que este foi ultrapassado, apresentando teor de chumbo de  $101,4 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Os pontos que ultrapassam os limites da Resolução CONAMA 420/2009 de acordo com o Zoneamento Urbano para área residencial são os pontos E50, B50. Nota-se a grande proximidade destes pontos da indústria de baterias (cerca de 50 m).

O ponto E50 (Figura 24-a) situa-se no canteiro da marginal, em frente ao depósito da empresa e próximo a um ponto de ônibus, onde facilmente pessoas podem estar expostas.

O ponto B50 (Figura 24-b) situa-se dentro de um centro universitário, que faz divisão com a indústria de baterias. A amostra foi coletada ao lado das salas de aula, onde muitas pessoas estão sendo expostas diariamente.



Figura 24 - Pontos de maior concentração de chumbo total no solo, em (a) E50 e (b) B50.

Em cenário de cultivo agrícola, o limite da Resolução CONAMA 420/2009 é de 180 mg kg<sup>-1</sup>. De acordo com o uso e ocupação do solo identificado no momento da coleta, se enquadrariam neste cenário os pontos D50, D200, D300, E100, E200, E300 e a amostra Controle, por apresentarem plantação ou preparo do solo (Tabela 13). Destes pontos somente a amostra E200 (Figura 25) ultrapassou o valor máximo permitido, apresentando teor de chumbo total de 202,55 mg kg<sup>-1</sup>. Porém, de acordo com o Zoneamento Urbano o limite permitido é 300 mg kg<sup>-1</sup>.

No entanto, os pontos D200, D300, E100 e E200 foram inseridos em cultivo agrícola e apresentaram teor de chumbo mais alto que o valor de prevenção e muito acima do valor natural do solo. Assim, há grande exposição humana ao chumbo se as plantas cultivadas no local tiverem capacidade de absorver e translocar o metal para suas diferentes partes, além da exposição do agricultor ao solo contaminado.

Rangel et al. (2006) e Nogueira et al. (2008) não identificaram grande teor de metais pesados em grãos de milho cultivado em solo contaminado, porém, a disponibilidade do chumbo para as plantas depende das características físico-químicas do solo, portanto, sua presença é no mínimo preocupante.



Figura 25 - Ponto de coleta E200 dentro de área com cultivo de milho.

## 6.2 AMOSTRAS DE ÁGUA

Os resultados das análises físico-químicas da água são apresentados na Tabela 14. Os parâmetros medidos *in situ* foram a condutividade elétrica (CE), a concentração de oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T) e o pH. A concentração total de chumbo (Pb) foi obtida em laboratório terceirizado (Laborsolo) pela técnica de ICP-OES.

Tabela 14 - Resultados das análises físico-químicas da água.

Amostra	pH (fita)	CE	OD	T	Pb total	Limite máximo
		( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	( $\text{mg L}^{-1}$ )	( $^{\circ}\text{C}$ )	(mg L <sup>-1</sup> )	
<b>Poço</b>	5,5	111	6,5	23,6	0,01	0,01*
<b>Nascente</b>	5,0	160	5,3	23,3	0,01	0,01*
<b>Montante</b>	5,5	160	4,7	23,8	0,01	0,01**
<b>Jusante</b>	5,5	230	5,5	24,3	0,02	0,01**

\* CONAMA 396/2008.

\*\* CONAMA 357/2005.

Em relação ao parâmetro pH, as amostras de água, tanto de fonte superficial quanto subterrânea, apresentaram pH relativamente ácido, estando abaixo do padrão de classificação da Resolução CONAMA 357 de 2005, que define pH entre 6 e 9 para águas doces de classe 2 (BRASIL, 2005). Valores baixos de pH na água podem ser associados à presença de matéria orgânica, pela formação de ácidos fúlvicos e húmicos na sua decomposição (OLIVEIRA, 2007).

O pH da água é um parâmetro de grande influência na disponibilidade dos metais pesados, sendo que em águas superficiais, valores altos de pH favorecem sua precipitação nos sedimentos (MELO et al., 2012). Dessa forma, sedimentos com grande quantidade de metais pesados podem se tornar fontes de poluição para a água superficial por diminuição do pH da água (LEMES, FILHO e PIRES, 2003).

Além disso, em pH de 4 a 6 o chumbo pode ser altamente removido por partículas adsorptivas, sendo que acima deste valor tende a se precipitar (SEREZA et al., 2004). No caso de corpos hídricos, essas partículas podem ser carregadas por grandes distâncias até se depositarem, podendo afetar assim, toda a bacia hidrográfica.

Em relação à condutividade elétrica, altos valores foram observados para as 4 amostras de água analisadas (Tabela 14). A Resolução CONAMA 357/2005 não estabelece

padrão de classificação das águas para condutividade elétrica. Porém, de acordo com a CETESB, a condutividade é dependente das concentrações iônicas e da temperatura, assim como da quantidade de sais existentes na coluna d'água, representando, portanto, uma medida indireta da concentração de nutrientes e poluentes. Valores acima de  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$  já indicam impactos ambientais, podendo ser relacionados com despejos industriais e/ou esgotos domésticos em águas superficiais (OLIVEIRA, 2007).

Como esperado, a amostra referente ao poço cacimba apresentou menor condutividade elétrica, pela capacidade do solo de filtrar a água até esta alcançar o nível freático. Porém, a amostra da nascente apresentou a mesma interferência antrópica sobre a condutividade que a amostra a montante do depósito da indústria. Já a amostra a jusante do depósito apresentou condutividade elétrica bem acima das demais amostras, correspondendo a uma elevada concentração de sais, podendo indicar aumento da disponibilidade do chumbo na coluna d'água (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009). Este resultado foi esperado também pelo aspecto mais turvo da água neste ponto, sendo que em alguns locais das margens os sedimentos apresentavam aspecto oleoso, evidenciando assim uma maior interferência antrópica. É importante ressaltar que no ponto a jusante o Córrego Capivara apresenta um fluxo mais lento, tendo maior deposição de partículas e matéria orgânica, podendo receber despejos e grande escoamento superficial, devido à declividade do local. Observa-se também a presença de uma Estação Elevatória de Esgoto acima deste ponto de coleta, que, não prevê nenhum tipo de lançamento, mas, se mal dimensionada pode ocasionar vazamentos e infiltração de esgoto no solo, podendo alterar a qualidade do corpo hídrico mais próximo.

Quanto ao parâmetro temperatura, as amostras não foram divergentes entre si e apresentaram valores inferiores a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A maior temperatura observada foi no ponto a jusante, influenciando positiva e diretamente na condutividade elétrica da água. O aumento da temperatura nas águas superficiais afeta as comunidades aquáticas, diminui a viscosidade e tensão superficial da água e influencia na concentração de oxigênio dissolvido, dentre outros parâmetros, podendo ser relacionado com despejos industriais e depredação das matas ciliares (VON SPERLING, 2005).

Em relação ao oxigênio dissolvido obtido para as amostras (Tabela 14), somente a amostra a montante do depósito apresentou oxigênio dissolvido abaixo do padrão de qualidade para águas doces classe 2, do CONAMA 357/2005, de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . O decréscimo no oxigênio dissolvido na água está associado com a decomposição de matéria orgânica e de nutrientes como nitrogênio e fósforo na água, sendo que as condições de anaerobiose favorecem condições redutoras (VON SPERLING, 2005), onde o ferro e manganês se

solubilizam e podem liberar metais pesados antes adsorvidos, aumentando assim sua disponibilidade na água (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009).

As concentrações observadas para chumbo total nas amostras de água (Tabela 14) de fonte subterrânea (poço e nascente), se apresentaram no limite máximo proposto pela CONAMA n° 396/2008 (ver Tabela 2), de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . As águas subterrâneas geralmente apresentam concentrações menores de contaminantes que águas superficiais (DAWODU e YPEAIYEDA, 2008). No entanto, em locais com presença de solo arenoso, as concentrações de metais pesados em águas de aquíferos livres podem ser até maiores que nas águas superficiais, pela pequena quantidade da fração reativa do solo, associada à argila (FORTUNATO, 2009).

O ponto de coleta de água superficial a montante do depósito da indústria de baterias também apresentou concentração de chumbo total no limite máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 357/2005. No entanto, a amostra a jusante apresentou uma concentração de  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ , acima do valor permitido pelo CONAMA.

Esse mesmo córrego avaliado, Córrego Capivara, foi estudado por Yabe e Oliveira (1998) que observaram valores médios de chumbo total de  $0,29 \text{ mg L}^{-1}$  a montante da indústria de baterias em questão;  $4,5 \text{ mg L}^{-1}$  no local da indústria; e de  $0,51 \text{ mg L}^{-1}$  à jusante, indicando a contaminação por chumbo na área da indústria de baterias estudada. Foi observado que nas análises que apresentaram maiores valores de pH na água superficial ocorreram as menores concentrações de chumbo. E nos meses mais chuvosos ocorreram os picos da concentração de chumbo, associados ao carreamento de partículas de solo, e, conseqüente incremento de Fe e Al, muito presentes na região, contribuindo assim para o decréscimo do pH e disponibilidade de chumbo na água (YABE e OLIVEIRA, 1998).

Os valores encontrados para água superficial neste trabalho estão na ordem de 10 a 100 vezes abaixo dos observados por Yabe e Oliveira (1998). No entanto, ainda há a presença de chumbo no córrego, ressaltando a distância de pelo menos 650 m do ponto, coletado A jusante do depósito. Porém, as coletas realizadas no presente trabalho referem-se à estação mais seca do ano, sendo necessário assim um monitoramento sazonal da água, para verificar se o aumento do escoamento superficial no solo contaminado é capaz de incrementar a presença de chumbo na água.

A diminuição na concentração de chumbo ao longo do tempo pode estar associada com a possível interrupção no lançamento de efluentes pela empresa, considerada também por ISHIKAWA et al. (2009), que encontraram concentração crescente de chumbo no sedimento da Baía Capirava (100 m à frente do ponto a jusante no córrego) até a profundidade de 15-20



cm, diminuindo nas profundidades maiores, associada como um registro histórico da atuação da empresa. Ishikawa et al. (2009) quantificaram a presença de chumbo pseudototal no sedimento de até  $2.082 \text{ mg kg}^{-1}$ , maior que no solo adjacente (próximo a  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e alerta para o alto risco de contaminação nesta área. O chumbo pseudototal é definido pela USEPA (1996) como a porcentagem disponível para o meio ambiente, extraído com solução fortemente ácida de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , mas incapaz de digerir os compostos envolvidos nos silicatos.

A presença de chumbo na água superficial pode estar associada com escoamento superficial em solo contaminado e às características de alta condutividade elétrica e baixo pH da água, tornando o metal adsorvido no sedimento disponível para a água.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com o histórico da área estudada, por décadas, as atividades da indústria de baterias que estava situada neste local geraram grande passivo ambiental, tanto pelo processo de fundição, quanto por disposição de resíduos de forma inadequada, lançamento de efluentes no Córrego Capivara e lançamento de águas residuais de limpeza na galeria de águas pluviais. Sendo assim, a contaminação da região já é algo discutido há muito tempo.

Atualmente, outra empresa se instalou no mesmo local, com processos mais controlados, sem lançamento de efluentes e sem a fundição de chumbo. Porém, o passivo ambiental das empresas anteriores não foi avaliado antes da instalação da empresa atual, dificultando o monitoramento da área e a identificação de impactos que hoje também estão sendo gerados.

Em relação à ocupação urbana da área, conclui-se a existência de um zoneamento urbano inadequado. Quando a primeira indústria foi instalada não havia ocupação urbana, e, conseqüentemente não havia exposição humana significativa. Porém, mesmo os problemas da região sendo conhecidos, foram construídos condomínios residenciais, centros universitários e comerciais exatamente na direção dos ventos predominantes, e em um raio menor que 500 m da indústria, sem se fazer um levantamento prévio do passivo ambiental. Além disso, a Lei de Uso e Ocupação do Solo de Londrina que define o Zoneamento Urbano (Lei nº 7.485), e que permitiu a ocupação residencial na área em questão, foi publicada em 1998, época que a comunidade acadêmica já tinha voltado os olhos para a área e identificava contaminação causada pela empresa até então, com exemplo do trabalho de Yabe e Oliveira (1998). O Zoneamento Urbano proposto<sup>5</sup> pelo Projeto de Lei nº 228 de 2013, para formular o Plano Diretor do Município também permite áreas residenciais no local estudado.

A área avaliada no presente trabalho, por meio das amostras de água e solo, apresentou contaminação por chumbo, pois os teores observados ultrapassaram o valor de prevenção. Sendo assim, é necessário se pensar nas medidas necessárias para evitar a exposição humana na área, que é crescente, principalmente pela ocupação residencial, uso agrícola e pelo tráfego de pessoas dentro da Universidade ao lado da indústria.

O alto teor de chumbo observado na maioria das amostras de solo pode ser devido às suas características físico-químicas (com alto teor de argila, matéria orgânica, capacidade de

---

<sup>5</sup> O Zoneamento Urbano proposto pelo Projeto de Lei nº 228/2013 está disponível na ferramenta online do IPPUL: <http://zoneamentofacil.londrina.pr.gov.br/>.

troca catiônica e  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  quase sempre acima de 6) os quais podem favorecer a retenção do chumbo, permanecendo no ambiente. A retenção do chumbo no solo é favorável à proteção dos corpos hídricos e das águas subterrâneas. No entanto, mudanças nas características do solo ao longo do tempo, tais como a degradação da matéria orgânica, alterações no pH, potencial redox e composição do solo, devido ao tipo de manejo ou por processos de intemperismo natural, pode solubilizar o metal pesado, tornando-o disponível (MCLEAN e BLEDSOE, 1992).

Mesmo não tendo ultrapassado o valor limite proposto pela legislação, é importante ressaltar a preocupação com a água do poço analisado, que é utilizada diretamente para consumo e irrigação. Neste ponto, esperava-se observar concentrações mais baixas de chumbo, porém a presença do metal foi a mesma que na água superficial, mostrando que o solo contaminado pode já estar afetando as águas subterrâneas e sua capacidade adsortiva pode ter sido ultrapassada. Além disso, a análise realizada foi em época de seca, onde a saturação do solo não é tão intensa, sendo assim, seria necessário um monitoramento sazonal da qualidade da água.

É necessário também atentar-se com a qualidade da água do Córrego Capivara, pois está presente no local um grande passivo ambiental da empresa, e as alterações de sua qualidade podem tornar o chumbo, presente no sedimento (Ishikawa et al., 2009), novamente em solução na água, através do assoreamento, inserção de matéria orgânica e decréscimo do pH. Como esses processos são típicos de sistemas lóticos, implicam em elevado potencial de exposição ao metal.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A avaliação da contaminação da área estudada pode ser complementada com a análise do sedimento do Córrego Capivara, estudando as interações do chumbo com compostos presentes nos sedimentos e com a matéria orgânica, podendo provocar a solubilização do chumbo na água e tornando a contaminação ainda mais séria.

Além do sedimento, outra avaliação que pode ser realizada é em relação aos cultivos agrícolas no local. As plantas estão absorvendo o chumbo presente no solo? Está ocorrendo a translocação do metal para as várias partes das plantas ou as raízes são “barreiras eficientes” para impedir essa translocação? Em quanto às raízes tuberosas, como a mandioca, sendo utilizadas nesses cultivos?

A comunidade aquática presente no Córrego Capivara pode fornecer informações relevantes quanto à exposição ao chumbo, de forma a indicar a bioacumulação do metal dentro da cadeia alimentar, com exemplo dos peixes que podem ser consumidos também pela população.

Em relação ao passivo ambiental da indústria de baterias, ele pode ser avaliado com um número maior de amostras de solo distribuídos em todas as direções da empresa e com distâncias maiores englobando também a análise de outros metais pesados, que de acordo com Alloway (2013) são emitidos em indústrias de baterias, entre eles: antimônio, zinco, cádmio, níquel, mercúrio e prata.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC.MED. Intoxicação por chumbo ou saturnismo: o que vem a ser isso? Maio, 2013. Disponível em: <<http://www.abc.med.br/p/sinais.-sintomas-e-doencas/351404/intoxicacao-por-chumbo-ou-saturnismo-o-que-vem-a-ser-isso.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

ALLOWAY, B. J. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3 ed. New York: Springer, 2013.

ANDRADE, J. M. F. Gestão ambiental para implementação da reciclagem de baterias automotivas, controle das recicladoras de chumbo e de suas áreas potencialmente contaminadas. São José do Rio Preto, 2001. Disponível em: <[http://www.mpba.mp.br/atuacao/ceama/material/doutrinas/residuos/gestao\\_ambiental\\_para\\_implementacao\\_da\\_reciclagem\\_de\\_bateria.pdf](http://www.mpba.mp.br/atuacao/ceama/material/doutrinas/residuos/gestao_ambiental_para_implementacao_da_reciclagem_de_bateria.pdf)> Acesso em 10 de jan. 2014.

ANDRADE, M. G. de; MELO, V. F.; GABARDO, J.; SOUZA, L. C. P.; REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I - Fitoextração. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 33, p. 1879-1888, 2009.

ANJOS, J. A. S. A. *Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação /BA*. 2003. 327 f. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

ANVISA. Resolução - RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 30 de agosto de 2013*.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 ed., American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation: Washington, 1995.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BAYCU, G.; TOLUNAY, D.; OZDEN, H.; GUNEBAKAN, S. Ecophysiological and seasonal variations in Cd, Pb, Zn, and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in Istanbul. *Environmental Pollution*. Istanbul, v. 143, p. 545-554, 2006.

BERMUDEZ, G. M. A.; MORENO, M.; INVERNIZZI, R.; PLÁ, R.; PIGNATA, M. L. Evaluating top soil trace elements pollution in the vicinity of a cement plant and former open-cast uranium mine in central Argentina. *Journal of Soils and Sediments*, v. 10, p. 1308-1323, 2010.

BRASIL. *Lei N° 6.938 de 31/08/1981*. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 31 de agosto de 1981*.

BRASIL. Portaria n° 24 de dezembro de 1994. Ministério do Trabalho. . *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 30 de janeiro de 1994*.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 18 de março de 2005*.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 401 de 4 de novembro de 2008. Estabelece os limites máximos de chumbo, cádmio e mercúrio para pilhas e baterias comercializadas no território nacional e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 5 de novembro de 2008*.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 420 de 28 de dezembro de 2009. 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. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 31 de dezembro de 2009*.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 436 de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 26 de dezembro de 2011*.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesquisa Agropecuária brasileira*. Brasília, v. 40, n.4, p. 361-367, abr. 2005.

CELLIGOI, A.; SANTOS, M. M. dos; VIANA, T. R. Análise e Interpretação do Gradiente Hidráulico do Aquífero Freático em uma Área na Região Sul de Londrina - PR. *Revista Geografia*. Londrina, v.10, n.1, p. 79-87, 2001.

CETESB. *Amostragem do solo 6300*. São Paulo, 1999.

CETESB. *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. Brasília, DF, 2011.

CETESB. Chumbo e seus compostos. *Ficha de Informação Toxicológica*. São Paulo, 2012.

DAWODU, M. O.; IPEAIYEDA, A. R. Evaluation of groundwater and stream quality characteristics in the vicinity of a battery factory in Ibadan, Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, v. 7, p. 1933-1938, 2008.

DUNNIVANT, F. M.; ANDERS, E. *A basic introduction to pollutant fate and transport: an integrated approach with chemistry, modeling, risk assessment, and environmental legislation*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2006. 480 p.

EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2. ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

EMBRAPA. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

EMBRAPA. *Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais*. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 8. 2010.

ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem de baterias: análise da situação atual no Brasil. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. n. 2, p. 14-20, 2005.

FERNANDES, J. D.; DANTAS, E. R. B.; BARBOSA, J. N.; BARBOSA, E. A. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. Taubaté: *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional*. v. 7, n. 1, p. 231-255, 2011.

FLEGAL, A. R.; SMITH, D. R. Lead levels in preindustrial humans. *The New England Journal of Medicine*. Massachusetts, 1992.

FORTUNATO, J. M. *Comportamento dos íons chumbo, cobre, níquel e zinco em área de manguezal associado a antigo lixão no Município de Santos - SP*. Dissertação de Mestrado

em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

FUNAYAMA, C. A. R. Efeitos do chumbo sobre o cérebro em desenvolvimento. *Simpósio: Chumbo e a Saúde Humana*. Capítulo II. Ribeirão Preto, 2009.  
HELLER, L; PÁDUA, V. L. de (Org.) *Abastecimento de água para consumo humano*. Belo Horizonte: UFMG, 2006. 859 p.

IBGE. *Manuais Técnicos em Geociências: Manual Técnico de Pedologia*. 2 ed, n. 4. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia, 2007. 316 p.

IBGE. *Censo demográfico 2010*. IBGE cidades, Londrina - PR, 2010. Disponível em <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=411370>> Acesso em 28 de dez. 2013.

IBGE. *Produto Interno Bruto dos Municípios*. IBGE cidades, Londrina - PR, 2011. Disponível em <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=411370>> Acesso em 28 de dez. 2013.

ISHIKAWA, D. N.; NOALE, R. Z.; OHE, T. H. K.; SOUZA, E. B. R.; IEDA, S. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G. Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. *Resvista Química Nova*. v. 32, n. 7, p. 1744-1749, 2009.

KOKOVICH, P. F.; JUNIOR, P. J. A. R. Origem das cargas nos solos. Universidade do Estado do Mato Grosso do Sul, Departamento de Engenharia Florestal. 2008. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAPUUAF/origem-das-cargas-nos-solos>> Acesso em 14 de mai. de 2014.

KREUSCH, M. A. *Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

LEMES, M. J. L.; FILHO, P. M. F.; PIRES, M. A. F. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. *Revista Química Nova*. v. 26, n. 1, p. 13-20, 2003.

LEMO, R.C.; SANTOS, R. D. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 3.ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Embrapa - CNPS, 1996. 83p.



LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. 3 ed. Campinas: Editora Átomo, 2010. 494 p.

LONDRINA. Lei nº 7.485 de 20 de Julho de 1998. Dispõe sobre o Uso e a Ocupação do Solo na Zona Urbana e de Expansão Urbana de Londrina, e dá outras providências. Londrina, 1998.

MANTON, W. I.; ANGLE, C. R.; STANEK, K. L.; KUNTZELMAN, D.; REESE, Y. R.; KUEHNEMANN, T. J. Release of lead from bone in pregnancy and lactation. *Environmental Research*, v. 92, n. 2, p. 139 - 151, 2003.

MANZONI, P.; MINAS, R. *Poluição por chumbo em Santo Amaro da Purificação*. Brasília, 2002. Disponível em: < [http://jangello.unifacs.br/stoamaro/poluicao\\_stoamaro.htm](http://jangello.unifacs.br/stoamaro/poluicao_stoamaro.htm) > Acesso em 10 dez 2013.

MATOS, R. Q.; FERREIRA, O. M. Recuperação de chumbo de baterias automotivas, análise de risco dos resíduos resultantes. *Universidade Católica de Goiás*. Goiania. 2007.

MATTOS, U. A. O.; FORTES, J. D. N.; SHUBO, A. M. R.; PORTELA, L. F.; GÓMEZ, M. B.; TABALIPPA, M.; SHUBO, T. Avaliação e diagnóstico das condições de trabalho em duas indústrias de baterias chumbo-ácidas no Estado do Rio de Janeiro. *Revista Ciência e Saúde Coletiva*. Temas Livres. v. 8, n. 4, p. 1047-1056, 2003.

MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Behavior of Metals in Soils. *Ground Water Issue*. United States Environmental Protection Agency. Washington, 1992.

MELO, V. F.; ANDRADE, M. BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química nova*. v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.

MINEROPAR. *Geoquímica de solo - Horizonte B: Relatório final de projeto*. Curitiba: Mineropar, 2005.

MINOZZO, R.; MINOZZO, E. L.; DEIMLING, L. I.; SANTOS-MELLO, R. Plumbemia em trabalhadores da indústria de reciclagem de baterias automotivas da Grande Porto Alegre, RS. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*. v. 44, n. 6, p. 407 - 412, 2008.

MIRSAL, I. A. *Soil pollution: origin, monitoring and remediation*. 2 ed. Berlin: Springer, 2008. 312 p.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v. 32, p. 2195 - 2207, 2008.

NRIAGU, J.; OLERU, N. T.; CUDJOE, C. CHINE, A. Lead poisoning of children in Africa, III. Kaduna, Nigeria. *The Science of Total Environmental*. Kaduna, Nigeria, 1996.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. *Engenharia Sanitária e ambiental*. v. 9, n.3, p. 211-217, 2004.

OLIVEIRA, M. R. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. Tese de Doutorado em Geologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

ONIANWA, P. C.; FAKAYODE, S. O. Lead contamination of topsoil and vegetation in the vicinity of a battery factory in Nigeria. *Environmental Geochemistry and Health*. Ibadan, Nigeria, jun. 2000.

OYEDELE, D.J.; OBIOH, I. B.; ADEJUMO, J. A.; OLUWOLE, A. F.; AINA, P. O.; ASUBIOJO, O. I. Lead contamination of soils and vegetation in the vicinity of a lead smelter in Nigeria. *The Science of the Total Environment*. Ile-Ife, Nigeria, mar. 1995.

PARANÁ. Resolução SEMA n° 36 de 2008. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos com fundição de chumbo. Secretaria do Estado do Meio Ambiente, Curitiba, 2008.

PARANÁ. Resolução SEMA n° 15 de 30 de março de 2009. Altera o contido no art.12 da Resolução SEMA n° 036/08 e revoga o art.9°. Secretaria do Estado do Meio Ambiente, Curitiba, 2009.

PEDOLOGIA. Relação entre balanço de cargas elétricas, matéria orgânica e soma de bases em perfis de Latossolos ácricos do Brasil. Pedologia Fácil. Disponível em: <[http://www.pedologiafacil.com.br/artig\\_8.php](http://www.pedologiafacil.com.br/artig_8.php)> Acesso em 2 de fev. 2014.

PÉREZ, D. V.; SANTOS, F. T.; COSTA, A. C. S. Teores de metais em solos: o meu 4,2 é igual ao seu 4,2? *Boletim Informativo da SBCS*. p. 22 - 25. 2013.

*PERFIL DE LONDRINA 2004 – Ano-Base 2003.* Prefeitura do Município de Londrina: Secretaria de Planejamento.

PETRY, C. F. *Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES.* Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

PMSB. *Plano Municipal de Saneamento Básico de Londrina - PR: Diagnóstico - 2008/2009.* Prefeitura Municipal de Londrina. Disponível em:  
<[http://www.londrina.pr.gov.br/dados/images/stories/Storage/gabinete/PMSB/diagnostico\\_londrina\\_completo\\_corrigido29out09.pdf](http://www.londrina.pr.gov.br/dados/images/stories/Storage/gabinete/PMSB/diagnostico_londrina_completo_corrigido29out09.pdf)> Acesso em 20 de jan. 2013.

PORTAL DA EDUCAÇÃO. A terapia por quelação. Março, 2013. Disponível em:  
<<http://www.portaleducacao.com.br/educacao/artigos/39181/a-terapia-por-quelacao>> Acesso em 25 de jan. 2014.

PREFEITURA DE LONDRINA. RPPN Mata do Barão. Disponível em:  
<[http://www.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=238:rppn-mata-do-barao&catid=14:ambiente&Itemid=191](http://www.londrina.pr.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=238:rppn-mata-do-barao&catid=14:ambiente&Itemid=191)> Acesso em 12 de jun. de 2014.

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J. F. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. *Revista Brasileira de Ciências do Solo.* v. 30, p. 583-594, 2006.

RIEUWERTS, J. S.; FARAGO, M.; BENCKO, V. Topsoil and housedust metal concentrations in the vicinity of a lead battery manufacturing plant. *Environmental Monitoring and Assessment.* Prague, Czech Republic, 1998.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à química ambiental.* 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

ROGAN, W. J.; WARE, J. H. Exposure to lead in children - How low is low enough? *The New England Journal of Medicine.* 2003.

RISINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A. Resolução CONAMA nº 357 e técnicas espectroanalíticas: Meios adequados aos fins? *Revista Analytica.* n. 22, 2006.

SANTOS, M. M. *Avaliação hidrogeológica para determinação da vulnerabilidade natural do aquífero freático em área selecionada na cidade de Londrina (PR).* Dissertação de Mestrado

em Geociências. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2005.

SANTOS, J. F. *Relatório Técnico 66 - Perfil do Chumbo. Projeto Estal*. Ministério de Minas e Energia. J. Mendo Consultoria. 2009.

SEREZA, T. W.; ARAÚJO, A. L. P.; SANTOS, O. A. A.; GIMENES, M. L. Estudo da remoção de chumbo e cádmio pela adsorção, utilizando como adsorventes, carvão ativado e quitosana. In: *Anais da 56ª Reunião Anual da SBPC*. Cuiabá, 2004.

SHANNON, M. Lead poisoning from an Unexpected Source in a 4-Month-Old Infant. *Grand Rounds in Environmental Medicine*. Boston, v. 106, n. 6, jun. 1998.

SILVA, E. B. *Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma bacia hidrográfica e a avaliação de risco à saúde humana*. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Solos e Nutrição de Plantas), Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 2013

SOARES, W. A. A. *Estudo da distribuição de metais em água, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos do Estado de São Paulo, Brasil*. 2012. 178 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia Nuclear e Aplicações). São Paulo, 2012.

SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. Terra Roxa Estruturada/ Nitossolo vermelho. Embrapa Solos, 2007. Disponível em:  
<[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01\\_98\\_10112005101957.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_98_10112005101957.html)> Acesso em 17 de jan. 2014.

SOUZA, P. F. de. *Determinação de chumbo em açúcar por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite tratado com tungstênio e ródio*. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. *Química Nova*. Porto Alegre, v. 31, n. 2, p. 244-248, 2007.

UEL. Atlas Ambiental da Cidade de Londrina - Tipos de Solos. 2008. Disponível em:  
<<http://www.uel.br/revistas/atlasambiental/NATURAL/TiposdeSolos.jpg>> Acesso em 16 de ago. 2014.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Soil Sampling Quality Assurance User's Guide. *Method 600/8-89/046*. Las Vegas, NV, DC, Environmental Monitoring Systems Laboratory, 1989. Disponível em: <<http://www.epa.gov/esd/cmb/research/bs122.pdf>> Acesso em 13 de nov. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Acid Digestion os Sediments, Sluges, and Soils. *Method 3050B*, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>> Acesso em 13 de nov. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sluges, Soils, and Oils. *Method 3051A*, 2007a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> Acesso em 13 de nov. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Microwave Acid Digestion of Aqueous samples and extracts. *Method 3015*, 2007b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>> Acesso em 13 de nov. 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Method 200.7*, 2007c. Disponível em: <[http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_200\\_7.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_200_7.pdf)> Acesso em 5 de jun. 2014.

USEPA. Lead in Air: Health. 2013. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oaqps001/lead/health.html>> Acesso em 4 dez de 2013.

VON SPERLING, Marcos. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 1).

WHO. Joint fao/who expert committee on food additives: summary and conclusions. World Health Organization. *In: Summary report of the seventy-third meeting of JECFA*. Geneva, 2010.

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, v. 9, n. 4, p. 613-622, jul. 2005.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Revista Química Nova*. v. 21, n. 5, 1998.

YOBOUET, Y. A.; ADOUBY, K.; TROKOUREY, A.; YAO, B. Cadmium, Copper, Lead and Zinc speciation in contaminated soils. *International Journal of Engineering Science and Technology*. v. 2, n. 5, 2010, p. 802-812.

YONG, R. N. *Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2000. 307 p.

YOSHIURA, W. *Análise ambiental preliminar da porção inferior da Bacia Hidrográfica do Ribeirão Três Bocas em Londrina - PR*. 2006. 77 f. Monografia de graduação em Geografia, Universidade Estadual de Londrina.

ZAMBETTA, P. M. A. *Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP*. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agrossistemas), Universidade de São Paulo, Escola superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 2006.

## ANEXO 1 - PLANILHA DE COLETA DE SOLO

COLETA DE AMOSTRAS DE SOLO - UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ												
Semi-transecto	Coordenada prévia		Coordenada campo		Dia da coleta	Horário	Distância (m)	Código	3X ?	Observações	Ocupação do solo	Umidade do solo
	LAT	LONG	LAT	LONG								
A	-23° 20.743	-51° 10.774	s 23 20 44.58	o 51 10 46.44	15/05/2014	09:30	0	A0	SIM	-	Sujo	Seco
A	-23° 20.770	-51° 10.805	s 23 20 46.92	o 51 10 47.58	15/05/2014	10:00	50	A50	SIM	-	Mato alto	Seco
A	-23° 20.865	-51° 10.936	s 23 20 51.9	o 51 10 56.16	15/05/2014	10:30	300	A300	SIM	-	Mato alto	Seco
A	-23° 20.929	-51° 11.031	s 23 20 55.02	o 51 10 59.82	15/05/2014	11:00	500	A500	SIM	-	Mato alto	Seco
B	-23° 20.712	-51° 10.829	s 23 20 41.76	o 51 10 48.3	16/05/2014	14:20	0	B0	SIM	-	Gramma	Seco
B	-23° 20.689	-51° 10.853	s 23 20 43.02	o 51 10 51.96	16/05/2014	14:40	50	B50	SIM	-	Gramma	Seco
B	-23° 20.710	-51° 10.889	s 23 20 42.6	o 51 10 53.34	15/05/2014	16:00	100	B100	SIM	IAPAR - química	Limpo	Seco
B	-23° 20.702	-51° 11.993	s 23 20 41.64	o 51 10 58.98	15/05/2014	16:20	300	B300	SIM	-	Mato alto	Seco
C	-23° 20.669	-51° 10.773	s 23 20 40.62	o 51 10 46.74	16/05/2014	15:00	0	C0	SIM	-	Gramma	Seco
C	-23° 20.639	-51° 10.781	s 23 20 38.58	o 51 10 46.26	16/05/2014	15:30	50	C50	SIM	-	Gramma	Seco
C	-23° 20.618	-51° 10.870	s 23 20 36.84	o 51 10 52.32	16/05/2014	16:00	100	C100	SIM	-	Gramma	Seco
C	-23° 20.562	-51° 10.927	s 23 20 35.22	o 51 10 55.14	15/05/2014	16:40	300	C300	SIM	IAPAR - química	Gramma	Seco
D	-23° 20.617	-51° 10.723	s 23 20 36.6	o 51 10 44.04	30/05/2014	10:10	50	D50	SIM	-	Mato alto	Úmido
D	-23° 20.548	-51° 10.706	s 23 20 32.82	o 51 10 42.6	30/05/2014	10:40	200	D200	SIM	IAPAR - química	Milho	Úmido
D	-23° 20.491	-51° 10.730	s 23 20 30.9	o 51 10 44.16	30/05/2014	11:15	300	D300	SIM	-	Plantação	Úmido
E	-23° 20.653	-51° 10.687	s 23 20 38.82	o 51 10 41.76	30/05/2014	09:50	50	E50	SIM	IAPAR - física	Gramma	Úmido
E	-23° 20.606	-51° 10.652	s 23 20 36.24	o 51 10 40.38	30/05/2014	16:20	100	E100	SIM	-	Milho	Úmido
E	-23° 20.570	-51° 10.622	s 23 20 33.72	o 51 10 39.78	30/05/2014	17:00	200	E200	SIM	IAPAR física/química	Milho	Úmido
E	-23° 20.552	-51° 10.568	s 23 20 33.3	o 51 10 34.56	30/05/2014	15:20	300	E300	SIM	-	Mato alto	Úmido
E	-23° 20.523	-51° 10.504	s 23 20 26.94	o 51 10 30.18	24/06/2014	10:50	400	E400	SIM	IAPAR - física	Fundo de Vale	Úmido
F	-23° 20.676	-51° 10.621	s 23 20 40.62	o 51 10 38.52	30/05/2014	09:30	50	F50	SIM	-	Plantação	Úmido
F	-23° 20.659	-51° 10.565	s 23 20 39.48	o 51 10 33.96	30/05/2014	15:40	100	F100	SIM	IAPAR - química	Gramma	Úmido
F	-23° 20.599	-51° 10.490	s 23 20 36.36	o 51 10 29.88	24/06/2014	10:20	300	F300	SIM	-	Reserva	Úmido
PROVA	-23° 21.281	-51° 9.695	s 23 21 13.14	o 51 9 46.32	24/06/2014	11:30	2000	PROVA	SIM	-	Gramma	Úmido
CONTROLE	-23° 21.918	-51° 10.780	s 23 34 34.10	o 51 00 41.40	09/07/2014	12:30	20000	CONT.	SIM	-	RPPN	Úmido