AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DAS ÁREAS SUSCEPTÍVEIS A
CONTAMINAÇÃO POR METAIS NO PÓLO INDUSTRIAL DE
FUNDIÇÃO EM LOANDA, PARANÁ**

LUCIANA DA CONCEIÇÃO PAVANELLI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de mestre em ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino
Pires

São Paulo
2007

AGRADECIMENTOS

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pela orientação prestada além da oportunidade, paciência, amizade, incentivo e confiança em desenvolver um projeto tão importante.

À pesquisadora do CQMA Dra. Marlene Flues, pelas discussões e informações técnicas tão importantes nas análises de solo.

À pesquisadora Dr. Marycel Cotrim, responsável pelo laboratório de Análises Químicas e Ambientais do CQMA, pelo apoio técnico e informações necessárias aos ensaios no ICP-OES.

Às alunas de iniciação científica Juliana Cristina da Silva e Vanessa Mayumi Nakanishi, pela excepcional e prestativa ajuda na parte experimental.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP, pela oportunidade de realização do projeto.

Aos funcionários da FUNDACENTRO, Dr. Carlos Sérgio da Silva, MSc. João Apolinário, Amarildo e Hyris, pela ajuda na realização das coletas e ensaios.

À FUNDACENTRO, como instituição, pelo apoio, infra-estrutura e financiamento do projeto.

Ao João Apolinário, pelo incentivo e pela sincera amizade.

À Dra. Maria Nogueira Marques, pela ajuda nas discussões estatísticas, pela verdadeira amizade, pelo companheirismo, pelo incentivo e apoio.

À Dra. Nilce Ortiz, pela excepcional contribuição nos termos técnicos e no inglês.

Aos amigos Elias Santana da Silveira, Ajibola Badiru, Luiz Fernando Moracci e Carlos Brito, pela sincera amizade, pelo apoio e pelo companheirismo em todos os momentos.

Aos meus pais, pela contribuição à minha formação profissional e à construção do meu caráter. À minha irmã Paola e meu cunhado Henrique, pelo apoio e pela eterna amizade. Sem vocês nada seria possível. Além do amor incondicional recíproco e único.

À minha família, por compreender meus momentos de ausência.

Ao Darci Lemes, por abrilhantar minha vida com sua música e poesia.

À toda espiritualidade, pela inspiração e incrível proteção.

A certeza

*“Com um suspiro me inspirou
Depois de um passo, logo caminhei
Com todos os segundos, via o dia passar
Com esperança, me via chegar
Entusiasmado, eu sabia, só precisava esperar um pouco
Porque tudo já me havia sido dado,
Então com excelência multipliquei ao investir
Semeiei com alegria e felicidade
Dificuldade?
Seria esquecer que tudo já me havia sido dado!”*

Leões Santal

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DAS ÁREAS SUSCEPTÍVEIS A
CONTAMINAÇÃO POR METAIS NO PÓLO INDUSTRIAL DE FUNDIÇÃO EM
LOANDA, PARANÁ.**

LUCIANA DA CONCEIÇÃO PAVANELLI

RESUMO

As indústrias de fundição e galvanoplastia têm sido investigadas visando melhorar seu processo produtivo de forma a eliminar os possíveis impactos ambientais e melhorar a qualidade de vida e a saúde pública. Na cidade de Loanda-PR existem 23 empresas desse ramo. No presente estudo foi realizada uma avaliação ambiental em amostras de solo coletadas ao redor da maior indústria da região, através da caracterização físico-química do solo e da determinação da concentração dos metais e elementos traço (Ag, Al, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn) extraídos por HNO_3 , para determinação da fração parcial do metal, e por EDTA, para determinação da mobilidade dos metais. O solo da região apresentou-se arenoso, ácido e com baixos índices de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica. A determinação dos metais mostrou incremento de Cu, Zn, Cr, Ni e Pb apenas nos pontos adjacentes à indústria e um alto índice de mobilidade de Cr e Ni. Isso mostra que o solo da região não requer remediação, porém, ainda existe uma preocupação com o lençol freático. Evidencia também a necessidade urgente de melhorias no processo produtivo.

**ENVIRONMENTAL DIAGNOSIS OF SOIL VULNERABILITY TO TOXIC
METALS CONTAMINATION FROM FOUNDRY INDUSTRIES OF LOANDA,
PARANÁ**

LUCIANA DA CONCEIÇÃO PAVANELLI

ABSTRACT

Foundries and electroplating industries have been investigated to improve industrial processes, reducing the external environment impact and promoting human health and welfare. There are 23 industrial plants located in the municipality of Loanda, Paraná, Brazil. The main goal of the project was the evaluation of the soil contamination by toxic metals in the vicinities of their most profitable unit. The soil characterization was performed by physical-chemical measurements and their extractable toxic metals (Ag, Al, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn) content. They were analyzed after the HNO₃ extraction, and also after EDTA extraction. This procedure was adopted to provide additional information about the toxic metals mobility on soil samples. According with the results, the soil is composed by sand with siliceous acid properties, with low content of clay, organic matter and cationic exchange capability. The higher extractable toxic metals concentrations were found for Cu, Zn, Cr, Ni and Pb in the boundary of the industrial plant and their vicinity. The extraction results indicate the soil toxic metals contamination can be considered stabilized with an exception for high mobility elements as Cr and Ni. It was an indication of the need of continuous monitoring and control for Cr and Ni content including periodically groundwater evaluation. Production process must be improved in order to avoid further contamination.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo geral	5
2.2 Objetivo específicos	5
3 ÁREA DE ESTUDO	6
4 PROCESSOS PRODUTIVOS QUE UTILIZAM METAIS.....	10
4.1 O processo de fundição.....	10
4.2 O processo de cromação / douração	23
4.3 Estação de tratamentos de efluentes (ETE).....	28
5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
5.1 Definição, funções, características e propriedades do solo.....	31
5.2 Composição do solo.....	33
5.3 Mobilidade dos metais no solo	36
5.4 Características dos metais	43
6 METODOLOGIA	45
6.1 Materiais e métodos	45
6.1.1 Equipamentos e materiais.....	45
6.1.2 Reagentes e soluções	45
6.2 Coleta das amostras de solo	46
6.3 Pré-tratamento das amostras de solo	57
6.4 Caracterização das amostras de solo	57
6.4.1 Análise Granulométrica	58
6.4.2 Determinação do Potencial hidrogeniônico (pH) em KCl 1mol.L ⁻¹	59
6.4.3 Capacidade de troca catiônica	60
6.4.4 Determinação do carbono total e matéria orgânica.....	61
6.5 Determinação da concentração dos metais	62

6.5.1 Solubilização das amostras por digestão ácida em forno de microondas.....	63
6.5.2 Extração dos metais em solução de EDTA-NH ₄	63
6.5.3 Determinação das concentrações, parcial e disponível em EDTA, dos metais nas amostras de solo	64
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
7.1 Caracterização físico-química do solo.....	66
7.1.1 Determinação do Potencial hidrogeniônico (pH)	66
7.1.2 Análise granulométrica	68
7.1.3 Determinação da capacidade de troca catiônica.....	70
7.1.4 Determinação de carbono total e matéria orgânica.....	71
7.2 Avaliação da contaminação do solo por metais	71
7.2.1 Avaliação da dispersão dos contaminantes	73
7.2.2 Avaliação da mobilidade dos metais	78
7.3 Sugestão de alterações no ambiente de trabalho	87
7.3.1 Alterações nos setores de produção	87
7.3.2 Custo de Implantação do Método 5S	97
7.3.3 Alterações na galvanica	98
7.3.4 Técnicas para reduzir a geração de lodo gerado na ETE	99
8 CONCLUSÃO	102
ANEXOS	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Mapa com a localização do município de Loanda, Paraná (IBGE, 2004)	7
FIGURA 2 - Mapa de Solos identificando os diferentes tipos de solos encontrados no Brasil (IBGE, 2005).....	9
FIGURA 3 – Processo de fundição: Areia usada para fabricação do molde interno (macho)	11
FIGURA 4 – Processo de fundição: Fusão da areia com resina fenólica para confecção do molde interno (macho).....	11
FIGURA 5 – Processo de fundição: Molde interno das peças (macho)	12
FIGURA 6 – Galpão da fábrica onde ocorre a macharia.....	12
FIGURA 7 – Processo de fundição: Montagem do macho na conquinha	13
FIGURA 8 – Processo de fundição: Derramamento do metal fundido na conquinha	14
FIGURA 9 – Processo de fundição: Derramamento do metal fundido na conquinha	14
FIGURA 10 – Processo de fundição: Retirada do molde da conquinha.....	15
FIGURA 11 – Peças fundidas, ainda com o macho, prontas para próxima etapa.....	15
FIGURA 12 – Galpão aberto onde ocorre a fundição	16
FIGURA 13 – Filtro manga usado para exaustão dos fumos metálicos no processo de fundição	16
FIGURA 14 – Policorte – etapa realizada para retirar rebarbas das peças.....	17
FIGURA 15 – Tamboreamento – etapa mecânica para retirada do molde interno das peças por agitação.....	18
FIGURA 16 – Usinagem – etapa para confeccionar roscas e furos nas peças já moldadas	18
FIGURA 17 – Polimento – etapa em que as peças são polidas e lustradas.....	19
FIGURA 18 – Galpão onde ocorre o polimento.....	19
FIGURA 19 – Galpão do setor de galvanica	20
FIGURA 20 – Peças acabadas	20

FIGURA 21 – Setor de montagem	21
FIGURA 22 – Processo de galvanoplastia: Banho de desengraxe	23
FIGURA 23 – Processo de galvanoplastia: Banho de cobre alcalino.....	24
FIGURA 24 – Processo de galvanoplastia: Banho de cobre ácido	25
FIGURA 25 – Processo de galvanoplastia: Peças sendo tiradas do banho de cobre ácido	25
FIGURA 26 – Processo de galvanoplastia: Banho de níquel.....	26
FIGURA 27 – Processo de galvanoplastia: Banho de cromo.....	27
FIGURA 28 – Processo de galvanoplastia: Banho de latão.....	28
FIGURA 29 – Representação da solubilidade, disponibilidade e mobilidade do metal no solo (McBRIDE, 1994).....	37
FIGURA 30 – Imagem satélite com a localização da fábrica e o campo de amostragem	48
FIGURA 31 - Representação esquemática da fonte pontual de poluição, fábrica Imperatriz Metais, e a direção das amostragens utilizadas	50
FIGURA 32 – Direção DV(SO) vista do lado interno da fábrica	51
FIGURA 33 – Campo de amostragem da linha DV(SO)	52
FIGURA 34 – Direção M(SE) vista do lado interno da fábrica.....	52
FIGURA 35 – Estação de tratamento de efluentes	53
FIGURA 36 – Direção SE(NE) vista do lado interno da fábrica.....	54
FIGURA 37 – Campo de amostragem da linha SE(NE).....	54
FIGURA 38 – Imagem de satélite esquematizando a localização da fábrica e do campo de amostragem, com a identificação dos pontos de coleta demarcados nas respectivas latitudes e longitudes (site).....	56
FIGURA 39 - Variação dos valores de pH no eixo da Abscissa, das amostras de solo, em função da distância da fonte pontual de poluição no eixo da Ordenada.....	67
FIGURA 40 - Classificação textual do solo de acordo com a USDA (a) e do solo de Loanda (b)	69
FIGURA 41 - Variação dos valores de CTC no eixo das Abscissas obtidos para as amostras de solo, em função da distância da fonte pontual de poluição no eixo da Ordenada.....	71

FIGURA 42 – Concentração dos metais em amostras de solo (mg Kg^{-1}) na fração parcial nos fração A e B, em função da distância (m) da fonte pontual de poluição nas diferentes direções avaliadas.	74
FIGURA 43 – Dendograma da concentração parcial dos metais em amostras de solo coletadas na fração A (0-30cm de profundidade)	77
FIGURA 44 – Gráfico do tipo <i>box-plot</i> para os valores de Cr obtidos pelo método de extração por EDTA, Não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias).	79
FIGURA 45 - Gráfico do tipo <i>box- plot</i> para os valores de Ni obtidos pelo método de extração por EDTA, não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.	79
FIGURA 46 - Gráfico do tipo <i>box- plot</i> para os valores de Cu obtidos pelo método de extração por EDTA, não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.	80
FIGURA 47 - Gráfico do tipo <i>box- plot</i> para os valores de Zn obtidos pelo método de extração por EDTA, não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.	80
FIGURA 48 - Gráfico do tipo <i>box-plot</i> para os valores de Pb obtidos pelo método de extração por EDTA, não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.	81
FIGURA 49 - Dendograma da concentração disponível em EDTA dos metais em amostras de solo coletadas na fração A (0-30cm de profundidade)	86
FIGURA 50 - Local de despejo de peças rejeitadas após serem fundidas.....	88
FIGURA 51 – Área sem utilização específica	89
FIGURA 52 – Localização do filtro-manga.....	90
FIGURA 53 - Local de despejo de peças rejeitadas após serem fundidas.....	91
FIGURA 54 - Local onde ocorre o processo de fundição	92
FIGURA 55 - Local onde ocorre o processo de galvanoplastia.....	92
FIGURA 56 - Local onde ocorre o processo de fundição	94
FIGURA 57 - Local onde ocorre o processo de confecção dos machos - macharia	94

FIGURA 58 - Local onde ocorre o processo de polimento	95
FIGURA 59 - Local onde ocorre o processo de usinagem	95
FIGURA 60 – Ilustração da perda da solução dos banhos durante a troca das gancheiras de tanque	98
FIGURA 61 – Ilustração do esquema, em corte, de banhos com placas defletoras entre eles	99
FIGURA 62 – Estação de tratamento de efluentes	101
FIGURA A1 – Dispersão do Mg - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Mg em relação à distância da fábrica	111
FIGURA A2 – Dispersão do Al - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Al em relação à distância da fábrica	112
FIGURA A3 – Dispersão do V - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do V em relação à distância da fábrica	113
FIGURA A4 – Dispersão do Cr - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Cr em relação à distância da fábrica	114
FIGURA A5 – Dispersão do Mn - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Mn em relação à distância da fábrica	115
FIGURA A6 – Dispersão do Fe - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Fe em relação à distância da fábrica	116
FIGURA A7 – Dispersão do Co - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Co em relação à distância da fábrica	117
FIGURA A8 – Dispersão do Ni - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Ni em relação à distância da fábrica	118
FIGURA A9 – Dispersão do Cu - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Cu em relação à distância da fábrica	119
FIGURA A10 – Dispersão do Zn - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Zn em relação à distância da fábrica	120
FIGURA A11 – Dispersão do Ag - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Ag em relação à distância da fábrica	121
FIGURA A12 – Dispersão do Pb - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Pb em relação à distância da fábrica	122
FIGURA A13 – Dispersão do Cd - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Cd em relação à distância da fábrica	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição média de diferentes lingotes de latão (Zn-Cu) (CARDOSO & SILVA, 2000).....	22
TABELA 2 - Composição química estimada de um banho de cobre alcalino	24
TABELA 3 - Composição química estimada de um banho de cobre alcalino	24
TABELA 4 - Composição química estimada do banho de níquel brilhante	26
TABELA 5 - Composição química estimada do banho de cromo	27
TABELA 6 - Composição química estimada do banho de latão	28
TABELA 7 - Georreferenciamento dos pontos de amostragem.....	57
TABELA 8 – Frações Granulométricas, em mm, nos sistemas de classificação Norte-americano (USDA) e Internacional (ISSS)	58
TABELA 9 – Capacidade de troca de cátions de diversos materiais do solo (ANDRADE & SOUZA, 1999)	60
TABELA 10 - Condições de operação do sistema (ICP-OES).....	65
TABELA 11 - Resultados da análise química da determinação do pH nas amostras de solo, amostragem no fração A, em função da distância da fonte pontual de poluição nas diferentes direções avaliadas.	67
TABELA 12 - Resultados da análise granulométrica das amostras de solo, amostragem no fração A, em função da distância da fonte pontual de poluição (Fábrica de fundição e processo galvânico) nas diferentes direções avaliadas.	68
TABELA 13 - Resultados da determinação da capacidade de troca catiônica das amostras de solo, amostragem no fração A (0-30 cm profundidade), em função da distância da fonte pontual de poluição (Fábrica de fundição e processo galvânico) nas diferentes direções avaliadas.	70
TABELA 14 - Relação entre as frações A e B dos resultados obtidos da concentração parcial dos metais.	75

TABELA 15 - Relação entre as concentrações disponível em EDTA pelas concentrações parciais das amostras de solo coletadas na direção da linha direção dos ventos (DV(SO)) para determinação da mobilidade de cada metal.	82
TABELA 16 - Relação entre as concentrações disponível em EDTA pelas concentrações parciais das amostras de solo coletadas na direção da linha meio (M(SE)) para determinação da mobilidade de cada metal.	83
TABELA 17 - Relação entre as concentrações disponível em EDTA pelas concentrações parciais das amostras de solo coletadas na direção da linha saída de efluentes (SE(NE)) para determinação da mobilidade de cada metal.	84
TABELA A1: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mg kg^{-1}) nas amostras de solo coletadas a 1m da fonte.	105
TABELA A2: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg^{-1}) nas amostras de solo coletadas a 50 m da fonte.	106
TABELA A3: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg^{-1}) nas amostras de solo coletadas a 100 m da fonte.	107
TABELA A4: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg^{-1}) nas amostras de solo coletadas a 150 m da fonte.	108
TABELA A5: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg^{-1}) nas amostras de solo coletadas a 200 m da fonte.	109
TABELA A6: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg^{-1}) nas amostras de solo coletadas dentro da fábrica.	110
TABELA A7 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Mg.	111
TABELA A8 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Al.	112
TABELA A9 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do V.	113
TABELA A10 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Cr.	114

TABELA A11 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Mn	115
TABELA A12 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Fe.	116
TABELA A13 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Co.	117
TABELA A14 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Ni.	118
TABELA A15 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Cu.	119
TABELA A16 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Zn.	120
TABELA A17 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Ag.	121
TABELA A18 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Pb.	122
TABELA A19 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Cd.	123

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACGIH:** *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* - Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais
- AMUNPAR:** Associação dos Municípios do Noroeste do Paraná
- ANOVA:** Análises de variância
- ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CEPR:** Centro Estadual do Paraná
- CETESB:** Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
- CNEN:** Comissão Nacional de Energia Nuclear
- CQMA:** Centro de Química E Meio Ambiente
- CONAMA:** Conselho Nacional de Meio Ambiente
- CTC:** Capacidade de troca catiônica
- DF:** Ponto de coleta dentro da fábrica localizado no pátio, próximo ao escritório e ao forno de fundição
- DNA:** *Deoxyribonucleic Acid* – Ácido Desoxirribonucleico
- DRT/PR:** Delegacia Regional do Trabalho do Paraná
- DV(SO):** Direção da coleta da linha direção dos ventos
- EDTA:** *Ethylenediamine Tetraacetic Acid* - Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
- EMBRAPA:** Centro Nacional de Pesquisas de Solos
- EPA:** *Environmental Protection Agency* - Agência de Proteção Ambiental Americana
- ETE:** Estação de Tratamento de Efluentes
- FISPQ:** Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
- FUNDACENTRO:** Fundação Jorge Duprat de Medicina e Segurança do Trabalho
- GLP:** Gás liquefeito de petróleo
- GPS:** *Global Positioning System* – Sistema Global de Posicionamento
- IBGE:** Instituto Brasileiro de Geografia E Estatística
- ICP-OES:** *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric* - Espectrômetro de Emissão Óptica Com Fonte de Plasma Induzido
- IPEN:** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISSS: Sociedade Internacional de Ciência do Solo

LV: Latossolo Vermelho

LVa: Latossolo Vermelho Amarelo

M(SE): Direção da coleta da linha meio

NBR: Normas Brasileiras (ABNT)

NR: Norma Regulamentadora

pH: Potencial hidrogeniônico

PIB: Produto interno bruto

PV: Podzólico Vermelho Amarelo

RPM: Rotação por minuto

SBCS: Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

SE(NE): Direção da coleta da linha saída de efluentes

SIAMFESP: Sindicato das Indústrias de Artefatos de Metais Não Ferrosos

SNC: Sistema nervoso central

SST: Saúde e Segurança do Trabalho

TEA: Trietanolamina

USDA: Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

1 INTRODUÇÃO

Os metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade, seja por uma beleza encantadora ou por suas características imediatamente úteis em cada momento próprio. Presentes nas ferramentas que permitem grandes saltos evolutivos, em processos de magia, nas artes e depois nas ciências, eles são parceiros na grande escalada humana.

Mas apesar de tanta e tão extensa conveniência, nem todos os registros são positivos. Isto é, muitos dos metais, ao lado de seus indubitáveis benefícios, também se mostram associados a um legado de injúrias e dores, no plano coletivo e individual. A bem da verdade, esses fatos negativos não derivam das malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados que, por várias vezes, deles foram feitos.

A pergunta que então se explicita é se podem eles, além de suas vantagens trazerem embutidas quantidades de perigo e ameaça. A resposta é sim. A pergunta subsequente automática é como tirar cada proveito de seu uso impedindo simultaneamente qualquer possibilidade ameaçadora?

Aí a resposta é uma só: conhecimento, o qual precisa ser permanentemente buscado e atualizado (CHASIN & PAOLIELLO, 2001).

Não obstante, a marcha acelerada de nossa sociedade tecnológica apresenta ameaças potenciais e reais à saúde humana e levanta problemas-chaves às estruturas políticas e administrativas do Estado moderno. Vivemos hoje uma era química na qual o uso de novos produtos, de tecidos combustíveis, ou de fertilizantes e aditivos alimentares, tem aumentado dramaticamente nos últimos trinta anos. Muitos desses produtos ou seus resíduos surgem no local de trabalho, no ar, na água, no alimento ou no solo, como contaminantes do processo de produção ou consumo (MONTORO & NOGUEIRA, 1983).

Há inúmeros processos industriais, em que os metais e seus compostos, têm um papel fundamental, como nos processos de fundição, siderurgia, de tratamento de superfície, metalurgia, tintas e pigmentos envolvidos nesses processos industriais. Apesar de todo o avanço tecnológico, ainda é preocupante a contaminação ao meio ambiente, água, ar, solo, bem como dos trabalhadores, sendo a razão de discussão de inúmeros trabalhos científicos

(CARDOSO & SILVA, 2000). A preocupação com a qualidade ambiental aumentou significativamente nos últimos anos, evidenciada pela legislação ambiental cada vez mais rígida e pela mudança de comportamento pela sociedade.

Dentro desse contexto, a contaminação do solo também é foco de atenção, pois o solo funciona como um filtro e tem a capacidade de depuração e imobilização de grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alterações da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, à aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e à disposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (CASARINI, 2001). A migração dos poluentes através do solo para as águas subterrâneas e superficiais, constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos principalmente os utilizados para abastecimento público.

Do ponto de vista de saúde pública e da qualidade do solo e das águas subterrâneas, a CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo, adotou valores orientadores denominados valores de referência de qualidade, valores de alerta e valores de intervenção, para subsidiar decisões e o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação (CETESB, 2002).

Um solo é um bem de propriedade privada, não existindo uma abordagem internacional padronizada, pois existe a influência de muitos fatores (aspectos geológicos, aspectos culturais e sociais, forma de uso e ocupação do solo, históricos industriais, aspectos econômicos, sistema legal e administrativo, tecnologias disponíveis, etc.).

A tendência mundial é o estabelecimento de uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade (valores de alerta ou de prevenção e de intervenção) baseados em modelos matemáticos de avaliação de risco, com base em análises de amostras de solo e de água subterrânea (CAMARGO, 2001).

Dessa forma, um solo pode ser considerado isento de contaminação quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural.

O solo é um compartimento natural constituído por componentes minerais e orgânicos, com suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Sua composição é extremamente diversa e governada por muitos fatores. Os elementos metálicos avaliados com maior frequência no solo são: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Al, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb (CETESB,2002).

O Decreto-lei n.º 1.413, de 14 de agosto de 1975, dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais e diz que as indústrias instaladas ou a se instalarem em todo o território nacional são obrigadas a promover as medidas necessárias a prevenir ou corrigir os inconvenientes e prejuízos causados pela poluição e contaminação do meio ambiente.

Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente, causadas por qualquer forma de energia ou de substâncias sólida, líquida ou gasosa, ou combinação de elementos despejados pelas indústrias, em níveis capazes, direta ou indiretamente, de prejudicar a saúde, segurança e o bem-estar da população, criar condições adversas às atividades sociais e econômicas e ocasionar danos relevantes à flora, à fauna e a outros recursos naturais, é considerado poluição industrial (CHASIN & PAOLIELLO, 2001).

Os serviços públicos de segurança e medicina do trabalho e as agências de proteção ambiental vêm, cada vez mais, se deparando com situações críticas em relação a processos produtivos de metais sanitários artesanais.

A FUNDACENTRO, em conjunto com Centro Estadual do Paraná (CEPR), Delegacia Regional do Trabalho do Paraná (DRT/PR) e o Ministério Público do Paraná, vêm desenvolvendo um projeto denominado “Avaliação da Exposição Ocupacional em Processos Produtivos que Utilizam Metais” afim de uma avaliação de fumos metálicos nas fundições em amostras ambientais e biológicas, cujo objetivo geral do projeto é estudar os diferentes processos onde estão presentes os metais e seus compostos e/ou atualizar dados, como indústrias de tratamento de superfície, fundições, curtume etc; e delinear os elementos básicos para a construção de uma estratégia eficaz dos riscos associados ao chumbo, integrando a gestão ambiental e de saúde e segurança do trabalho (SST).

A cidade de Loanda, localizada no extremo oeste do Paraná, foi eleita como local de estudo face à existência de um pólo de fabricação de metais sanitários e peças de torneiras e registros, além de possuir empresas do ramo das galvanicas com os setores de tratamento de superfície (cobreadura, niquelação e cromagem) e de fundição, necessários a neste ramo de atividade.

A cadeia produtiva de metais sanitários de Loanda e região têm o núcleo de atividade composto por duas classes de atividades econômicas: classe 2913 – fabricação de válvulas, torneiras e registros; e classe 2899 – fabricação de outros produtos elaborados de metal (IPARDES, 2004).

Devido à necessidade de avaliar de forma integrada a exposição ocupacional e o meio ambiente, este trabalho visa contribuir para realizar um diagnóstico ambiental do solo, identificando e avaliando os pontos ambientais do processo produtivo em níveis local e regional.

Para desenvolvimento deste trabalho, a pesquisa foi realizada entre o IPEN, a FUNDACENTRO e a DRT-PR. Identificou-se, em visita prévia realizada em dezembro de 2003, que a produção local estava concentrada em um número mínimo de estabelecimentos, mas um grande número de empresas, evidenciados pela subdivisão jurídica (diferentes CNPJ). Das 23 empresas visitadas e avaliadas, localizadas em Loanda, São Pedro do Paraná, Santa Isabel do Ivaí e Santa Cruz do Monte Castelo, foi selecionada uma empresa representativa por ser a maior fábrica da região e ter a maior produção, com 362 funcionários.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar os riscos de contaminação ambiental provenientes do processo das indústrias de fundição da cidade de Loanda, através da determinação da concentração de metais em amostras de solo, visando à adequação do processo de forma a minimizar o impacto ambiental e promover a saúde pública.

2.1 Objetivos específicos

1- Caracterizar o perfil do solo quanto à composição física e química desta região de Loanda-Paraná próximas às indústrias de fundição;

2- Determinar a concentração de metais e elementos traço: prata (Ag), alumínio (Al), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) nas frações parcial e disponível em EDTA presentes nas amostras de solo;

3- Avaliar a contaminação ambiental do solo ou o grau de comprometimento do solo da região de Loanda com base nos resultados obtidos comparativamente aos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB.

3 ÁREA DE ESTUDO

Localizado entre as latitudes 22° 55' 00" S e longitude 58° 19' 00" O - GR, a noroeste do Paraná, o município de Loanda abrange uma área total de 741,684 km² com uma população urbana de 17.933 habitantes e uma população rural de 2.742 habitantes, uma taxa de urbanização de 86,74% e uma taxa de crescimento anual total de 1,74% (IBGE, 2004).

Seu clima é subtropical super-úmido apresentando nos meses mais quentes temperatura média superior a 22° C e nos meses mais frios isentos de geadas temperatura média superior a 18° C, sem estação seca.

O Estado do Paraná possui 18 Associações Microrregionais de Municípios. O município de Loanda faz parte da AMUNPAR - Associação dos Municípios do Noroeste do Paraná (Lei Federal nº10.257 de 10 de junho de 2001). Essa região tem como principal centro os municípios de Paranavaí e Umuarama. Sua extensão geográfica é de 24.600 km² com 6,98% da população do Estado, representando uma densidade demográfica de 25,26 habitantes por km². Apresenta um grau de urbanização de 75% e mais duas características demográficas, o lento crescimento da população urbana (média de 1,3% a.a.), praticamente metade da taxa de crescimento do estado do Paraná, e o acentuado declínio da população rural, com maiores perdas entre todas as regiões do estado, com taxa de aproximadamente -6% ao ano (SEDU PARANACIDADE, 2003).

A participação no PIB do município de Loanda é de 16,46% na agropecuária, 8,94% na indústria, 74,60% nos serviços, produto interno bruto de US\$ 24.311.439,03 %, PIB per capita de US\$ 1.352,06 % e uma população economicamente ativa de 8.979 habitantes. Os principais produtos agrosilvopastoris são bovinos, mandioca e laranja. As indústrias dominantes são de produtos alimentares, metalurgia e mobiliário (SEDU PARANACIDADE, 2004).

A FIG. 1 apresenta o mapa de localização do município de Loanda, Paraná (IBGE, 2004).

FIGURA 1 - Mapa com a localização do município de Loanda, Paraná.
(IBGE, 2004)

Uma característica dessa região é o tipo de solo, em que predominam solos arenosos altamente erodível (Arenito Caiuá), o que compreende a agricultura e o desenvolvimento rural. Responsável mais direto pelo êxodo rural registrado, significou, sobretudo a limitação da cultura cafeeira, importante motor do crescimento anterior da região, ainda que se apresente como muito importante na atual economia da região. O município está localizado em áreas de bacias hidrográficas formadas ao norte pelo rio Paranapanema, a oeste pelo rio Paraná e ao sul pelo rio Ivaí (IPARDES, 2006).

A FIG. 2 apresenta o Mapa de Solos identificando os diferentes tipos de solos encontrados no Brasil. A partir desse mapa, podemos identificar que o município de Loanda apresenta um solo denominado latossolo vermelho (LV).

Este mapa utiliza pela primeira vez a nomenclatura e as especificações recomendadas pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SBCS da Embrapa (1995). Para sua elaboração, foram utilizados os levantamentos exploratórios de solos produzidos pelo Projeto Radam Brasil ao longo das décadas de 1970 e 1980, complementados por outros estudos mais detalhados de solos produzidos principalmente pela Embrapa e pelo IBGE.

Este Mapa foi elaborado pela Diretoria de Geociências do IBGE, através do Departamento de Recursos Naturais e das Divisões de Geociências (Sul, 1º do Nordeste, Norte e Centro-Oeste), e pela EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisas de Solos, a partir de compilações, conversão para o meio digital e de levantamentos de solos produzidos pelo Projeto RADAMBRASIL, pela Diretoria de Geociências do IBGE e pela EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (IBGE, 2005).

Uma característica do município é a expressiva presença de um pólo de indústrias de fundição e galvanoplastia. Existe em Loanda uma grande concentração de empresas relacionadas à fabricação de peças de torneiras e registros e que, além dos setores de tratamento de superfície necessários nesse ramo de atividade, há também os processos de fundição, que requerem ações eficientes para controlar a exposição de trabalhadores aos mais diferentes riscos existentes nestes locais de trabalho. Algumas empresas mantêm só o processo de fundição, outras, fundição e tratamento de superfície juntas, algumas só o tratamento de superfície e outras polimento e afinação.

A seguir, no próximo capítulo, será realizada uma descrição detalhada, com fotos ilustrando todas as etapas do processo produtivo, tomando como base a indústria Metais Imperatriz, empresa selecionada para o trabalho ambiental.

4 PROCESSOS PRODUTIVOS QUE UTILIZAM METAIS

4.1 O processo de fundição

As indústrias de fundição compõem um segmento da economia que emprega cerca de 50.000 trabalhadores, fatura 2,5 bilhões de dólares por ano, em cerca de 1.000 empresas. Grande parte dessas empresas são de pequeno e médio porte, predominando o capital nacional.

O Setor de Fundição tem por característica principal o uso intensivo de mão-de-obra e suas matérias-primas, todas de origem nacional, lhe conferem uma independência do mercado externo. Portanto, gera um número significativo de empregos diretos e indiretos na cadeia produtiva (MDIC, 2003).

O mercado de metais sanitários está inserido no setor de construção civil e movimenta cerca de 600 milhões de reais, segundo estimativas de representante do SIAMFESP - Sindicato das Indústrias de Artefatos de Metais Não Ferrosos, que congrega as empresas do setor. Os produtos que se destacam neste mercado são as torneiras, misturadores, registros e válvulas, sendo também considerados os acessórios para banheiros como complementares das linhas de produtos (SP DESING, 2005).

As fundições são processos industriais muito antigos, que datam de aproximadamente 4000 a.C. Desde essa época, muitos métodos vêm sendo empregados para fundir vários materiais. Dentre os processos, os mais usados são a fundição em areia e suas ramificações. Esta é a mais adequada para o ferro e o aço, com suas altas temperaturas de fusão, mas também predominam para o alumínio, o latão, o bronze, e o magnésio. Através do processo de fundição é possível a obtenção de objetos na forma final vazando líquido ou metal viscoso em um molde preparado, ou em uma forma. A seguir estão descritas as etapas do processo de fundição (ESBRIGUE, 2003):

1ª Etapa - Macharia: o macheiro confecciona os machos (molde interno) de areia com resina fenólica (até 3% de resina fenólica). A fusão desses materiais é feita com maçarico à 180 °C alimentado por gás G.L.P. e após a confecção dos machos, é feita a limpeza das rebarbas dos mesmos utilizando-se uma pequena serra. Nessa etapa pode ocorrer a liberação de fumos

provenientes do aquecimento da areia. As FIG.s 3-6 ilustram o processo descrito.

FIGURA 3 – Processo de fundição: Areia usada para fabricação do molde interno (macho).

FIGURA 4 – Processo de fundição: Fusão da areia com resina fenólica para confecção do molde interno (macho).

FIGURA 5 – Processo de fundição: Molde interno das peças (macho).

FIGURA 6 – Galpão da fábrica onde ocorre a macharia.

2ª Etapa – Fundição / Vazamento: o macho é montado na conquilha (molde externo) e o fundidor derrama o metal fundido no macho. O conquilheiro libera a peça com o macho e passa a conquilha num banho de grafite e álcool, para recomençar o processo. Enquanto o forneiro alimenta o forno com as ligas a serem fundidas. Quando a peça é fundida no macho há decomposição da resina fenólica. A temperatura do metal líquido fica na faixa de 960-980 °C, chegando no máximo 1.050 °C, o forno é abastecido por energia elétrica. Nessa etapa pode ocorrer a liberação de fumos metálicos provenientes da fusão da liga metálica. O forno é equipado com filtro manga.

As FIG.s 7-13 mostram as etapas do processo, o galpão e o filtro manga.

FIGURA 7 – Processo de fundição: Montagem do macho na conquilha.

FIGURA 8 – Processo de fundição: Derramamento do metal fundido na conquitla.

FIGURA 9 – Processo de fundição: Derramamento do metal fundido na conquitla.

FIGURA 10 – Processo de fundição: Retirada do molde da conquitla.

FIGURA 11 – Peças fundidas, ainda com o macho, prontas para próxima etapa.

FIGURA 12 – Galpão aberto onde ocorre a fundição.

FIGURA 13 – Filtro manga usado para exaustão dos fumos metálicos no processo de fundição.

3ª Etapa – Desmoldagem / Limpeza / Usinagem: a peça fundida com o macho passa pelo policorte para cortar os canais das peças. As peças são levadas para o tamboreamento (processo enclausurado) para retirada do macho. As peças passam simultaneamente pelos processos de usinagem (onde as torneiras são usinadas em torno para confecção da rosca), afinação (onde as peças são lixadas para retirar porosidade e aspereza) e polimento (onde as peças são polidas e lustradas para melhor acabamento). Nessas etapas há formação de grande quantidade de poeira metálica.

As FIG.s 14-18 mostram o policorte, tamboreamento, usinagem, polimento das peças e o galpão onde ocorre o processo.

FIGURA 14 – Policorte – etapa realizada para retirar rebarbas das peças.

FIGURA 15 – Tamboreamento – etapa mecânica para retirada do molde interno das peças por agitação.

FIGURA 16 – Usinagem – etapa para confeccionar roscas e furos nas peças já moldadas.

FIGURA 17 – Polimento – etapa em que as peças são polidas e lustradas.

FIGURA 18 – Galpão onde ocorre o polimento.

4ª Etapa – Galvanoplastia: Tratamento de superfície das peças metálicas. Os processos são selecionados de acordo com a demanda do cliente, o qual majoritariamente é cromação e uma pequena parte douração.

As FIG's. 19 e 20 mostram o galpão do setor de galvanica e peças já acabadas.

FIGURA 19 – Galpão do setor de galvanica.

FIGURA 20 – Peças acabadas.

5ª Etapa - Montagem das torneiras, registros.

A FIG. 21 mostra o setor onde ocorre a montagem.

FIGURA 21 – Setor de montagem.

Nas fases de fusão e vazamento no qual o metal passa por um preaquecimento, seguido da fusão propriamente dita, do tratamento, da transferência, do vazamento e do resfriamento do metal, são gerados alguns fatores de risco para saúde humana, em função da necessidade do trabalho ser realizado em elevadas temperaturas e resfriamentos bastante agressivos.

Na fase de moldagem usa-se um processo denominado moldagem em areia, o qual representa uma potente fonte de poluição do ar devido ao sistema de manuseio de areia, em que os moldes são sacudidos para retirada da areia da peça fundida. Além da poeira, há emissão de fumaça e vapor orgânico nessa fase de operação.

Já a fase da macharia (confecção dos moldes internos usado para permitir o metal fundido fluir em torno de um dado espaço a fim de formar a cavidade desejada na peça) é uma fonte potencial de poluição dependendo das condições de operação (GALANTE & MESQUITA, 1981).

A liga de latão é composta por Cu e Zn, e contém várias impurezas distribuídas entre metais, não metais e semi-metais. A porcentagem de zinco varia de 5 a 50%, de acordo com a resistência mecânica requerida pelo processo (SENAI, 2004). A TAB. 1 mostra o resultado de uma análise feita na composição de lingotes usados nessa fábrica (CARDOSO & SILVA, 2000).

TABELA 1 - Composição média de diferentes lingotes de latão (Zn-Cu) (CARDOSO & SILVA, 2000).

Elemento	Composição média (%)		
	Lingote 1	Lingote 2	Lingote 3
Zinco	29,03	30,27	26,81
Cobre	63,72	61,91	65,92
Chumbo	2,65	3,52	2,95
Estanho	1,46	1,79	1,26
Ferro	1,31	0,753	1
Alumínio	1,09	1,16	1,39
Níquel	0,658	0,52	0,498
Silício	0,048	0,045	0,109
Magnésio	0,071	0,019	0,02
Arsênio	0,046	0,043	0,022
Fósforo	0,0012	0,0051	0,012
Manganês	0,0017	0,017	0,031
Antimônio	0,0051	0,051	0,051
Enxofre	0,0045	0,029	0,0009

4.2 O processo de cromação / douração

O processo galvânico é usado para oferecer proteção e embelezamento das peças. A seguir são enumeradas as etapas do processo (ATOTECH 2005, SURTEC, 2003):

1ª Etapa - Pré-tratamento: a peça é mergulhada em desengraxante químico ou eletrolítico, logo após passa por um tanque contendo água para lavagem. Faz-se a ativação ácida na peça mergulhando-a num tanque com ácido sulfúrico a 1-2% v/v. A FIG. 22 mostra uma gancheira dentro do banho de desengraxante.

FIGURA 22 – Processo de galvanoplastia: Banho de desengraxe.

2ª Etapa – Cobre ácido ou alcalino: a peça recebe a deposição de uma camada de cobre através da realização do processo de eletrólise aquosa. Logo após esse processo, a peça é lavada com água e imersa em solução de ácido sulfúrico a 10% v/v, então é lavada novamente. A TAB. 2 mostra a composição do banho de cobre ácido, o qual deve ser operado à temperatura ambiente e

sob agitação. A TAB. 3 mostra a composição do banho de cobre alcalino, o qual deve ser operado a uma temperatura de 40°C. A escolha entre os banhos depende do brilho desejado na peça final. As FIG's. 23 - 25 mostram o processo.

TABELA 2 - Composição química estimada de um banho de cobre ácido.

Substância	Concentração (g L⁻¹)
Sulfato de cobre	200-220
Ácido sulfúrico	55-70

TABELA 3 - Composição química estimada de um banho de cobre alcalino.

Substância	Concentração (g L⁻¹)
Cianeto de cobre	75
Cianeto de potássio	60
Cianeto de sódio	45
Hidróxido de potássio	30

FIGURA 23 – Processo de galvanoplastia: Banho de cobre alcalino.

FIGURA 24 – Processo de galvanoplastia: Banho de cobre ácido.

FIGURA 25 – Processo de galvanoplastia: Peças sendo tiradas do banho de cobre ácido.

3ª Etapa – Níquel brilhante: a peça recebe a deposição de uma camada de níquel através da realização do processo de eletrólise aquosa. Logo após esse processo, a peça é lavada com água e imersa em solução de ácido sulfúrico a 10% v/v, então é lavada novamente. A TAB. 4 mostra a composição do banho de níquel brilhante o qual é operado entre 55-60°C e pH 4,5. A FIG. 26 mostra o processo.

TABELA 4 - Composição química estimada do banho de níquel brilhante.

Substância	Concentração (g L ⁻¹)
Sulfato de níquel	250-300
Cloreto de níquel	40-60
Ácido bórico	40-45

FIGURA 26 – Processo de galvanoplastia: Banho de níquel.

4ª Etapa – Cromaço ou douração:

Cromaço: a peça recebe a deposição de uma camada de cromo através da realização do processo de eletrólise aquosa. Logo após esse processo, a peça é lavada com água e imersa em água quente (80-90°C) para ser levada a

estufa em temperatura acima de 120°C. A TAB. 5 mostra a composição do banho de cromo que trabalha com temperatura entre 38 e 42°C. A FIG. 27 mostra o processo.

TABELA 5 - Composição química estimada do banho de cromo.

Substância	Concentração (g L ⁻¹)
Cromo hexavalente	200-300
Cromo trivalente	2-5
Ácido sulfúrico	1-1,3

FIGURA 27 – Processo de galvanoplastia: Banho de cromo.

Douração: a peça recebe a deposição de uma camada de latão através da realização do processo de eletrólise aquosa. Logo após esse processo, a peça é lavada com água e imersa em água quente (80-90°C) para ser levada a estufa em temperatura acima de 120°C. A TAB. 6 mostra a composição química do banho de latão que trabalha com temperatura entre 38 e 42°C e pH entre 9,5 e 10,5. A FIG. 27 mostra o processo.

TABELA 6 - Composição química estimada do banho de latão.

Substância	Concentração (g L⁻¹)
Cianeto de cobre	43-48
Cianeto de zinco	26-29
Cianeto de sódio	15-20

FIGURA 28 – Processo de galvanoplastia: Banho de latão.

4.3 Estação de tratamento de efluentes (ETE)

O processo de galvanoplastia gera água residual nas lavagens de peças após a imersão nos banhos o que ocasiona o arraste destas substâncias gerando os efluentes. Desta forma todas as substâncias presentes nos banhos estarão presentes nos efluentes em concentrações diferenciadas. Os efluentes são tóxicos, necessitando-se remover metais pesados, cianetos e a correção do pH. O tratamento é feito pela oxidação de cianetos, redução de cromo hexavalente para cromo trivalente e precipitação de metais. A seguir estão

descritas as etapas do processo de tratamento de efluentes (IMHOFF, 1986; RAMALHO, 1991; GIORDANO, 2004; BARBOSA, 2005):

1ª etapa - Precipitação química

A precipitação de metais ocorre pela formação de hidróxidos metálicos, devendo ser verificada a curva de solubilidade dos metais (pH x solubilidade). A maior dificuldade é a precipitação concomitante de diversos metais, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas.

Deve-se observar também se as concentrações mínimas obtidas pelo tratamento quando a precipitação ocorre em um pH comum a diversos metais são inferiores aos limites estabelecidos para lançamento nos corpos receptores ou na rede coletora.

2ª etapa - Oxidação de cianetos

Devido à toxicidade inerente ao íon cianeto é necessária à oxidação desses íons, para destruir as ligações formadas entre os cianetos e os metais tóxicos a esses ligados. Deve-se ressaltar que se os metais estiverem complexados pelos cianetos, torna-se impossível a sua precipitação. Os metais mais comumente ligados ao cianeto são o zinco, o cobre, o níquel, a prata e o cádmio.

A oxidação dos cianetos ocorre pela reação do íon hipoclorito em meio alcalino, com a formação do gás carbônico e nitrogênio. Os metais após a oxidação dos cianetos tornam-se insolúveis na forma de hidróxidos. O tempo da reação é de aproximadamente 1 hora, para as duas etapas.

3ª etapa – Redução do cromo hexavalente

O tratamento adotado consiste na redução do cromo existente (de Cr^{6+} para Cr^{3+}), para que haja precipitação e separação do mesmo. A redução dos cromatos ocorre em meio ácido, adicionando-se ácido sulfúrico até obter um pH entre 2 e 3 e, em seguida, metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) para a redução total dos cromatos é praticamente instantânea, sob o pH 3 demora cerca de 30 minutos e sob o pH 2,5 demora cerca de 10 minutos. Quando o cromo estiver reduzido (ausência de cromatos), efetua-se a neutralização da solução,

adicionando-se hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio em solução a 10-15%, até atingir a faixa de pH adequada entre 6,7-7,2. Tanto na redução, quanto na neutralização, a temperatura não deve exceder a 45°C. O efluente tratado é transferido para um tanque de decantação.

Para que o efluente seja lançado em corpos receptores, é necessário estar dentro dos parâmetros estabelecido pela legislação ambiental Resolução CONAMA nº357 de 2005.

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Definição, funções, características e propriedades do solo

O solo é geralmente definido como a camada superficial da crosta terrestre. É constituído por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos. O solo é a interface entre a terra (geosfera), o ar (atmosfera) e a água (hidrosfera) (ISO 11074-1, 1996). Desempenha inúmeras funções-chave ambientais, econômicas, sociais e culturais, essenciais para a vida, como a produção alimentar e de outra biomassa; armazenagem, filtragem e transformação; habitat e banco de genes; ambiente físico e cultural para a humanidade e fonte de matérias-primas.

O solo é o produto de interações complexas entre o clima, a geologia, a vegetação, a atividade biológica, o tempo e a afetação do solo. As proporções dos seus diversos componentes, sobretudo areias, partículas de sedimentos e argila, matéria orgânica, água e ar, bem como o modo como estes componentes formam, em conjunto, uma estrutura estável, definem o caráter de um solo. Além disso, cada solo contém um número variável de camadas sucessivas, cada uma delas com uma ampla gama de diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Consequentemente, o solo é um meio extremamente variável (COM, 2002).

Foram identificados na Europa mais de 320 tipos de solo principais, com diferenças notáveis quanto às suas propriedades químicas e físicas, mesmo em nível local. Esta diversidade indica que é necessário incorporar um forte elemento local nas avaliações de solo.

O solo é essencialmente um recurso não renovável com taxas de degradação potencialmente rápidas e processos de formação e regeneração extremamente lentos. A quantidade de terras e, logo, de solo disponível para a produção de alimentos por pessoa é limitada. Quando o solo se degrada, fica globalmente menos capaz de desempenhar as suas funções. Por isso, a prevenção, a precaução e a gestão sustentável do solo devem estar no fulcro das políticas de proteção do solo (ARNOLD, 1992).

O solo tem uma capacidade considerável de armazenamento e efeito de tampão, estreitamente relacionada com a sua carga de matéria orgânica. Isto

aplica-se não só à água, aos minerais e aos gases, mas também a um grande número de substâncias químicas. Entre elas incluem-se contaminantes naturais e artificiais, que se podem acumular no solo, mas cuja liberação subsequente pode seguir padrões muito diferenciados. Alguns contaminantes podem ultrapassar os limiares de irreversibilidade da capacidade de armazenamento e de efeito de tampão. As medidas preventivas, baseadas em sistemas de monitorização e de alerta rápido, são essenciais para evitar os danos para o ambiente e os riscos para a saúde pública (COMISSÃO EUROPEIA, 1994).

O solo agrícola é um recurso precioso e limitado, e o seu valor é frequentemente obra do homem ao longo de décadas ou mesmo de séculos. A degradação irreversível deste recurso significa não só arruinar o maior capital de que dispõem os agricultores de hoje, mas também reduzir as possibilidades de exploração agrícola para as gerações futuras (ICONA, 1999).

O solo é um meio vivo dotado de biodiversidade abundante. Esta atividade biológica contribui para a estrutura e a fertilidade dos solos e é, por isso, fundamental para a maioria das suas funções, incluindo a produção alimentar (UNEP, 2000).

Ao contrário do ar e da água, o solo é um componente da terra e está, em geral, sujeito aos direitos de propriedade. Dada a sua grande variedade de funções vitais, manter o bom estado do solo é essencial para a sustentabilidade. Contudo, o solo é cada vez mais ameaçado por toda uma série de atividades humanas que estão a minar a sua disponibilidade e viabilidade em longo prazo (CCI, 2001).

Quando as múltiplas ameaças ocorrem em simultâneo, os seus efeitos tendem a aumentar. Por fim, se nada for feito para combatê-las, podem levar à degradação do solo, que perde então a capacidade de realizar as suas funções. Na União Europeia, calcula-se que 52 milhões de hectares, equivalendo a mais de 16% da superfície terrestre total, estão afetados por um processo de degradação. Nos países candidatos à adesão esta percentagem atinge os 35% (GLASOD, 1990).

A introdução de contaminantes no solo causa a danificação ou a perda de algumas ou várias das suas funções, bem como a possível contaminação cruzada das águas. A presença de contaminantes nos solos acima de determinados níveis acarreta múltiplas consequências negativas para a cadeia

alimentar e, logo, para a saúde humana e para todos os tipos de ecossistemas e outros recursos naturais (LAL, 2000).

A descontaminação do solo é uma operação difícil e com custos muito elevados. As despesas com a descontaminação dos sítios contaminados variam grandemente consoante os Estados-Membros. Em 2000, os Países Baixos investiram 550 milhões de euros em descontaminação, a Áustria 67 e a Espanha 14. Estas disparidades refletem as diferentes percepções da gravidade da contaminação, as diferentes políticas e objetivos de correção e as diferentes formas de estimar as despesas. A Agência Europeia do Ambiente estimou os custos totais da descontaminação dos sítios contaminados na Europa entre 59 e 109 mil milhões de euros (CE, 1999).

A matéria orgânica do solo é composta por materiais orgânicos (restos de raízes de plantas, folhas, excrementos), organismos vivos (bactérias, fungos, minhocas e outra fauna do solo) e húmus, o produto final estabilizado da decomposição dos materiais orgânicos presentes no solo pela ação lenta dos organismos que nele vivem. Ela é, assim, constantemente acumulada e decomposta, para que o carbono seja libertado na atmosfera sob a forma de CO_2 e recapturado através do processo de fotossíntese (CORINE, 1991).

A matéria orgânica desempenha um papel essencial na manutenção das principais funções do solo e é um fator essencial de resistência à erosão e de conservação da fertilidade do solo. Assegura a capacidade de aglutinação e o efeito de tampão do solo, contribuindo assim para limitar a difusão da poluição do solo para a água (CCI, 2000).

5.2 Composição do solo

Os solos são constituídos por três fases: sólida (matriz), líquida (solução do solo) e gasosa (atmosfera do solo). A matriz contém substâncias minerais e a matéria orgânica. As substâncias minerais dividem-se quanto ao tamanho em elementos grosseiros e terra fina, que inclui a areia, o silte e a argila. A proporção das partículas de diferentes dimensões é designada por textura do solo (FERREIRA & JR., 1999).

A fração argila, principal responsável (conjuntamente com a matéria orgânica) pelas propriedades químicas do solo, é principalmente constituída

por minerais argilosos, pertencentes aos grupos da caulinite, esmectite, vermiculite, ilite ou clorite. São minerais com uma predominância de cargas negativas, umas permanentes e outras dependentes do pH. Os minerais argilosos diferem quanto às cargas que transportam, superfície específica, capacidade de fixar íons potássio e amônio, e ainda por serem ou não expansíveis. Na fração argila existem ainda óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e magnésio. Possuem cargas dependentes do pH, podendo apresentar predominância de cargas positivas em solos ácidos (ANDRADE & SOUZA, 1999).

A matéria orgânica inclui uma grande variedade de seres vivos, desde bactérias, fungos e actinomicetas, até protozoários, nemátodos, ácaros e anelídeos. Os organismos do solo, em especial os microrganismos, vão levar a cabo a decomposição de resíduos orgânicos, mas são também responsáveis pela síntese de moléculas orgânicas de elevada estabilidade – as substâncias húmicas – que são o principal constituinte do húmus e contribuem para propriedades tão importantes como a capacidade de retenção de água e nutrientes, e o poder tampão do solo (ANDRADE & SOUZA, 1999).

A solução do solo contém vários elementos na forma de íons livres, ou de complexos e quelatos formados com ligantes minerais e orgânicos.

A atmosfera do solo tem teores mais baixos de oxigênio e mais altos de vapor de água e dióxido de carbono, por comparação com a atmosfera. Um bom arejamento do solo é indispensável para a respiração das raízes e organismos do solo. Em solos compactados, com baixa porosidade, ou em solos alagados, geram-se condições de anaerobiose (baixo potencial redox) que são toleradas apenas por algumas plantas e organismos (ANDRADE & SOUZA, 1999).

A disponibilidade dos nutrientes para as plantas vai depender das entradas e saídas dos elementos no solo e das transformações que aí ocorrem. A conversão entre formas orgânicas e minerais, imobilização e mineralização é uma componente importante na ciclagem do azoto, fósforo, enxofre e micronutrientes. A taxa de mineralização depende das condições de vida dos organismos em termos de características do solo (pH, arejamento, temperatura, e teor de água) e dos resíduos orgânicos (granulometria, teores de lenhina e fenóis) (ANDRADE & SOUZA, 1999).

Para as substâncias inorgânicas de interesse ambiental (metais tóxicos), que ocorrem naturalmente no solo, os valores de referência de qualidade podem ser estabelecidos em função das suas concentrações naturais, levando-se em consideração a variação das propriedades do solo. Entre os metais que ocorrem com maior frequência, destacam-se: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Al, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb (CETESB, 2002).

Segundo SINGH (1996) e STEINNES (1994), os metais em solos são derivados tanto do intemperismo que age sobre o material parental, como de fontes externas naturais (erupção vulcânica) ou antrópicas (indústrias, agricultura).

Dentre as propriedades do solo que afetam a retenção e mobilidade de metais pesados estão o potencial hidrogeniônico (pH), capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, quantidade e tipo de fração argila (argilas silicatadas e óxidos) e competição iônica (MATOS, 1995).

Segundo MATOS et al. (1995b), os solos podem apresentar uma grande variedade de sítios de adsorção, com diferentes propriedades de ligações e grande quantidade de complexos aquoso-iônicos e não iônicos capazes de participarem da adsorção e possivelmente dos processos de precipitação de metais.

Os metais podem, ainda, ser retidos no solo por complexação e quelação pela matéria orgânica, por adsorção específica em óxidos de ferro, alumínio e manganês e oclusão em carbonatos. Os mesmos autores observaram que a classe e horizonte do solo afetaram significativamente a adsorção e consequentemente a mobilidade dos metais (Zn, Cd, Cu, Pb). Dentre os tipos de solos estudados, o podzólico vermelho amarelo - PV, foi o de maior capacidade de retenção dos metais e o latossolo vermelho amarelo - LVa, o de menor capacidade.

NUVOLARI (2000) afirma que embora os teores de matéria orgânica sejam baixos em solos tropicais, sua presença, mesmo em pequenas quantidades, aumenta a superfície específica média dos solos, pelo elevado grau de divisão dessas partículas, provocando mudanças na CTC dos solos.

Em estudos conduzidos por PEREIRA (1995), verificou-se que as concentrações de ferro e alumínio apresentavam uma correlação direta com as

características do solo: idade e distribuição do tamanho das partículas (análise textural).

5.3 Mobilidade dos metais no solo

As concentrações dos metais no solo dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais, da atividade de microrganismos e incorporação pelas plantas (MENA, 1980).

A quantidade absorvida pelo organismo é determinada não somente pela quantidade, mas também pelas propriedades físico-químicas de seus compostos, das quais tamanho e solubilidade são fatores fundamentais (COOGAN et. al, 1989).

Solos são sólidos porosos formados na superfície da Terra por processos de intemperismo derivados de fenômenos biológicos, geológicos e hidrológicos. A parte sólida do solo é composta por 95% de material inorgânico e apenas 5% de matéria orgânica, com teores variáveis dependendo da região (SPOSITO, 1989).

A matéria orgânica e a argila são as principais responsáveis pela sorção do metal no solo (BRADY e BUCKMAN, 1989). A mobilidade do metal no solo faz parte de um processo de desorção ou dissolução do metal seguido de transporte. Por outro lado, a resorção ou precipitação podem imobilizar o metal num outro ponto do solo.

A FIG. 29 representa a solubilidade, disponibilidade e mobilidade do metal no solo. Esta FIG. mostra as possíveis interações do íon metálico solúvel com as frações do solo. O íon se liga as frações, matéria orgânica e óxidos, por troca iônica (ligação eletrostática) e complexação (ligação covalente). A complexação é uma ligação mais forte, necessitando de agentes extratores mais fortes. A interação do íon com a argila ocorre por troca iônica, os precipitados se formam por meio da interação de um cátion com os ânions CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} .

A mobilidade dos metais vai depender das características de cada metal (forma química e concentração) e das características do solo (física, química, mineralógica e biológica).

FIGURA 29 – Representação da solubilidade, disponibilidade e mobilidade do metal no solo (McBRIDE, 1994).

A seguir serão descritas propriedades importante dos metais tóxicos estudados neste trabalho, referentes a mobilidade no solo peculiar a cada metal. Essas informações fora retiradas de literaturas básicas McBRIDE (1994), ALLOWAY (1990) e KABATA et al. (1984).

Prata

O único estado estável de oxidação da Ag em soluções aeradas é +1. O cátion Ag^+ hidrolisa a AgOH apenas em $\text{pH} > 9$. A precipitação de Ag_2O ocorre em $\text{pH} > 12$. Em $\text{pH} < 4$, sua mobilidade nos solos é média, é sorvido por matéria orgânica, óxidos e argila. Em meio neutro ou alcalino, a Ag tem baixa mobilidade devido à coprecipitação em minerais e na matéria orgânica.

O íon Ag^+ tem alta afinidade com ligantes de enxofre, tais como sulfito e sulfato. Quando a matéria orgânica de solo contém grupos sulfídricos, Ag^+ se liga fortemente a fração orgânica dos solos.

Alumínio

O alumínio é a causa da acidez excessiva de solos, sendo um dos responsáveis pelos efeitos desfavoráveis desta sobre os vegetais, por ser um elemento fitotóxico (tóxico aos vegetais).

Em condições de elevada acidez dos solos, podem ocorrer também teores solúveis de outros metais, como manganês e até ferro, também tóxicos para as plantas, se absorvidos em quantidades excessivas (YOSHIOKA; LIMA, 2005).

Outras causas da acidez, segundo Coelho (apud YOSHIOKA; LIMA, 2005), são o cultivo intensivo, pois as plantas retiram do solo os nutrientes essenciais de que necessitam para seu desenvolvimento e produção, e como as adubações são geralmente deficientes em cálcio e magnésio, o solo vai se empobrecendo nessas bases trocáveis, ficando em seu lugar íons de hidrogênio.

Cádmio

As condições oxidantes do intemperismo no solo liberam Cd como íon solúvel e móvel, Cd^{2+} . Este cátion é mais solúvel que Zn^{2+} em soluções ácidas oxidantes e é conhecido por ter alta mobilidade em solos ácidos bem drenados. A alta mobilidade é atribuída ao fato de Cd^{2+} adsorver fracamente na matéria orgânica, argilas e óxidos, a menos que o pH seja maior que 6. Acima de pH 7, Cd^{2+} pode coprecipitar com CaCO_3 ou precipitar como CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ou S^{2-} se a concentração de Cd for alta, podendo limitar sua solubilidade. Portanto, mobilidade e disponibilidade de Cd em solos neutros e alcalinos são baixas.

A combinação de alta disponibilidade em solos e alta toxicidade para animais e humanos tem feito de Cd o elemento de maior preocupação considerando solos tratados com lodo de esgoto.

Cromo

O cromo ocorre em solos no estado de oxidação +3 como cátion Cr^{3+} e 6+ como cromato CrO_4^{2-} . Entretanto, as condições de solo geralmente favorecem a forma catiônica, que complexa com a matéria orgânica e é sorvido pelos óxidos e argilas em $\text{pH} < 4$, imobilizando o cátion. A solubilidade do Cr^{3+} diminui acima de $\text{pH} 4$ e precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ acima de $\text{pH} 5,5$. Além disso, Cr^{3+} substitui Fe^{3+} em estruturas minerais. Portanto, a forma Cr^{3+} é muito imóvel na maioria dos solos e não disponível para plantas, exceto se o solo for excessivamente ácido.

Em pH maior que 5, uma pequena fração de Cr^{3+} se oxida a cromato CrO_4^{2-} , uma forma muito tóxica. Essa oxidação é promovida por óxidos de Mn. Cromato é menos sorvido que o cátion, portanto, sua mobilidade e disponibilidade é maior.

O CrO_4^{2-} tende a ficar mais retido no solo para valores de $\text{pH} < 3$, enquanto o Cr^{3+} tende a ficar retido para valores de $\text{pH} > 7$ (HASSAN, 1996). Entretanto, se os poluentes contendo cromato são aplicados no solo, a maioria ou todo o CrO_4^{2-} é reduzido a Cr^{3+} , especialmente em meio ácido na presença de matéria orgânica presente, pois a matéria orgânica fornece agentes redutores e grupos complexantes, estabilizando a forma Cr^{3+} .

Cromo é considerado um material imóvel, difícil de ser extraído do solo mesmo por agentes químicos agressivos.

Cobalto

Cobalto é encontrado no solo em dois estados de oxidação, Co^{2+} e Co^{3+} , mas o Co^{2+} é dominante na solução do solo. Este metal está associado preferencialmente com óxidos de Fe e Mn devido à sorção e coprecipitação. Existe evidência que os óxidos de manganês oxidam Co^{2+} para Co^{3+} e este é fortemente ligado aos óxidos de manganês. Consequentemente, em condições oxidantes do solo, o cobalto tende a ficar retido.

Quando o $\text{pH} > 7$, a solubilidade do Co diminui por causa do aumento da sorção em óxidos e argilas, complexação em matéria orgânica e possível precipitação do $\text{Co}(\text{OH})_2$. Complexo de Co^{2+} com a matéria orgânica é móvel,

portanto, biodisponível. Cobalto é móvel em solos ácidos, mas menos móvel em solos neutros. Em condições fortemente redutoras, a formação de sulfeto de cobalto pode restringir sua mobilidade.

Cobre

O cobre ocorre nas fases líquidas e sólidas do solo quase que exclusivamente como cátion bivalente (Cu^{2+}). Entretanto, sua redução para Cu^{1+} ou Cu^0 é possível, sob condições redutoras, especialmente haletos e sulfetos. O cobre tende a associar-se com sulfetos formando minerais insolúveis, Cu_2S e CuS . Portanto, em solos redutores, o cobre tem baixa mobilidade. A maioria das frações do solo (óxidos de Mn, Al e Fe, argilas e matéria orgânica) sorve Cu^{2+} fortemente, e esta interação aumenta com o aumento do pH. Em solos com alta concentração de Cu, a precipitação de hidróxido, óxido ou carbonato é possível acima de pH 6. A ligação do complexo de Cu^{2+} com a matéria orgânica é mais forte que qualquer outro metal de transição bivalente. A mobilidade destes complexos é baixa, limitando a biodisponibilidade.

Devido a alta afinidade do Cu^{2+} pelas frações do solo, o cobre é considerado de baixa mobilidade em solos neutros. Em solos alcalinos, os complexos se formam e aumentam sua solubilidade. Portanto, a mobilidade do cobre em solos de pH > 7 pode ser significativa.

Manganês

O manganês ocorre nos solos em três estados de oxidação, +2, +3, e +4. O Mn^{2+} é o íon mais redutor, é o único estável na solução do solo. O íon Mn^{3+} é um oxidante poderoso, tem uma vida muito curta na solução. Mn^{3+} e Mn^{4+} são estáveis somente na fase contínua dos solos, onde formam minerais insolúveis de óxido e de hidróxido em estado variável de estrutura e de oxidação (por exemplo, MnO_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_3$, Mn_3O_4 , $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}$). O íon de Mn^{2+} tem alta mobilidade em pH < 6, podendo reduzir-se. A solubilidade do manganês é controlado pelo potencial redox e pelo pH do solo. O íon de Mn^{2+} é uma espécie muito solúvel em água, formando precipitados de hidróxidos e de

carbonato em $\text{pH} > 7$. Pequenas mudanças no potencial redox do solo ou no pH podem deslocar o Mn^{2+} reação do óxido do manganês. O $\text{pH} < 7$ favorece a redução de óxidos insolúveis.

Níquel

O estado de oxidação +2 é a única forma estável do Ni em solos. O cátion Ni^{2+} tem eletronegatividade similar ao Cu^{2+} , este fato e sua estrutura eletrônica favorece a formação de complexos com a matéria orgânica que são comparáveis em estabilidade com aqueles de Cu^{2+} . O Ni^{2+} coprecipita com óxidos de Mn e Fe nos solos. A sorção em óxidos, aluminossilicatos não cristalinos e argilas é favorecida acima de $\text{pH} 6$, mas para menores valores de pH , o Ni^{2+} se encontra nas frações trocável e solúvel. Por causa da solubilidade diminuir com o aumento do pH , a mobilidade do Ni é considerada média em solos ácidos, tornando-se muito baixa em solos neutros e alcalinos. Em condições redutoras do solo, Ni^{2+} é incorporado com sulfetos que restringe sua mobilidade. Alto conteúdo de matéria orgânica no solo pode liberar o Ni^{2+} do solo como complexos orgânicos solúveis, em $\text{pH} > 8$.

Chumbo

O chumbo existe nos estados de oxidação +2 e +4, particularmente como Pb^{2+} nos solos. Em solos redutores o Pb é muito insolúvel por causa da sua precipitação com o sulfeto gerado da redução do sulfato. Em condições oxidantes o Pb^{2+} torna-se menos solúvel quando o $\text{pH} > 9$. A complexação do Pb^{2+} com a matéria orgânica, sorção em óxidos e argilas, e precipitação como carbonato, hidróxido ou fosfato, são formados em $\text{pH} > 7$, particularmente a complexação com a matéria orgânica. Em solos alcalinos a solubilidade pode aumentar pela formação de complexos solúveis orgânicos e com hidroxila. O Pb^{2+} tem alta afinidade com o óxido de Mn. Pb é o metal tóxico menos móvel no solo, especialmente sob condições redutoras ou alcalinas.

O Pb quando absorvido pelas raízes da planta é pouco transportado para as partes mais altas da planta. Efeitos tóxicos para a planta não têm sido observados, mas sim para os animais.

Vanádio

O Vanádio ocorre principalmente nos estados da oxidação +5 e +4. Entretanto, o íon V^{3+} , que não é estável em soluções aeradas, pode substituir o Fe^{3+} nos minerais tais como óxidos do Fe. O potencial redox do solo determina o estado de oxidação, e conseqüentemente sua solubilidade com o V que tem a mobilidade e o biodisponibilidade muito elevada nos solos oxidados em meio neutro e alcalino. É provável que os ânions do vanádio se ligam a óxidos e em silicatos o mais eficazmente em $pH < 7$. Conseqüentemente, a solubilidade do V deve ser muito alta em pH elevado, mas abaixa se o solo for ácido. A matéria orgânica pode promover a redução do cátion a VO_2 . Observa-se que o elemento tende a associar com a matéria orgânica.

Zinco

O zinco encontra-se num único estado de oxidação no solo, Zn^{2+} . Em solos ácidos e aeróbicos, Zn tem mobilidade média, ligado na matéria orgânica e nas argilas por troca iônica. Entretanto, em $pH > 7$ a sorção em óxidos, aluminossilicatos e complexação com a matéria orgânica diminuem a solubilidade do Zn^{2+} . Conseqüentemente, a mobilidade de Zn em solos neutros é baixa. Em solos ligeiramente básicos a formação de complexo orgânico de Zn pode torná-lo solúvel e aumentar sua mobilidade. Em solos extremamente alcalinos, a formação de complexo aniônico de Zn com hidroxilas pode aumentar a sua solubilidade.

Em solos contaminados com alta concentração de Zn^{2+} , a precipitação de Zn como óxido, hidróxido ou hidroxicarbonato pode limitar a solubilidade de Zn^{2+} em pH igual ou maior que 6. Coprecipitação de Zn^{2+} com óxidos e silicatos é possível.

Em solos redutores, a mobilidade de Zn é restringida pela formação de ZnS , extremamente insolúvel. Em solos ácidos e oxidantes, Zn^{2+} é um dos metais tóxicos mais solúveis e móveis.

5.4 Características dos metais

A toxicidade dos metais em relação a humanos e animais é diferente em termos de absorção e distribuição pelo organismo devido à toxicinética peculiar de cada composto (CHASIN & CARDOSO, 2001). A carcinogenicidade é bastante debatida na literatura e verificada em animais de experimentação (BOYSEN et al., 1982; DOLL et al., 1970; KASPRZAK et al., 1983; SHANON et al., 1984).

O QUADRO 1 relaciona as características relevantes aos metais de interesse nesse trabalho, como concentração média mundial dos solos, pontos de ebulição dos metais componentes da liga de latão a fim de verificar a possibilidade de liberação para o ar e os principais danos causados à saúde se ingeridos ou inalados.

QUADRO 1 - Características relevantes dos metais devido aos processos industriais estudados.

Metal	Concentração mundial média em solos naturais (mg kg⁻¹)*	Ponto de ebulição (°C)	Principais efeitos à saúde	Referência bibliográfica
Al	700	2327	Enfisema ou fibrose pulmonar	ATSDR, 2002 HSDB, 1997
Cd	0,06-1,1	767	Nefro tóxico Carcinogênico	ATSDR, 1999 HSDB, 1992
Cr	7-221	2672	Irritação nasal, úlceras e furos no septo, câncer no pulmão.	ATSDR, 2000 WHO, 2004
Co	1,6-21,5	2870	Diminuição da absorção do iodo, dilatação do coração.	HSDB, 2003

*(McBRIDE, 1994)

QUADRO 1 (continuação)- Características relevantes dos metais devido aos processos industriais estudados.

Cu	6-80	1083,4	Vômitos, diarreia, dano renal e hepático, neurotoxicidade e aumento da pressão.	ATSDR, 2002 WHO, 1993
Fe	-	3000	Pigmentação da pele, lesão pancreática, cirrose hepática Carcinogênico.	HSDB, 2001
Mn	80-1300	1962	Essencial aos processos fisiológicos vegetais e animais SNC – Parkinsonismo mangânico	ATSDR, 2000 WHO, 1981
Ni	4-55	2913	Carcinogênico Dermatite de contato Estrutura DNA	WHO, 1991
Pb	10-84	950	Saturnismo	WHO, 1992
V	5-190	3380	Irritação do trato respiratório e bronquite crônica	HSDB, 1980
Zn	17-125	908	Lesões no trato respiratório	ATSDR, 2003 WHO, 1994

*(McBRIDE, 1994)

6 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, materiais de laboratório, reagentes e soluções utilizadas. Em seguida serão apresentadas as metodologias empregadas na realização dos experimentos.

6.1 Materiais e métodos

6.1.1 Equipamentos e materiais

- Espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma induzido (ICP-OES), Espectro Flame M 120, Spectro Analytical Instruments, equipado com tocha axial, nebulizador concêntrico Meinhard e câmara de spray tipo Scott;
- Sistema digestor por microondas, Provecto Analytical – DGT-100 Plus, com tubos de digestão de hostaflon;
- Centrífuga Fanen – modelo 240;
- Sistema de filtração de soluções em membranas a vácuo; Membrana 0,45 μ m, Millipore;
- Balança analítica – Micronal BG 400;
- Conjunto de peneiras para análise granulométrica
- Frascos de polietileno 100mL;
- Vidraria em geral.
- GPS Carmim

6.1.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (Merck, Baker ou similar). As soluções padrões multi-elementares foram preparadas a partir dos respectivos analitos com certificado de pureza (Merck) de concentração 1.000 mg L⁻¹, em meio 10% (v/v) HNO₃.

As soluções padrões foram preparadas a partir dos seguintes analitos: prata (Ag), alumínio (Al), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn). As calibrações foram executadas com a diluição das soluções multi-elementares para concentrações apropriadas.

Soluções para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) (HESSE, 1971):

- Solução de Trietanolamina (TEA): diluir 90 mL de solução de TEA concentrada para 1,0L de água deionizada e ajustar o pH em 8,1 com solução de ácido clorídrico 2,0 mol L⁻¹. Completar o volume a 2,0L com água destilada em balão volumétrico. Preservar a solução da presença de gás carbônico.
- Solução de cloreto de bário 1,0 mol L⁻¹.
- Solução tampão de cloreto de bário: misturar volumes iguais das soluções de trietanolamina e cloreto de bário.
- Solução de EDTA 0,010 mol L⁻¹.
- Solução de sulfato de magnésio 0,025 mol L⁻¹.
- Solução indicadora de violeta de pirocatecol 0,1%.

Soluções para determinação do Carbono Orgânico (EMBRAPA, 1997):

- Solução de dicromato de potássio 0,167 mol L⁻¹.
- Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol L⁻¹: dissolver 196,07g do sal em 800 mL de água destilada. Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado e completar o volume a 1,0L com água destilada em balão volumétrico. Padronizar essa solução com solução de dicromato de potássio cada vez que for usá-la.
- Solução de difenilamina 1,0%.

6.2 Coleta das amostras de solo

O programa de amostragem de solo foi baseado nos procedimentos adotados pela CETESB, 2002.

O modelo conceitual para elaboração de um plano de amostragem de solo deve ser detalhado o suficiente para identificar claramente as fontes potenciais ou suspeitas da contaminação, tipos e concentrações esperadas dos contaminantes, meio afetado, caminhos de migração e receptores (BYRNES, 1994).

Os dados necessários podem ser diferenciados em categorias, de acordo com o objetivo da investigação. A USEPA (1987) apresenta a seguinte divisão: identificação da fonte/responsável; caracterização do local; segurança e saúde do trabalhador; avaliação do risco a saúde; investigação para remediação; projeto de remediação e monitoramento da remediação.

O objetivo da amostragem do solo é assegurar a obtenção de informações confiáveis a respeito da existência, concentração e distribuição na área investigada de determinadas substâncias, de acordo com o objetivo estabelecido. Devendo ser observados no plano de amostragem a orientação, densidade e forma da malha de amostragem.

Foram observados: a distribuição dos pontos de amostragem; o número de pontos de amostragem; a profundidade de amostragem e o tamanho da amostra (quantidade de amostra necessária). Foi realizada uma única coleta.

A seleção dos pontos de coleta foi baseada no emprego de um esquema com distribuição sistemática dos postos de amostragem (malha de amostragem). Segundo a Agência Ambiental Americana (EPA), a experiência e as considerações teóricas mostram que na maioria dos casos a aplicação de uma malha regular com distribuição sistemática dos postos de amostragem mais práticos gera um retrato da variação das propriedades do solo existentes no local. Tem a facilidade de implantação no campo e a possibilidade de adensamento do número de postos em que for necessário, por meio de amostragem direcionada.

Caso haja obstruções ou impedimentos com equipamentos urbanos, respeitando um direcionamento previamente estabelecido, a amostragem deverá ser alocada o mais próximo do ponto originalmente demarcado, assegurando que a distância entre os dois pontos (original e o demarcado) seja menor que a metade do espaçamento utilizado para a malha (CETESB, 2002).

Foram amostradas e investigadas amostras de solo coletadas nos arredores da maior fábrica da região, localizada à Rua Cristóvão Colombo, 798,

Parque Industrial I, do município de Loanda, Paraná, empresa responsável pela fabricação de torneiras, válvulas e registros, bóias de vazão total e acessórios para banheiro, conforme descrito anteriormente na área de estudo.

A FIG. 30 mostra uma imagem satélite da fábrica com sua respectiva localização, onde pode ser observado que a fábrica está no limiar entre a área urbana e rural da cidade (GOOGLE EARTH, 2007). Na área rural existem fazendas de criação de gados.

FIGURA 30 – Imagem satélite com a localização da fábrica e o campo de amostragem.

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizada como estratégia para coleta de amostras de solo uma malha semi-circular (radial) por esta apresentar-se vantajosa na investigação da distribuição dos poluentes próximos ao foco de contaminação, fornecendo informações detalhadas a respeito da concentração máxima das substâncias no ponto de emissão dos contaminantes, da distribuição da contaminação e da forma da pluma de contaminação. A malha dos pontos de amostragem foi orientada na direção do fluxo de dispersão dos poluentes, os quais, via de regra, seguem a topografia do local ou a direção predominante dos ventos.

A seleção dos pontos de coleta baseou-se, em princípio, no trabalho de SZELES (1994). Foram amostrados 5 pontos na direção dos ventos a partir de 1 metro da principal fonte contaminação, variando-se de 50 em 50m até uma distância total de 200m. Outras duas direções foram amostradas, de acordo com as características da fábrica. Os pontos foram sempre georeferenciados, utilizando GPS Carmim.

A profundidade de interesse para amostragem do solo varia de acordo com o seu uso (agrícola, água subterrânea), população exposta e vias de exposição (CETESB, 1999). Dessa forma, as amostras foram coletadas, utilizando um trado, em duas profundidades distintas:

- A. 0 a 30 cm – solo de superfície, profundidade relevante para absorção via ingestão e via contato direto (absorção termal e via radicular), camada antropogênea, profundidade máxima alcançada por criança e horizonte de cultivo.
- B. 30 a 60 cm – agricultura

A FIG. 31 apresenta a representação esquemática (lay-out) da fábrica, fonte pontual de poluição, com a racionalização da direção das amostragens utilizadas e os pontos coletados. Foi definido também um ponto de coleta dentro da fábrica localizado no pátio, próximo ao escritório e ao forno de fundição, denominado “DF”. Cabe destacar que a fábrica está localizada nos limites da área urbana da cidade de Loanda, tendo cerca de $\frac{1}{4}$ de sua área de divisa com uma fazenda de gado. A frente da Fábrica e demais laterais fazem divisa com área urbana cujas ruas são totalmente asfaltada.

Nota-se que a distribuição dos setores produtivos não favorece um fluxo contínuo de produção, além disso, as principais fontes suspeitas de gerar contaminação estão voltadas para a área rural.

FIGURA 31 - Representação esquemática da fonte pontual de poluição, fábrica Imperatriz Metais, e a direção das amostragens utilizadas.

A linha denominada “DV(SO)” significa direção dos ventos. Nessa linha, a provável contaminação ambiental ocorre pela dispersão dos ventos e é depositada no solo ao longo da distância da fonte contaminadora (forno de fundição). A FIG. 32 apresenta, de forma esquemática, a direção da linha DV(SO) a partir do lado interno da fábrica e a FIG. 33 apresenta de forma esquemática, a direção da linha DV(SO) na parte externa da fábrica, onde foram coletadas as amostras de solo.

A linha denominada “M(SE)” significa linha de direção do meio da fábrica. Nesse ponto há um cano de drenagem (saída) de água da chuva e de lavagem da fábrica. Nesta área existe um foco de provável contaminação que advém das cinzas que saem do forno de fundição e da borra de metal que, geralmente escorre durante o processo de vazamento do metal na conquilha e é arrastada pela água. A FIG. 34 mostra a direção do ponto de coleta das amostras referente à linha M(SE), vista do lado interno da fábrica.

A linha denominada “SE(NE)” significa saída de efluente. Nessa direção, tem-se o escoamento direto sobre o solo da água resultante do tratamento de efluentes da galvanizada. A FIG. 35 mostra os tanques de tratamento do efluente com resíduos de cromo e o tanque de tratamento dos demais efluentes da galvanizada, que após serem tratados, são levados para o tanque de decantação. A FIG. 36 mostra o escoamento do efluente diretamente no solo. A FIG. 37 mostra a direção do campo de amostragem da linha SE(NE).

FIGURA 32 – Direção DV(SO) vista do lado interno da fábrica.

FIGURA 33 – Campo de amostragem da linha DV(SO).

FIGURA 34 – Direção M(SE) vista do lado interno da fábrica.

FIGURA 35 – Estação de tratamento de efluentes.

FIGURA 36 – Direção SE(NE) vista do lado interno da fábrica.

FIGURA 37 – Campo de amostragem da linha SE(NE).

O volume de amostra coletado deve ser suficiente para ser considerado representativo do local onde foi amostrado, sem impedir uma homogeneização satisfatória das sub-amostras que o compõe e possuir material suficiente para execução das análises e replicatas necessárias (CETESB, 1999). Considera-se que 500g de amostras de solo são suficientes para realização dos ensaios, portanto o ideal é coletar 2000g de amostras para garantir a criação de um banco de amostras e material de referência.

Dessa forma, as amostras de solo foram coletadas em dezembro de 2003 e os pontos de coleta foram georreferenciados (EMBRAPA, 1995) (TAB. 7). A FIG. 38 mostra a imagem satélite com os pontos de amostragem demarcados exatamente na respectiva latitude e longitude.

As amostras foram analisadas quanto à composição granulométrica, pH, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e textura (EMBRAPA, 1997; BASTA & GRADWOHL, 2000).

A concentração dos metais foi avaliada quanto a diferentes frações de solo:

a) Concentração de metais parciais - foi obtida em meio ácido por digestão em forno de microondas, segundo o procedimento EPA 3051 (1994) (0,5g de amostra de solo em 10mL ácido nítrico concentrado).

b) Concentração de metais disponíveis em EDTA, sal de amônio. – 2g de solo foram lixiviados por uma hora a 10 rpm, com solução de EDTA-NH₄ 0,05 mol L⁻¹ (URE et al, 1993).

As soluções lixiviadas foram avolumadas e analisadas por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES).

LEGENDA: (📍) ponto de coleta georreferenciado; DV(SO) – direção da coleta da linha direção dos ventos; M(SE) – direção da coleta da linha meio; SE(NE) – direção da coleta da linha saída de efluentes.

FIGURA 38 – Imagem de satélite esquematizando a localização da fábrica e do campo de amostragem, com a identificação dos pontos de coleta demarcados nas respectivas latitudes e longitudes (GOOGLE EARTH, 2007).

TABELA 7 – Georreferenciamento dos pontos de amostragem

Distância da fonte	DV(SO)	M(SE)	SE(NE)
1 m	S 22° 55' 58,7''	S 22° 55' 55,4''	S 22° 55' 53,2''
	W 53° 07' 22,6''	W 53° 07' 19,5''	W 53° 07' 17,9''
50 m	S 22° 56' 00''	S 22° 55' 56,1''	S 22° 55' 52,1''
	W 53° 07' 23''	W 53° 07' 17,8''	W 53° 07' 17,2''
100 m	S 22° 56' 01,9''	S 22° 55' 57,1''	S 22° 55' 50''
	W 53° 07' 23,7''	W 53° 07' 16,4''	W 53° 07' 16''
150 m	S 22° 56' 03,4''	S 22° 55' 58''	S 22° 55' 49''
	W 53° 07' 24,2''	W 53° 07' 15''	W 53° 07' 14,7''
200 m	S 22° 56' 53,2''	S 22° 55' 58,8''	S 22° 55' 47,8''
	W 53° 07' 24,5''	W 53° 07' 13,6''	W 53° 07' 13,2''

6.3 Pré-tratamento das amostras de solo

As amostras de solo, cerca de 2000 g, foram secas à temperatura ambiente. Em seguida trituradas manualmente em almofariz e peneiradas na granulometria de 2 mm. Posteriormente as amostras foram quarteadas manualmente de modo a se obter uma amostra representativa de 500g para os ensaios de caracterização física e química do solo.

6.4 Caracterização das amostras de solo

O solo por si é de extrema complexidade. Ele consiste de numerosos componentes sólidos (minerais e orgânicos), arrançados em um padrão geométrico complexo. É um sistema heterogêneo, polifásico, particulado, disperso e poroso. A fase sólida interage com os fluidos, água e ar, sendo a fase que realmente caracteriza o solo, quando comparada com as demais (FERREIRA, 1999).

A caracterização analítica tem como objetivo a caracterização física e química do solo, em adição às descrições morfológicas de campo, a determinação de propriedades essenciais utilizadas em classificação de solo, a definição e estabelecimento de limites das classes descritas no campo, a

obtenção de dados essenciais para fins de previsão de uso, manejo e conservação do solo, manejo da água e estudo de correlação do solo e a obtenção de dados para estudo da gênese do solo (EMBRAPA, 1995).

Para caracterização físico-química do solo foram realizados ensaios de granulometria, pH, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica. As determinações foram realizadas em duplicata. A seguir estão descritos os procedimentos empregados nos experimentos de caracterização.

6.4.1 Análise Granulométrica

A textura do solo é uma das características físicas mais estáveis e representa a distribuição quantitativa das partículas quanto ao tamanho. Areia, silte e argila são as três frações texturais do solo. Dois sistemas são considerados mais importantes no campo da pedologia: sistema Norte Americano, desenvolvido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 1975) e Sistema Internacional desenvolvido pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSS). A TAB. 8 mostra os dois sistemas com suas diversas frações granulométricas (FERREIRA, 1999).

TABELA 8 – Frações Granulométricas, em mm, nos sistemas de classificação Norte-americano (USDA) e Internacional (ISSS).

Frações	Sistemas	
	USDA (%)	ISSS (%)
Areia muito grossa	2-1	-
Areia grossa	1-0,5	2-0,2
Areia média	0,5-0,25	-
Areia fina	0,25-0,10	0,2-0,02
Areia muito fina	0,10-0,05	-
Silte	0,05-0,002	0,02-0,002
Argila	<0,002	<0,002

A análise granulométrica é utilizada para definir a classe de textura com base nas porcentagens das frações de areia, silte e argila, obtidas por dispersão total (EMBRAPA, 1995).

Foram pesadas 50g da amostra de solo e transferida para um erlenmeyer de 500mL. Adicionou-se 250mL do dispersante (solução de 4g de NaOH e 10g de hexametáfosfato de sódio em 1L de H₂O) para agitação por 16h ininterruptas no “shaker” em 170rpm. Após agitação, a amostra foi transferida para uma proveta de 1L e o volume completado com água de torneira. Com o auxílio de um êmbolo, agitou-se a solução lentamente por 1 minuto a fim de homogeneizá-la. Após 40s da agitação fez-se a primeira leitura com um densímetro de Boyoucos. Depois de 2h em repouso, fez-se a segunda leitura da densidade.

Foram calculadas as porcentagens de silte e argila:

$$\% \text{ argila} = \frac{\text{leitura 2h} - \text{leitura branco}}{50}$$

$$\% \text{ silte} = \frac{\text{leitura 40s} - \text{leitura branco} - (\text{leitura 2h} - \text{leitura branco})}{50}$$

$$\% \text{ areia} = 100\% - \% \text{ argila} - \% \text{ silte}$$

6.4.2 Determinação do Potencial hidrogeniônico (pH) em KCl 1mol L⁻¹

O pH é utilizado para avaliação do estado nutricional do solo, disponibilidade de macro e micronutriente, estimativa do potencial de cargas das argilas e níveis de toxidez (EMBRAPA, 1995).

Foi pesado 10g de amostra e transferida para um tubo de centrífuga de 50mL. Adicionou-se 10mL de solução de KCl 1molar para agitação no “shaker” por 30 minutos. Após agitação, a amostra foi colocada na centrífuga por 10 minutos a 2500rpm. O sobrenadante foi separado para leitura do pH.

6.4.3 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca de cátions é a propriedade do solo, mais especialmente os colóides, de trocar cátions de uma maneira reversível. Existem naturalmente uma capacidade de troca particular da argila e uma outra particular do húmus. Quando o solo é peneirado a 2mm, mede-se praticamente a capacidade de troca do solo inteiro, portanto ao mesmo tempo da argila e do húmus quando este existe (ANDRADE & SOUZA, 1999).

CTC expressa a quantidade de cátions necessários para o balanceamento de cargas das argilas e mede a capacidade de absorção e retenção de cátions no solo (EMBRAPA, 1995). A TAB. 9 apresenta os valores da CTC para diversos materiais do solo.

TABELA 9 – Capacidade de troca de cátions de diversos materiais do solo (ANDRADE & SOUZA, 1999).

Material	CTC aproximado (cmol_c kg⁻¹)
Matéria orgânica	150-500
Caulinita	3-15
Haloisita	5-10
Haloisita hidratada	40-50
Mica	10-40
Clorita	10-40
Montmorinolita	80-150
Vermiculita	100-150
Alofana	25-70
Óxidos de Fe e Al	4
Feldspato	1-2
Basalto	1-3
Zeolita	230-620

O método utilizado para a determinação da capacidade de troca catiônica baseia-se na saturação da amostra com uma solução contendo um cátion adequado para efetuar a troca (HESSE, 1971; PETRONI, 2004). Em seguida a

solução é filtrada e a amostra é lavada por várias vezes com água destilada. O cátion fixado no solo é deslocado por outro de natureza conhecida, e a seguir dosado quimicamente.

Esse método pode ser aplicado para todos os tipos de solo, com uma exatidão de aproximadamente 5% (HESSE, 1971).

Foram determinadas as CTC nas amostras de solo saturando as amostras com o cátion Ba^{2+} .

Para essa determinação, foi pesado 1g da amostra de solo e transferida para um tubo de centrífuga de 50mL. Adicionou-se 40mL de solução tampão (TEA + $BaCl_2$) para agitação por 16h ininterruptas no “shaker” em 170rpm. Após agitação, a amostra foi colocada na centrífuga por 10 minutos a 2500rpm. O líquido sobrenadante foi descartado e adicionou-se 40mL de água deionizada para agitação no “shaker” por 10 minutos a 170rpm. Após agitação, a amostra foi colocada novamente na centrífuga por 10 minutos a 2500rpm. O sobrenadante foi descartado e adicionou-se 20mL de $MgSO_4$ 0,025 mol L^{-1} para agitação no “shaker” por 2h a 170rpm. Centrifugou-se novamente, o sobrenadante separado. Uma alíquota de 5mL do sobrenadante foi transferida para um erlenmeyer. Adicionou-se 10 gotas de NH_4OH e 2 gotas do indicador de negro de eriocromo T e titulou-se como solução de EDTA 0,01 mol L^{-1} até ponto de viragem que ocorre quando a solução da cor violeta passa para cor azul.

A capacidade de troca catiônica foi calculada utilizando-se a expressão:

$$CTC = 8 (V \text{ branco} - V \text{ amostra})$$

Os resultados foram expressos em centimol de cátions por quilograma de solo ($cmol_c \text{ kg}^{-1}$).

6.4.4 Determinação do carbono total e matéria orgânica

O carbono é de interesse geral na formação, classificação, uso e manejo do solo. O teor de carbono é uma indicação da quantidade de matéria orgânica acumulada no solo, sob diferentes condições ambientais (EMBRAPA, 1995).

A determinação do carbono orgânico total foi realizada pelo método de avaliação da extensão da redução de um agente oxidante forte na oxidação da matéria orgânica presente no solo.

O método consiste na oxidação dos compostos orgânicos da amostra por uma solução de dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico. Foi pesado 1g de amostra de solo e transferida para um erlenmeyer de 500mL. Adicionou-se, com uma bureta, 10mL de solução de dicromato de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e imediatamente adicionou-se 20mL de ácido sulfúrico concentrado. A amostra foi deixada em repouso por 30 minutos. Adicionou-se 200mL de água destilada, 10mL de ácido ortofosfórico concentrado e 4 gotas do indicador difenilamina 1%. A solução foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, até o ponto de viragem que se dá quando a solução passa da cor azul para verde. Procedeu-se da mesma maneira com 10mL de solução de dicromato para obtenção do título da solução de sulfato ferroso amoniacal.

O teor de carbono total e matéria orgânica foram calculados utilizando-se a expressão:

$$\%C = \frac{[M\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times V\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - (M\text{Fe}^{2+} \times V\text{Fe}^{2+})] \times 0,004 \times 100}{P}$$

Onde P = peso da amostra

M = mol L^{-1}

$$\%MO = \%C \times 1,725$$

6.5 Determinação da concentração dos metais

A concentração dos metais foi avaliada quanto a diferentes frações no solo: concentração de metais parciais, obtida após digestão em meio ácido, segundo o procedimento EPA 3051 e, concentração de metais disponíveis em EDTA obtida por extração com EDTA-NH₄ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (URE et al, 1993). Os ensaios de digestão foram realizados em duplicata.

6.5.1 Solubilização das amostras por digestão ácida em forno de microondas (EPA 3051-adaptado)

O procedimento adotado para solubilização parcial dos metais presentes na amostras de solo consistiu no uso de microondas e determinação das concentrações dos metais por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio induzido (ICP-OES).

Foram utilizados 500mg de cada amostra de solo, previamente seca e moída em almofariz de ágata, transferidas para os frascos digestão, em contato com 10mL de ácido nítrico concentrado e deixado em repouso por aproximadamente 15 minutos. Os frascos foram colocados no sistema microondas (DGT 100 Plus - Provecto Analítica) onde foi aplicada a seguinte programação em função do tempo:

- a) 1º passo – 3 minutos a 330W
- b) 2º passo – 6 minutos a 800W
- c) 3º passo – 5 minutos a 0W

Ao término da programação, antes de abrir a tampa do sistema, os frascos foram deixados em repouso por pelo menos 30 minutos para atingir a temperatura ambiente. Adicionou-se 40mL de água mili-Q e as amostras foram homogeneizadas. Em seguida as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2500rpm. Posteriormente as amostras foram filtradas a vácuo em membranas de filtro, avolumadas, transferidas para em frascos de polietileno e analisadas com relação às suas concentrações de metais.

6.5.2 Extração dos metais em solução de EDTA-NH₄

Foram pesados 2g da amostra de solo previamente seco e moído em almofariz de ágata, e transferidos para tubos de centrifuga de 50mL. Foram adicionado 40mL de solução de EDTA-NH₄ na concentração de 0,05 mol L⁻¹ (pH=7,0) e deixado em agitação vertical por 1h com rotação de 10rpm. Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2500rpm, filtradas a vácuo em membrana 40µm, acidificada com 100µL de ácido nítrico concentrado e avolumadas. Em seguida, transferiu-se para frascos de polietileno e analisadas em com relação às suas concentrações de metais.

6.5.3 Determinação das concentrações parcialmente e disponíveis e disponível em EDTA, dos metais nas amostras de solo

Foram determinados os metais Ag, Al, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V, Zn presentes nas amostras de solo nas frações parcialmente disponíveis e disponível em EDTA utilizando a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES). Essa técnica é amplamente utilizada para análises ambientais (CHARLES e FREDEEN, 1997; COTRIM, 2006) por permitir a determinação simultânea de seus constituintes maiores, menores e traço. O controle de qualidade analítico baseou-se em análises de soluções padrão e análise em triplicata da amostras. Foi elaborado um programa analítico para determinação dos elementos de interesse e escolhidas linhas de emissão para cada elemento (TAB's. 10 e 11).

TABELA 10 – Linhas de emissão dos elementos e seus respectivos limites de detecção e quantificação.

Elemento	Linhas de emissão	Limite de detecção (LD)	Limite de quantificação (LQ)
Ag	328.068	0,002261	0,02261
Al	394.401	0,000421	0,00421
Cd	228.802	0,001776	0,01776
Co	230.786	0,00062	0,0062
Cr	267.716	0,000745	0,00745
Cu	327.396	0,000990	0,0099
Fé	273.074	0,253173	2,53173
Mg	279.079	0,023331	0,23331
Mn	280.106	0,002447	0,02447
Ni	341.476	0,015086	0,15086
Pb	220.353	0,001053	0,01053
V	290.882	0,001023	0,01023
Zn	334.502	0,040814	0,40814

TABELA 11 - Condições de operação do sistema (ICP-OES)

Parâmetros instrumentais	Condições
Potência	1,2 KW
Gás refrigerante (Ar)	2,8 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar (Ar)	1,5 L min ⁻¹
Fluxo da amostra	1,5 mL min ⁻¹
Tempo de pré-fluxo	40s
Pressão do nebulizador	3,0 bar

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O solo analisado provém de uma área suspeita de contaminação devido às indústrias de fundição e galvanicas.

A determinação da concentração dos metais parcialmente disponíveis pode indicar a contaminação do solo se comparado aos valores de solo natural da região, valores estabelecidos por agências ambientais ou valores de solos naturais encontrados mundialmente. Já a determinação da concentração de metais disponível em EDTA permite estudar a mobilidade dos metais no solo.

7.1 Caracterização físico-química do solo

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de caracterização físico-química das amostras de solo quanto aos parâmetros: granulometria, pH, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica.

7.1.1 Determinação do Potencial hidrogeniônico (pH)

A TAB. 11 apresenta os resultados da análise química da determinação do pH nas amostras de solo, amostragem na fração A (0-30cm profundidade), em função da distância da fonte pontual de poluição (Fábrica de fundição e processo galvanico) nas diferentes direções avaliadas.

Na FIG. 39 são apresentados os perfis da variação do pH das amostras de solo em função da distância da fonte pontual de poluição nas diferentes direções avaliadas.

Com base nos resultados observa-se que o pH do solo da região revela um solo ácido. Não foram observadas grandes variações nos valores de pH em função da distância da fonte de contaminação, nem entre as diferentes direções avaliadas. As amostras de solo analisadas apresentaram-se com valor médio de $5,00 \pm 0,53$ quando comparado com demais valores, $5,62 \pm 1,62$ e de $5,64 \pm 0,79$. O pH referente à amostra coletada dentro da fábrica apresenta-se mais elevado, com valor médio $7,57 \pm 0,11$.

O solo ácido facilita a mobilidade e a disponibilidade dos metais no solo. Os resultados da determinação da fração dos metais disponível em EDTA corroboram com a determinação do pH.

TABELA 11 - Resultados da análise química da determinação do pH nas amostras de solo, amostragem na fração A, em função da distância da fonte pontual de poluição nas diferentes direções avaliadas.

Distância da fonte de contaminação (m)	pH (em KCl 1mol L ⁻¹)			pH (média ± dp)
	Direção dos pontos de coleta			
	DV(SO)	SE(NE)	M(SE)	
DF				7,57 ± 0,11
1	4,50	5,19	6,44	5,38 ± 0,98
50	5,53	7,24	5,49	6,09 ± 1,00
100	5,35	5,95	5,21	5,50 ± 0,39
150	4,80	4,78	5,49	5,02 ± 0,40
200	4,82	4,94	5,59	5,12 ± 0,41
pH (média ± dp)	5,00 ± 0,43	5,62 ± 1,01	5,64 ± 0,47	

LEGENDA: DF – ponto coletado dentro (pátio) da fábrica; DV(SO) – direção da coleta da linha direção dos ventos; M(SE) – direção da coleta da linha meio; SE(NE) – direção da coleta da linha saída de efluentes.

FIGURA 39 - Variação dos valores de pH das amostras de solo (no eixo da Abscissa) em função da distância da fonte pontual de poluição (no eixo da Ordenada).

7.1.2 Análise granulométrica

A TAB. 12 apresenta os resultados da análise granulométrica das amostras de solo, amostragem na fração A (0-30cm profundidade), em função da distância da fonte pontual de poluição (Fábrica de fundição e processo galvânico) nas diferentes direções avaliadas.

TABELA 12 - Resultados da análise granulométrica das amostras de solo, amostragem na fração A, em função da distância da fonte pontual de poluição (Fábrica de fundição e processo galvânico) nas diferentes direções avaliadas.

Distância da fonte de contaminação	Fração Granulométrica (%)								
	Direção dos pontos de coleta								
	DV(SO)			SE(NE)			M(SE)		
	silte	argila	areia	silte	argila	areia	silte	argila	areia
DF	1	6	93	4	10	86	0	10	88
1m	2	3	95	1	5	94	2	5	88
50m	1	6	93	0	8	92	6	8	86
100m	1	5	94	2	13	85	2	13	89
150m	5	6	89	2	12	86	8	12	85
200m	1	6	93	4	10	86	0	10	88
Média	1,83	5,33	92,83	2,17	9,67	88,17	3,00	9,67	87,33
dp	1,60	1,21	2,04	1,60	2,88	3,82	3,29	2,88	1,51

LEGENDA: DF – ponto coletado dentro (pátio) da fábrica; DV(SO) – direção da coleta da linha direção dos ventos; M(SE) – direção da coleta da linha meio; SE(NE) – direção da coleta da linha saída de efluentes.

A partir dos resultados da TAB. 12 podemos observar uma predominância da fração areia, com uma variação entre 85% e 95%.

Comparando os resultados encontrados com o triângulo para determinação das classes textuais (FIG. 40), identificamos que a região apresenta um solo arenoso, fato que facilita a infiltração dos possíveis contaminantes.

(a)

(EMBRAPA, 1995)

(b)

FIGURA 40 - Classificação textual do solo de acordo com a USDA (a) e do solo de Loanda (b)

7.1.3 Determinação da capacidade de troca catiônica

A TAB. 13 mostra os resultados obtidos pela determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), em que podemos medir a capacidade de absorção e retenção de cátions no solo.

TABELA 13 - Resultados da determinação da capacidade de troca catiônica das amostras de solo, amostragem na fração A (0-30cm profundidade), em função da distância da fonte pontual de poluição (Fábrica de fundição e processo galvânico) nas diferentes direções avaliadas.

Distância da fonte de contaminação (m)	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) ($\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$)			CTC (média $\pm$ dp)
	Direção dos pontos de coleta			
	DV(SN)	SE (NE)	M (N)	
	DF	1	50	
	4,4	4,4	4,4	4,4 $\pm$ 0,00
	6,0	5,2	6,4	5,87 $\pm$ 0,61
	3,2	4,8	7,6	5,20 $\pm$ 2,23
	2,4	6,4	6,8	5,20 $\pm$ 2,43
	2,0	5,2	4,8	4,00 $\pm$ 1,74
	6,0	7,6	5,6	6,40 $\pm$ 1,06
(média $\pm$ dp)	4,00 $\pm$ 1,75	5,60 $\pm$ 1,19	5,93 $\pm$ 1,22	

LEGENDA: DF – ponto coletado dentro (pátio) da fábrica; DV (SN) – direção da coleta da linha direção dos ventos; M (N) – direção da coleta da linha meio; SE (NE) – direção da coleta da linha saída de efluentes.

A FIG. 41 apresenta a variação da CTC das amostras de solo em função da distância da fonte pontual de poluição nas diferentes direções avaliadas, os valores variaram de 2,0 a 7,7 $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$, mostrando a baixa capacidade de retenção e adsorção dos cátions. Os valores de CTC obtidos para as amostras de solo podem ser considerados baixos quando comparados a outros constituintes do solo como: vermiculita (75 $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$); montmorillonita (50 $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$); illita (15 $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$), mostrados anteriormente na TAB. 9 (ANDRADE e SOUZA, 1999). A capacidade de troca apresenta-se semelhante

à caulinita ($4 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$) e óxidos de ferro e alumínio ($2 \text{ cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$) (BRADY, 1989; PETRONI, 2001).

FIGURA 41 - Variação dos valores de CTC obtidos para as amostras de solo (no eixo das Abscissas) em função da distância da fonte pontual de poluição (no eixo da Ordenada).

7.1.4 Determinação de carbono total e matéria orgânica

A determinação do carbono indica a quantidade de matéria orgânica acumulada solo. Nas amostras de solo analisadas obteve-se um resultado variando entre 0,70 a 0,95% em distâncias a partir de 50m da fonte contaminadora. Já nos pontos de dentro da fábrica e a 1m da fonte, os resultados mostram uma média de 0,2%.

Com isso pode-se identificar que a fábrica altera a composição do solo apenas nos arredores mais próximos da fonte contaminadora.

7.2 Avaliação da contaminação do solo por metais

Os resultados obtidos na determinação de metais e elementos-traço denominada de concentração parcial e disponível em EDTA da fração A e B presente nas amostras de solo, juntamente com os valores orientadores da CETESB, podem ser observados nas TAB. A1-A6 (anexos). O potencial de contaminação do solo pode ser verificado em função das diversas frações de metais associados ao solo.

Para avaliar a contaminação do solo de Loanda tomaram-se como base as seguintes formas de análise: fonte contaminadora dos metais no solo; concentração dos metais versus distância da indústria; comparação da contaminação do metal com valores mundiais de solo ou estabelecidos por agências ambientais; dispersão da concentração do metal ao redor da indústria e a mobilidade dos metais no solo.

Pode-se dizer que um solo está contaminado quando a concentração do metal está acima dos valores de solo natural da área estudada ou valores estabelecidos por agências ambientais referentes a solos limpos (solos que não sofreram impactos ambientais devido a atividades antrópicas).

Para representar o metal na fase sólida optou-se por um método de digestão parcial, pois representa o que potencialmente poderia ser extraído do solo, exceto metais ligados aos silicatos. Nesse trabalho foi selecionado o método 3051 da EPA que utiliza o HNO_3 para extração do metal que tem sido utilizado internacionalmente para avaliar contaminação do solo (QUINÁGLIA, 2001).

Para representar a fração do metal na fase líquida do solo, utilizou-se o método de extração por EDTA, pois apresenta a correlação com o metal absorvido pelas plantas (URE, 1996; HOODA, 1997).

O HNO_3 extrai o metal da fração solúvel, e o EDTA da fração trocável e matéria orgânica.

A relação da concentração dos metais na fração A com o B, possibilita avaliar a infiltração ao longo do perfil do solo. A relação entre a concentração do metal na fração disponível em EDTA e na fração parcial permite determinar a mobilidade desse metal no solo que está disponível para plantas e para a lixiviação.

Os resultados da concentração parcial dos metais foram plotados em gráficos de dispersão (FIG.'s A1 a A13) e submetidos a análises de variância denominada "ANOVA" (TAB. A7 a A19 - anexos) para determinar se a variação da concentração dos metais ao longo da distância da fábrica são significativos.

A FIG.42 apresenta os resultados da dispersão dos metais, relacionando a concentração parcial dos metais em relação à distância da fonte de poluição.

A fonte contaminadora dos metais é a liberação de fumos metálicos advinda do processo de fusão do metal para produção da peça. Embora o

forno de fundição seja equipado com filtro manga, há liberação de fumos metálicos para o ambiente pela porta do forno e durante o vazamento da liga fundida na conquitilha. Durante o processo de polimento e afinação há liberação de poeira metálica. Os fumos e a poeira metálica liberados para a atmosfera contêm elementos tóxicos que são depositados no solo. Além do despejo direto dos efluentes galvânicos sobre o solo que podem contaminá-lo.

SANTOS (2004) avaliou o sangue e urina dos trabalhadores dessa fábrica na sua tese de doutorado e detectou elementos tóxicos (Cd e Pb) no sangue e urina dos trabalhadores em nível acima do permitidos pelas agências nacionais e internacionais de proteção ao trabalhador (ACGIH).

FELIX (2003) avaliou o ar interno dessa fábrica na sua dissertação de mestrado e detectou que os trabalhadores estão expostos aos fumos metálicos liberados no processo de fundição em níveis de concentração do Cd e do Pb mais alto do que as concentrações máximas recomendadas pela ACGIH.

7.2.1 Avaliação da dispersão dos contaminantes

Observa-se nesse trabalho a presença de Cu, Zn, Cr, Ni e Pb em níveis maiores do que as concentrações geralmente encontradas em solo natural da região.

Para avaliar a contaminação dos metais no solo em relação à distância da fábrica, construíram-se gráficos da concentração parcial em função da distância (FIG. 42). Para avaliar a infiltração dos metais ao longo do perfil do solo, obteve-se a relação da concentração dos metais na fração A com o B (TAB. 14).

LEGENDA: A – amostra de solo coletada na fração 30cm; B - amostra de solo coletada na fração 60cm; DV(SO) – direção da coleta da linha direção dos ventos; M(SE) – direção da coleta da linha meio; SE(NE) – direção da coleta da linha saída de efluentes.

FIGURA 42 – Concentração parcial dos metais (mg Kg⁻¹) em amostras de solo nas frações A e B, em função da distância (m) da fonte pontual de poluição nas diferentes direções avaliadas.

TABELA 14: Relação entre as frações A e B dos resultados obtidos da concentração parcial dos metais e valores orientadores estabelecidos pela CETESB (*).

Ponto de coleta	Concentração parcial (mg kg ⁻¹)				
	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
DV(SO)1m A	16,48	11,81	167,15	81,12	54,85
DV(SO)1m B	4,58	9,05	55,91	22,82	43,12
A/B	3,60	1,31	2,99	3,55	1,27
DV(SO)50m A	0,51	1,02	28,32	20,29	5,23
DV(SO)50m B	0,41	1,12	4,44	3,11	3,06
A/B	1,25	0,91	6,38	6,53	1,71
DV(SO)100m A	1,02	1,34	62,15	53,28	9,14
DV(SO)100m B	0,38	1,09	4,57	3,39	3,70
A/B	2,73	1,22	13,60	15,72	2,47
DV(SO)150m A	0,36	1,15	8,53	6,58	1,62
DV(SO)150m B	0,41	1,11	1,88	1,93	1,06
A/B	0,87	1,03	4,53	3,42	1,52
DV(SO)200m A	0,44	1,16	6,54	3,39	2,18
DV(SO)200m B	0,31	1,15	1,37	0,43	2,37
A/B	1,39	1,01	4,78	7,95	0,92
M(SE)1m A	16,81	119,41	140,23	47,18	141,66
M(SE)1m B	4,65	2,85	14,52	5,98	18,95
A/B	3,61	41,83	9,66	7,88	7,48
M(SE)50m A	0,48	1,12	2,86	2,16	0,93
M(SE)50m B	0,58	1,14	0,78	1,47	13,66
A/B	0,83	0,98	3,66	1,47	0,07
M(SE)100m A	0,41	1,15	2,95	2,37	0,64
M(SE)100m B	0,58	1,17	11,58	7,65	2,57
A/B	0,70	0,98	0,25	0,31	0,25
M(SE)150m A	0,36	0,58	2,80	2,11	0,57
M(SE)150m B	0,49	1,13	0,20	0,65	2,45
A/B	0,75	0,51	14,05	3,25	0,23
M(SE)200m A	0,35	1,10	1,07	2,05	0,65
M(SE)200m B	0,40	1,13	1,57	1,02	2,02
A/B	0,88	0,97	0,69	2,01	0,32
SE(NE)1m A	133,12	119,27	31,33	11,79	6,16
SE(NE)1m B	13,13	70,24	17,25	6,95	4,12
A/B	10,14	1,70	1,82	1,69	1,49
SE(NE)50m A	1,10	2,47	49,41	35,35	4,43
SE(NE)50m B	0,73	1,17	8,54	6,97	3,79
A/B	1,50	2,11	5,79	5,07	1,17
SE(NE)100m A	0,81	1,76	15,25	11,33	2,48
SE(NE)100m B	0,49	1,14	3,68	4,36	3,48
A/B	1,65	1,55	4,15	2,60	0,71
SE(NE)150m A	0,61	1,12	2,90	1,12	1,22
SE(NE)150m B	0,53	1,15	3,08	3,36	3,47
A/B	1,15	0,97	0,94	0,33	0,35
SE(NE)200m A	0,59	1,13	8,07	4,02	0,88
SE(NE)200m B	0,30	1,17	1,25	2,10	2,73
A/B	2,00	0,97	6,48	1,92	0,32
VR*	40	13	35	60	17
VP*	75	30	60	300	72
VI*	150	70	200	450	180

Observa-se que a concentração de Cu e Zn, elementos constituintes da liga de latão usada como matéria prima na fundição, apresentam dispersão ao longo da linha da direção dos ventos. O declínio da concentração desses metais com a distância da fábrica e a baixa concentração constante na fração B indica o incremento desses metais devido à contaminação proveniente da operação do forno de fundição.

As concentrações de Ni, Pb e Cr, presentes como contaminantes da liga de latão, apresentam-se altos somente no primeiro ponto da coleta da direção dos ventos. Sua dispersão ao longo da distância é insignificante.

O valor detectado para Cu no primeiro ponto, fração A, está acima do valor de prevenção da CETESB. Os valores determinados para Zn e Pb no primeiro ponto, a 1 metro de distância da fábrica, na fração A e B, estão acima dos valores de referência de qualidade de solo da CETESB (2005).

A direção denominada de “M(SE)” também apresentou alta concentração para os metais Cr, Ni, Pb, Cu e Zn no primeiro ponto da amostragem, a 1 metro de distância da fábrica. Todavia, a concentração desses metais na fração B se mostrou alterada, indicando a alta penetração do solo. Os valores de Ni e Cu detectados no primeiro ponto, fração A, estão acima dos valores de prevenção da CETESB. A concentração para o Pb apresentou-se acima do valor de prevenção.

Observando os resultados obtidos das amostras de solo coletadas na direção da saída da água do efluente (SE(NE)), podemos verificar que os metais Cr, Ni, Cu e Zn também apresentaram altas concentrações nas amostras de solo, somente no primeiro ponto, indicando que os elementos presentes no banho galvânico não foram adequadamente tratados na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Foi observada uma elevada infiltração de metais no solo, pois foram obtidas altas concentrações para esses metais tanto na fração A quanto para a fração B. Nos demais resultados obtidos ao longo da coleta, foram observadas pouca dispersão, pois as concentrações mostram-se baixas e constantes, indicando ser a concentração natural do solo da região.

A elevada concentração de Cr observada no primeiro ponto na fração A, está acima do valor de prevenção da CETESB (2005). Para o Ni as concentrações obtidas foram acima do valor de intervenção, medidos no primeiro ponto, tanto na fração A quanto no B.

Os mesmos parâmetros utilizados para avaliação por dispersão (FIG.'s A1 a A13) foram submetidos à análise estatística multivariada por dendogramas (Statistic 5.1 – Edição 98). Apesar da aplicação de dendogramas apontar para a mesma conclusão daquela obtida quando se utiliza o método de dispersão, seu uso possibilita evidenciar a similaridade entre a origem dos metais.

Conforme mostrado na FIG. 43, observa-se que o primeiro agrupamento correlacionando os metais Mg, Cu, Zn e Pb evidencia a contaminação advinda da liga de latão usada como matéria prima do processo de fundição, em que o Cu e o Zn são a base da liga e o Mg e Pb são contaminantes da liga. O segundo agrupamento correlacionando Cr e Ni mostra a contaminação advinda dos banhos galvânicos utilizados no processo de niquelação e cromação. Esses dois grupos apresentam similaridade, pois são contaminantes do solo provenientes da fábrica. O terceiro agrupamento que correlaciona Al, Mn e Fe e não apresenta similaridade com os demais grupos, aponta a composição natural do solo.

FIGURA 43: Dendograma da concentração parcial dos metais em amostras de solo coletadas na fração A (0-30cm de profundidade)

Os demais elementos analisados (Mg, Al, V, Mn, Fe, Co, Ag e Cd) mostraram-se altos somente no ponto coletado dentro da fábrica, em que há derramamento do metal fundido e liberação da borra do forno diretamente no solo interno.

Nas demais amostras coletadas fora da fábrica, ao longo da distância, as concentrações apresentaram-se constantes, dentro do intervalo de concentração do solo natural.

7.2.2 Avaliação da mobilidade dos metais

Observa-se novamente a presença de Cu, Zn, Cr, Ni e Pb em níveis maiores ao solo natural da região na extração feita por EDTA. Nota-se que a concentração desses metais apresentaram-se elevadas nos mesmos pontos em que as concentrações estão altas na extração com HNO_3 .

As FIG's 44-48 mostram a variação da concentração dos metais (gráfico do tipo *box-plot*) obtidas pelo método de extração por HNO_3 e por EDTA, nas amostras de solo coletadas nos diferentes pontos. Avaliando os gráficos, observa-se que os metais Cu, Zn, Cr, Ni e Pb apresentaram peculiar mobilidade nos solos da região.

Aplicando a determinação do teste estatístico denominado “teste-t”, verifica-se que não existem diferenças estatisticamente significantes ao nível de 5% nas médias entre os metais extraídos por HNO_3 e por EDTA, para o Zn, Cu e Pb, sugerindo que esses metais apresentam baixa mobilidade, facilitando, portanto, sua absorção pelas plantas. Mas existem diferenças estatisticamente significativas para o Cr e Ni, sugerindo alta mobilidade desses metais pelo solo da região, facilitando sua lixiviação para os corpos d'água.

As TAB's 15-17 mostram a relação entre a concentração disponível em EDTA do metal e a concentração disponível em HNO_3 do metal, nas diferentes linhas de amostragem, permitindo determinar a mobilidade efetiva de cada metal no solo, que estará disponível para plantas ou para a lixiviação.

FIGURA 44 – Gráfico do tipo *box-plot* para os valores de Cr obtidos pelo método de extração por HNO_3 (parcial) e EDTA (disponiv), existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias)

FIGURA 45 - Gráfico do tipo *box-plot* para os valores de Ni obtidos pelo método de extração por HNO_3 (parcial) e EDTA (disponiv), existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.

FIGURA 46 - Gráfico do tipo *box-plot* para os valores de Cu obtidos pelo método de extração por HNO_3 (parcial) e EDTA (disponiv), **não** existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.

FIGURA 47 - Gráfico do tipo *box-plot* para os valores de Zn obtidos pelo método de extração por HNO_3 (parcial) e EDTA (disponiv), **não** existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.

FIGURA 48 - Gráfico do tipo *box-plot* para os valores de Pb obtidos pelo método de extração por HNO_3 (parcial) e EDTA (disponiv), **não** existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.

TABELA 15: Relação entre as concentrações disponível em EDTA pelas concentrações disponível em HNO_3 das amostras de solo coletadas na direção da linha direção dos ventos (DV(SO)) para determinação da mobilidade de cada metal e valores orientadores estabelecidos pela CETESB (*).

Ponto de coleta	Concentração (mg kg^{-1})				
	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
DV(SO)1m A (HNO_3)	16,48	11,81	167,15	81,12	54,85
DV(SO)1m A (EDTA)	0,43	10,77	112,20	57,73	52,55
EDTA/ HNO_3	0,03	0,91	0,67	0,71	0,96
DV(SO)50m A (HNO_3)	0,51	1,02	28,32	20,29	5,23
DV(SO)50m A (EDTA)	0,02	0,34	23,05	16,80	2,17
EDTA/ HNO_3	0,04	0,33	0,81	0,83	0,41
DV(SO)100m A (HNO_3)	1,02	1,34	62,15	53,28	9,14
DV(SO)100m A (EDTA)	0,02	0,89	45,41	37,56	3,38
EDTA/ HNO_3	0,02	0,66	0,73	0,70	0,37
DV(SO)150m A (HNO_3)	0,36	1,15	8,53	6,58	1,62
DV(SO)150m A (EDTA)	0,02	0,34	5,94	3,20	0,94
EDTA/ HNO_3	0,06	0,30	0,70	0,49	0,58
DV(SO)200m A (HNO_3)	0,44	1,16	6,54	3,39	2,18
DV(SO)200m A (EDTA)	0,02	0,30	3,25	0,82	0,92
EDTA/ HNO_3	0,03	0,26	0,50	0,24	0,42
DV(SO)1m B (parcial)	4,58	9,05	55,91	22,82	43,12
DV(SO)1m B (EDTA)	0,12	8,96	25,01	12,63	46,02
EDTA/ HNO_3	0,03	0,99	0,45	0,55	1,07
DV(SO)50m B (HNO_3)	0,41	1,12	4,44	3,11	3,06
DV(SO)50m B (EDTA)	0,03	0,38	2,17	0,82	1,07
EDTA/ HNO_3	0,07	0,34	0,49	0,26	0,35
DV(SO)100m B (HNO_3)	0,38	1,09	4,57	3,39	3,70
DV(SO)100m B (EDTA)	0,01	0,30	3,48	0,97	0,80
EDTA/ HNO_3	0,04	0,28	0,76	0,29	0,22
DV(SO)150m B (HNO_3)	0,41	1,11	1,88	1,93	1,06
DV(SO)150m B (EDTA)	0,02	0,30	1,15	0,82	0,42
EDTA/ HNO_3	0,06	0,27	0,61	0,42	0,40
DV(SO)200m B (HNO_3)	0,31	1,15	1,37	0,43	2,37
DV(SO)200m B (EDTA)	0,01	0,30	0,97	0,82	0,46
EDTA/ HNO_3	0,04	0,26	0,71	1,91	0,20
Variação EDTA/ HNO_3	-	0,2-0,3	0,4-0,8	0,5-0,8	0,4-0,9
VR*	40	13	35	60	17
VP*	75	30	60	300	72
VI*	150	70	200	450	180

TABELA 16: Relação entre as concentrações disponível em EDTA pelas concentrações disponível em HNO_3 das amostras de solo coletadas na direção da linha meio (M(SE)) para determinação da mobilidade de cada metal e valores orientadores estabelecidos pela CETESB (*).

Ponto de coleta	Concentração (mg kg^{-1})				
	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
M(SE)1m A (HNO_3)	16,81	119,41	140,23	47,18	141,66
M(SE)1m A (EDTA)	6,47	7,32	90,16	25,48	167,20
EDTA/ HNO_3	0,38	0,06	0,64	0,54	1,18
M(SE)50m A (HNO_3)	0,48	1,12	2,86	2,16	0,93
M(SE)50m A (EDTA)	0,01	0,30	0,75	0,82	0,49
EDTA/ HNO_3	0,03	0,27	0,26	0,38	0,52
M(SE)100m A (HNO_3)	0,41	1,15	2,95	2,37	0,64
M(SE)100m A (EDTA)	0,06	0,32	1,57	0,82	1,44
EDTA/ HNO_3	0,15	0,28	0,53	0,34	2,24
M(SE)150m A (HNO_3)	0,36	0,58	2,80	2,11	0,57
M(SE)150m A (EDTA)	0,01	0,33	0,83	0,82	0,57
EDTA/ HNO_3	0,04	0,57	0,29	0,39	0,99
M(SE)200m A (HNO_3)	0,35	1,10	1,07	2,05	0,65
M(SE)200m A (EDTA)	0,01	0,30	0,68	0,82	0,46
EDTA/ HNO_3	0,04	0,27	0,63	0,40	0,71
M(SE)1m B (HNO_3)	4,65	2,85	14,52	5,98	18,95
M(SE)1m B (EDTA)	0,21	1,47	7,14	1,45	6,15
EDTA/ HNO_3	0,05	0,52	0,49	0,24	0,32
M(SE)50m B (HNO_3)	0,58	1,14	0,78	1,47	13,66
M(SE)50m B (EDTA)	0,02	0,30	0,63	0,82	0,52
EDTA/ HNO_3	0,03	0,27	0,81	0,55	0,04
M(SE)100m B (HNO_3)	0,58	1,17	11,58	7,65	2,57
M(SE)100m B (EDTA)	0,01	0,46	0,53	0,82	0,59
EDTA/ HNO_3	0,02	0,39	0,05	0,11	0,23
M(SE)150m B (HNO_3)	0,49	1,13	0,20	0,65	2,45
M(SE)150m B (EDTA)	0,01	0,37	0,29	0,82	0,41
EDTA/ HNO_3	0,03	0,32	1,44	1,25	0,17
M(SE)200m B (HNO_3)	0,40	1,13	1,57	1,02	2,02
M(SE)200m B (EDTA)	0,01	0,31	0,55	0,82	0,34
EDTA/ HNO_3	0,04	0,27	0,35	0,80	0,17
Variação EDTA/ HNO_3	-	-	0,4-0,8	0,4-0,8	0,7-0,9
VR*	40	13	35	60	17
VP*	75	30	60	300	72
VI*	150	70	200	450	180

TABELA 17: Relação entre as concentrações disponível em EDTA pelas concentrações disponível em HNO_3 das amostras de solo coletadas na direção da linha saída de efluentes (SE(NE)) para determinação da mobilidade de cada metal e valores orientadores estabelecidos pela CETESB (*).

Ponto de coleta	Concentração (mg kg^{-1})			
	Cr	Ni	Cu	Zn
SE(NE)1m A (HNO_3)	133,12	119,27	31,33	11,79
SE(NE)1m A (EDTA)	1,24	36,60	7,91	0,82
EDTA/ HNO_3	0,01	0,31	0,25	0,07
SE(NE)50m A (HNO_3)	1,10	2,47	49,41	35,35
SE(NE)50m A (EDTA)	0,02	0,83	43,96	22,71
EDTA/ HNO_3	0,01	0,33	0,89	0,64
SE(NE)100m A (HNO_3)	0,81	1,76	15,25	11,33
SE(NE)100m A (EDTA)	0,02	0,71	11,60	2,72
EDTA/ HNO_3	0,02	0,40	0,76	0,24
SE(NE)150m A (HNO_3)	0,61	1,12	2,90	1,12
SE(NE)150m A (EDTA)	0,01	0,30	0,91	0,82
EDTA/ HNO_3	0,02	0,27	0,31	0,73
SE(NE)200m A (HNO_3)	0,59	1,13	8,07	4,02
SE(NE)200m A (EDTA)	0,03	0,30	0,82	0,82
EDTA/ HNO_3	0,06	0,27	0,10	0,20
SE(NE)1m B (HNO_3)	13,13	70,24	17,25	6,95
SE(NE)1m B (EDTA)	0,69	25,59	1,29	0,82
EDTA/ HNO_3	0,05	0,36	0,07	0,12
SE(NE)50m B (HNO_3)	0,73	1,17	8,54	6,97
SE(NE)50m B (EDTA)	0,01	0,48	4,97	1,38
EDTA/ HNO_3	0,02	0,41	0,58	0,20
SE(NE)100m B (HNO_3)	0,49	1,14	3,68	4,36
SE(NE)100m B (EDTA)	0,01	0,47	2,37	0,82
EDTA/ HNO_3	0,03	0,42	0,64	0,19
SE(NE)150m B (HNO_3)	0,53	1,15	3,08	3,36
SE(NE)150m B (EDTA)	0,01	0,81	2,00	0,82
EDTA/ HNO_3	0,03	0,70	0,65	0,24
SE(NE)200m B (parcial)	0,30	1,17	1,25	2,10
SE(NE)200m B (EDTA)	0,02	0,31	1,08	0,82
EDTA/ HNO_3	0,07	0,27	0,87	0,39
Variação EDTA/ HNO_3	-	0,3-0,4	0,6-0,9	0,2-0,4
VR*	40	13	35	60
VP*	75	30	60	300
VI*	150	70	200	450

Na revisão bibliográfica foram apresentadas várias literaturas nas quais os autores descreviam a mobilidade dos metais conforme as características do solo. As informações sobre essa correlação foram organizadas no Quadro 2, e as características peculiares dessa região, conforme a determinação da caracterização do solo, foram destacadas no quadro.

QUADRO 2 – Correlação entre a mobilidade dos metais e as características do solo (McBRIDE, 1999).

Metal	Meio	Argilas	Matéria orgânica e óxidos	Mobilidade
Cu²⁺	Neutro e alcalino	Alta sorção	Agentes redutores formam Cu ¹⁺	Baixa
	Muito alcalino	—	Complexos solúveis	Significante
Pb²⁺	—	—	Agentes redutores e precipitação formam compostos insolúveis	Baixa
	Aumento	—	Agentes oxidantes formam compostos menos solúveis	Baixa
	Alcalino	Sorção	Complexação e precipitação	Baixa
Zn²⁺	Ácido	Troca iônica	Troca iônica	Média
	Neutro	Sorção	Complexação forma composto pouco solúvel	Baixa
	Alcalino	—	Complexação forma composto solúvel	Alta
	Ácido	—	Agentes oxidantes forma composto solúvel	Muito alta
Ni²⁺	6	Coprecipitação e sorção	Complexação	Muito baixa
	Ácido	Fração trocável e solúvel	—	Média
Cr³⁺	Ácido	Sorção	Complexação	Não
CrO₄²⁻	pH > 5	Baixa sorção		Alta
	Ácido	—	Complexação, agentes redutores formam Cr ³⁺	Não
Solo	pH = 5-5,6	85-95% arenoso	Baixo CTC, presença de óxidos de ferro e alumínio, caulinita e haloisita	

Os mesmos parâmetros utilizados para avaliação por *box-plot* (FIG.'s 44-48) foram submetidos à análise estatística multivariada por dendogramas (Statistic 5.1 – Edição 98). Apesar da aplicação de dendogramas apontar para a mesma conclusão daquela obtida quando se utiliza o método *box-plot*, seu uso possibilita evidenciar a similaridade entre a origem dos metais.

A FIG. 49, mostra que o primeiro agrupamento correlaciona os metais com baixa mobilidade por correlacionar os metais que compõe naturalmente o solo (Mg, Al e Fe) aos metais provenientes da contaminação (Cu, Zn e Pb). O segundo agrupamento correlaciona apenas Cr e Ni, evidenciando sua alta mobilidade no solo da região.

FIGURA 49: Dendograma da concentração disponível em EDTA dos metais em amostras de solo coletadas na fração A (0-30cm de profundidade)

7.3 Sugestão de alterações no ambiente de trabalho

7.3.1 Alterações nos setores de produção

As alterações sugeridas para esta indústria devem levar em conta aspectos econômicos, ocupacionais e ambientais, baseando-se inicialmente nos princípios do programa *5S-housekeeping* (ANVISA, 2005).

Este é o ponto de partida e um requisito básico para o controle da qualidade dos produtos e do ambiente de trabalho, uma vez que proporciona vários benefícios ao setor. A ordem, a limpeza, o asseio e a autodisciplina são essenciais para a produtividade e auto-estima do trabalhador.

Porém, não é somente a aplicação dos conceitos, mas a mudança cultural de todas as pessoas envolvidas e a aceitação de que cada um deles é importante para melhorar o ambiente de trabalho, a saúde física e mental dos trabalhadores e consequentemente o meio ambiente.

O conceito do Método 5S e as palavras surgiram no Japão, onde cada um destes conceitos começa com a letra “S”, por isso o método ser chamado 5S. Mas é importante lembrar que implantar o programa não é apenas traduzir os termos e estudar sua teoria e seus conceitos. Sua essência é mudar atitudes, pensamento e comportamento do pessoal.

1ª etapa - 1º S - SEIRI - SENSO DE UTILIZAÇÃO

CONCEITO: "separar o útil do inútil, eliminando o desnecessário".

É essencial saber separar e classificar os objetos e dados úteis dos inúteis. O que é usado sempre ou quase sempre deve ser colocado próximo ao local de trabalho, o que é usado ocasionalmente, deve ser colocado um pouco afastado do local de trabalho, o que é usado raramente, mas é necessário, deve ser colocado separado, em local determinado, identificado e conhecido por todos os trabalhadores. O que for desnecessário deve ser reformado, vendido ou eliminado, pois ocupa espaço desnecessário e atrapalha o trabalho.

Dessa maneira, diminui a necessidade e gastos com espaço, estoque, armazenamento, transporte e seguros, além de facilitar o transporte interno, o arranjo físico e o controle de produção. Evita-se a compra de materiais e componentes em duplicidade e também os danos a materiais ou produtos

armazenados. Assim, a produtividade das máquinas e pessoas envolvidas aumenta, trazendo maior senso de humanização, organização, economia, menor cansaço físico e maior facilidade de operação. Diminui riscos acidentais do uso destes materiais, além de destinar materiais tóxicos para locais adequados, evitando a contaminação dos trabalhadores dentro do ambiente de trabalho e a conseqüente contaminação do ambiente externo.

Avaliando as fotos da empresa mostradas nas FIG.s 50-52, observa-se que existe muito material espalhados inadequadamente.

No local onde se armazena o despejo de peças rejeitadas após o processo de fundição, é também despejado qualquer outro material, como tambores, pedaços de madeira, sacos e galões plásticos de produtos químicos, entre outros. O maior problema é que essas peças rejeitadas serão fundidas novamente, e esse arranjo espacial favorece riscos de acidentes para os trabalhadores, contamina o material e o ambiente.

Deve ser feita uma triagem do material necessário e alocados separadamente, as peças a serem retrabalhadas devem ser armazenadas isoladamente, evitando riscos de contaminação do material e facilitando o trabalho, pois o trabalhador não precisa perder tempo separando as peças do restante e não corre o risco de se contaminar com materiais desconhecidos que estão misturados.

FIGURA 50 - Local de despejo de peças rejeitadas após serem fundidas.

Na área mostrada na FIG. 51, observa-se um espaço não utilizado pela fábrica, onde foram despejados qualquer tipo de material sem critério algum. Existe um acúmulo de bombonas de produtos químicos utilizados na galvanica, restos de peças de maquinário quebrado, restos de papelão, restos de materiais rejeitados.

Por essa área não ser coberta nem cimentada, os contaminantes existentes nesses materiais estão expostos a chuva e vento, contribuindo com a contaminação do solo e do ar.

Essa área deve ser totalmente limpa, e os materiais acondicionados em locais próprios a fim de atender a legislação vigente. Então, pode ser criado um espaço de descanso para o trabalhador, área de lazer, ou qualquer outra opção que favoreça a interação entre os trabalhadores e valorize sua auto-estima.

FIGURA 51 – Área sem utilização específica.

Na FIG. 52, observa-se a localização do filtro-manga. Nessa área também ocorre o despejo de materiais indevidamente. É necessário fazer uma triagem e retirar tudo que não será mais usado, assim, o controle de saturação dos filtros pode ser feito de modo mais eficiente e constante, além do controle efetivo do desempenho do equipamento. Dessa maneira, garante-se a eficiência do equipamento de proteção coletivo usado no processo de fundição,

essencial para reter os fumos metálicos tóxicos a saúde do trabalhador e para reter a dispersão dos contaminantes liberados para o ambiente externo.

FIGURA 52 – Localização do filtro-manga.

2ª etapa - 2ºS - SEITON - SENSO DE ARRUMAÇÃO:

CONCEITO: "Identificar e arrumar tudo, para que qualquer pessoa possa localizar facilmente".

Também pode ser definido como senso de ordenação, sistematização, classificação, limpeza. O objetivo é identificar e arrumar tudo, para que qualquer pessoa possa localizar facilmente o que precisa e a visualização seja facilitada.

Nesta fase é importante padronizar as nomenclaturas, usar rótulos e cores vivas para identificar os objetos, seguindo o padrão da ABNT, guardar objetos diferentes em locais diferentes, expor visualmente os pontos críticos, tais como extintores de incêndio, locais de alta voltagem, partes de máquinas que exijam atenção e determinar o local de armazenamento de cada objeto. Onde for possível, eliminar as portas e não deixar objetos ou móveis no meio do caminho, atrapalhando a locomoção no local.

Dessa forma, o trabalhador leva menos tempo em busca do que é preciso para operar e ler, melhora a disposição dos móveis e equipamentos, facilitando

da limpeza do local, o transporte interno e a execução do trabalho no prazo determinado.

Essas atitudes racionalizam o trabalho, diminuindo cansaço físico e mental e melhoram ambiente.

Na FIG. 53 podemos observar a disposição inadequada de substâncias químicas, além de estarem expostos ao ambiente, não possuem identificação nenhuma. É necessário criar um depósito/almojarifado adequado e identificar os produtos, seguindo as normas de armazenamento, transporte e identificação de substâncias químicas regulamentadas pela NBR 11174 e NBR 7500 (ABNT). É imprescindível conhecer todas as informações disponíveis sobre os produtos químicos através da FISPQ (ficha de informação de segurança de produto químico) de cada produto, regulamentada pela NBR 14725 (ABNT).

Assim, evitam-se riscos de acidentes ao trabalhador e danos ao meio ambiente.

FIGURA 53 - Local de armazenagem de substâncias químicas.

No setor de fundição (FIG. 54), observa-se uma grande desorganização na disposição das matérias-primas. Esses materiais devem ser organizados de modo a facilitar o reconhecimento das peças por qualquer trabalhador, fora da área de circulação e principalmente, deve ser estruturado de maneira

ergonômica, seguindo as orientações estabelecidas pelo ministério do trabalho e emprego na norma regulamentadora – NR17.

FIGURA 54 - Local onde ocorre o processo de fundição.

No setor de galvanoplastia (FIG. 55), não há identificação em nenhum dos tanques. É necessário identificá-los de acordo com a NBR 7500. Deve-se também observar se a disposição dos tanques está na ordem dos processos.

FIGURA 55 - Local onde ocorre o processo de galvanoplastia.

3ª etapa - 3ºS - SEISO - SENSO DE LIMPEZA

CONCEITO: "manter um ambiente sempre limpo, eliminando as causas da sujeira e aprendendo a não sujar".

Também pode ser definido como Senso de Zelo.

Cada pessoa deve saber a importância de estar em um ambiente limpo e dos benefícios de um ambiente com a máxima limpeza possível. O ambiente limpo traduz qualidade e segurança.

O desenvolvimento do senso de limpeza proporciona maior produtividade das pessoas, máquinas e materiais, evitando o retrabalho, perdas e danos de materiais e produtos.

Para isto, é importante que o pessoal tenha consciência e habitue-se a limpar os equipamentos após o seu uso, para que o próximo a usar encontre-o limpo, aprender a não sujar e eliminar as causas da sujeira, após usar um aparelho, deixá-lo limpo e organizado para o próximo usuário, não jogar lixo ou papel no chão e dar destino adequado ao lixo, quando houver.

Analisando as FIG.s 56 e 57, observa-se que a limpeza é um problema crítico em todos os setores da fábrica. Os trabalhadores devem ser conscientizados que a limpeza é o primeiro passo da prevenção de acidentes e doenças.

Nos setores de fundição e macharia (FIG. 56 e 57) é necessário um coletor para o resíduo de areia fenólica gerado. Os setores de usinagem (FIG. 58) e polimento (FIG. 59) parecem mais críticos. Nota-se que os trabalhadores improvisam sistemas de proteção nos equipamentos, usam fécula de batata espalhados pelo corpo para proteger a pele das poeiras geradas e não utilizam EPI adequado. As paredes, janelas, tetos e luminárias também devem ser limpos. As melhorias devem ser baseadas na norma regulamentadora NR6 e NR12 estabelecidas pelo Ministério do Trabalho e Emprego.

Cada trabalhador deve entender sua responsabilidade, aprender a trabalhar em conjunto e perceber que limpeza é um direito de todos, mas mantê-la é um dever de cada um, especialmente pela periculosidade dos resíduos gerados por esse tipo de indústria.

Essa etapa é fundamental e decisiva para a minimização de riscos ocupacionais e ambientais. Se a limpeza é feita assiduamente, o ambiente

torna-se mais confortável e atrativo. A limpeza diária torna-se um hábito saudável e contagiante.

FIGURA 56 - Local onde ocorre o processo de fundição.

FIGURA 57 - Local onde ocorre o processo de confecção dos machos - macharia.

FIGURA 58 - Local onde ocorre o processo de polimento.

FIGURA 59 - Local onde ocorre o processo de usinagem.

4ª etapa - 4ºS - SEIKETSU - SENSO DE SAÚDE E HIGIENE

CONCEITO: "manter um ambiente de trabalho sempre favorável à saúde e higiene".

Também pode ser definido como Senso de Asseio e Integridade.

Higiene é manutenção de limpeza, e ordem. Quem exige qualidade cuida também da aparência. Em um ambiente limpo, a segurança é maior. Quem não cuida bem de si mesmo não pode fazer ou vender produtos. O trabalhador deve ter consciência da importância desta fase, deve ser capacitado para avaliar se os conceitos estão sendo aplicados realmente e corretamente.

Dessa maneira, pretende-se eliminar as condições inseguras de trabalho, evitando acidentes ou manuseios perigosos, humanizar o local de trabalho

numa convivência harmônica, difundir material educativo sobre a saúde e higiene, respeitar os colegas como pessoas e como profissionais, colaborar, sempre que possível, com o trabalho do colega, cumprir horários, não fumar em locais impróprios.

Ter a empresa limpa e asseada requer gastos com sistema e matérias de limpeza. Requer ainda manutenção da ordem, da limpeza e principalmente disciplina. Cada membro da equipe deve ter consciência da importância de se trabalhar num local limpo e organizado.

Assim, conquista-se melhor segurança e desempenho do pessoal, preveni danos à saúde dos que convivem no ambiente, melhora a imagem da empresa internamente e externamente e elevação do nível de satisfação e motivação do pessoal para com o trabalho.

5ª etapa - 5ºS - SHITSUKE - SENSO DE AUTO-DISCIPLINA

CONCEITO: "fazer dessas atitudes, ou seja, da metodologia, um hábito, transformando os 5s's num modo de vida".

Nessa etapa, o trabalhador busca usar a criatividade no trabalho, nas atividades, melhorar a comunicação entre o pessoal no trabalho, compartilhar visão e valores, harmonizando as metas.

Porém, para isso, o empregador ou responsável deve treinar o pessoal com paciência e persistência, conscientizando-os para os 5s's.

É importante cumprir os procedimentos operacionais e os padrões éticos da instituição, sempre buscando a melhoria. A auto-disciplina requer a consciência e um constante aperfeiçoamento de todos no ambiente de trabalho. A consciência da qualidade é essencial.

Com o tempo, a implantação do programa reduz a necessidade constante de controle, facilita a execução de toda e qualquer tarefa/operação, evita perdas oriundas de trabalho, tempo, utensílios, traz previsibilidade do resultado final de qualquer operação. Os produtos ficam dentro dos requisitos de qualidade, reduzindo a necessidade de controles, pressões etc.

É importante que todos participem, fazendo a limpeza básica em conjunto, jogando papéis fora, fazendo pequenos consertos. Compartilhe idéias com os colegas, discuta as alternativas propostas e valorize o trabalho de cada um.

Deve ser verificado e avaliado para elaboração de um ambiente organizado e propício, com a metodologia 5S implantada:

- Apresentação dos funcionários, devem se apresentar com boa aparência usando trajes limpos, não rasgados.
- Piso e área externa ao setor (corredores) devem estar limpos, secos e organizados, sem acúmulo de materiais e sucatas, devem possuir linhas demarcando as áreas de circulação.
- Para manter a higiene, o ambiente deve estar limpo, sem acúmulo de materiais orgânicos ou inorgânicos ou equipamentos que provoquem contaminação química.
- O pessoal deve cuidar da higiene pessoal e usar os devidos equipamentos de segurança (onde aplicáveis), para garantir a integridade física. É importante também o cuidado com as máquinas, aparelhos, equipamentos e utensílios.

Deste modo, o 5S auxiliará na reorganização da empresa, facilitará a identificação de materiais, descarte de itens obsoletos e melhoria na qualidade de vida e ambiente de trabalho para os membros da equipe.

7.3.2 Custo de Implantação do Método 5S

O custo para a implantação do programa não é alto e os recursos podem ser alocados do orçamento da empresa ou do setor.

De acordo depoimentos de instituições em que o método já foi implantado ou está em implantação, não houve dificuldades para o custeio ou necessidades de compra excessiva de itens, especialmente porque o foco maior é eliminar o desnecessário.

Algumas fases podem ter o custo mais elevado que outras devido à necessidade de adequação as normas, o que dependerá também do número de pessoas envolvidas no processo, do nível de compromisso da equipe, da estrutura física e da situação atual da empresa.

Quanto mais rápido o pessoal se mobilizar para implantar o programa e se dedicar, menores serão tempo e gastos para implantação.

7.3.3 Alterações na galvânica

As alterações sugeridas para o setor de galvanoplastia basearam-se no Manual Ambiental de Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia (CETESB, 2002).

O layout ou distribuição física dos equipamentos, banhos e tanques de lavagem é o primeiro ponto a ser verificado. Existe uma preocupação acentuada com a seqüência de operações do seu fluxograma de produção, porém, deve ser observado se existe uma divisão adequada de espaço, possibilitando uma visão geral do sistema e o escoamento livre da produção.

O segundo ponto a ser verificado é a perda da solução de um banho de revestimento que é arrastada com a peça quando é retirada. Neste processo, ocorrem respingos de parte da solução arrastada para o piso, através movimentação das gancheiras, até que um outro estágio da produção seja alcançado. A FIG. 60 ilustra esta situação.

FIGURA 60 – Ilustração da perda da solução dos banhos durante a troca das gancheiras de tanque.

Para diminuir essa perda, utiliza-se a técnica de placas defletoras que consiste na instalação de anteparos no espaço entre um banho e outro. Tais placas são inclinadas, de forma a coletar as gotas que caem das gancheiras ou cestos de peças e permitir que escorram para o tanque de origem evitando perdas para o piso e aumentando a vida útil dos banhos. Cada gota que retorna ao banho de origem representa uma parcela a menos de contaminante

a ser tratado e, portanto uma parcela a menos de lodo a ser gerado. A FIG. 61 ilustra um esquema, em corte, de banhos com placas defletoras entre eles.

A redução do volume de água de lavagem se traduz em economia de tratamento de efluentes e matéria-prima, refletindo em ganhos ambientais. É possível atender aos requisitos do processo e ao mesmo tempo obter uma redução expressiva nos volumes das águas de lavagem.

FIGURA 61 – Ilustração do esquema, em corte, de banhos com placas defletoras entre eles.

O terceiro ponto a ser considerado é a substituição de matérias-primas nas galvanoplastias, por outras menos agressivas ambientalmente.

A substituição de materiais tóxicos e poluentes como cianeto e cromo hexavalente, usados nos banhos, além de ser benéfica ao meio ambiente e ao trabalhador, proporciona a redução dos custos de tratamento.

7.3.4 Técnicas para reduzir a geração de lodo gerado na ETE

As técnicas de redução da geração de lodo têm como objetivo minimizar os custos de tratamento e os possíveis problemas ambientais deles oriundos (CETESB, 2002).

O primeiro passo é a segregação de resíduos. Consiste na separação dos vários fluxos de águas de lavagem, descartes de banhos, decapagem e desengraxe de maneira ordenada, dentro da área produtiva da empresa, de

forma que se possa dar um destino adequado a cada um deles separadamente. Com isso torna-se possível a recuperação de materiais (que antes poderiam estar sendo tratados como rejeito) e seu aproveitamento como matéria-prima para novo processamento, com conseqüente redução dos custos econômicas e ambientais.

A segregação ordenada também permite a junção de efluentes ou resíduos com características semelhantes, de maneira que possam ser tratados da mesma forma e com um controle mais eficiente.

Com esta segregação é possível separar resíduos que podem ser menos poluentes e mais facilmente tratáveis (às vezes com um simples ajuste de pH) antes de serem descartados ou mesmo reciclados.

Nota-se pela FIG. 62 que a fábrica separa apenas efluentes contendo cromo do restante. É necessário separar as linhas de efluentes ácidos e alcalinos por medida de segurança, evitando assim a mistura de águas contendo cianeto com efluentes ácidos para que não ocorra a liberação de gás cianídrico, extremamente tóxico.

Tal separação irá também facilitar o processo de tratamento dessas águas, já que os cianetos devem ser tratados por oxidação, enquanto as águas ácidas geralmente necessitam correção do pH e floculação dos metais.

O processo de segregação pode requerer mudança de layout e montagem de novas linhas dos efluentes da fábrica. Os fluxos menos poluentes podem representar aproximadamente 30% de todo o processo de galvanoplastia. No entanto, deve-se tomar precauções para assegurar-se que os banhos menos poluentes não contenham metais dissolvidos. A economia na segregação é percebida através da redução dos custos da ETE.

Além disso, o setor de galvanoplastia deve acrescentar em sua rotina de trabalho a análise química dos banhos a fim de mantê-los na concentração adequada (especificada por cada fabricante) para que não ocorra seu descarte desnecessário, evitando sobrecargas de volume e de concentrações na ETE. A metodologia de análise é obrigatoriamente fornecida pelos fabricantes dos produtos utilizados.

FIGURA 62 – Estação de tratamento de efluentes.

8 CONCLUSÃO

Em função dos resultados obtidos e das discussões realizadas até este ponto, pode-se concluir:

- As características físico-químicas do solo mostraram que a região apresenta um solo ácido, arenoso, com baixa capacidade para troca catiônica e pouca matéria orgânica. Esses fatos colaboram para a dispersão e mobilidade dos metais no perfil do solo.
- Os metais contaminantes do solo na direção dos ventos, denominada neste estudo de DV(SO), foram Cu, Zn, mostrando-se dispersos ao longo da distância, porém, somente na fração A (30cm). Os metais Cr, Ni e Pb também apresentam concentrações altas no ponto mais próximo da fábrica. Podemos concluir que os contaminantes são principalmente transportados pelo vento.
- Na direção denominada M(SE), os metais contaminantes observados foram Cu, Zn, Pb, Ni e Cr, somente na fração A do primeiro ponto da amostragem, a 1 metro da fonte de poluição. Os contaminantes são transportados pelo vento e pela água.
- Na direção da saída de efluentes, denominada neste estudo de SE(NE) os principais contaminantes são o Cr e o Ni, destacando-se também o Cu e Zn, no primeiro ponto da amostragem. Há infiltração desses metais para a fração B (60cm). Os contaminantes são principalmente transportados pela água.
- Os metais Ni e Cr apresentaram alta mobilidade no solo da região. O Zn apresentou média mobilidade. O Cu e Pb apresentaram baixa mobilidade.

- A determinação da mobilidade desperta a preocupação com a possível contaminação dos corpos d'água da região por Ni e Cr provenientes principalmente da liberação inadequada do efluente. Desperta também a preocupação com a flora local devido a possível absorção excessiva de Zn, Cu e Pb pelas plantas.
- Apesar de alguns dos valores estarem acima da concentração natural da região e acima dos valores da CETESB, o solo não requer remediação, desde que seja mantido sob cuidado e as orientações sobre produção mais limpa forem seguidas, pois os pontos são isolados e muito próximos da fonte contaminadora, porém existe uma grande preocupação sobre a contaminação do lençol freático na região devido à alta mobilidade de Cr e Ni.
- Foi observada a necessidade de alterações nos setores produtivos da fábrica de modo a eliminar ou minimizar o lançamento desses metais no meio ambiente. Essa reorganização do ambiente de trabalho privilegia também o trabalhador.
- A ETE deve ser reestruturada e redimensionada para garantir o efetivo tratamento dos efluentes galvânicos e evitar o lançamento de efluentes fora dos padrões da legislação vigente.

Este trabalho poderá sensibilizar a direção desta empresa e servir como orientação para as mudanças necessárias, pois, além de contribuir para o crescimento da produção e para a adequação legal da empresa, valoriza o trabalhador, resgata sua auto-estima e dignidade e melhora a relação interpessoal. Mais adiante, pode servir como modelo para as outras empresas da região.

ANEXOS

ANEXO A - TABELA A1: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg⁻¹) nas amostras de solo coletadas a 1m da fonte.

Valores orientadores (CETESB) (mgkg ⁻¹)				Concentração (mgkg ⁻¹)															
				Pontos de amostragem a 1m da fonte															
Elementos	VR	VP	VI	DV 1A	DV 1A	DV 1B	DV 1B	M 1A	M 1A	M 1B	M 1B	SE 1A	SE 1A	SE 1A	SE 1A	SE 1B	SE 1B	SE 1B	SE 1B
Mg	Média	NR	NR	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível
	Desvio			6,06	5,29	4,58	2,27	13,89	8,30	0,66	3,25	17,80	14,73	18,60	17,51				
Al	Média	-	-	2,05	0,19	2,39	0,26	2,12	0,75	0,66	0,17	1,92	0,35	1,42	0,41				
	Desvio			97,88	5,40	119,25	11,55	167,57	8,55	1,17	14,18	242,98	2,89	340,66	2,68				
V	Média	275	-	13,10	0,18	4,72	0,01	13,76	1,22	1,17	2,74	7,85	0,37	11,85	0,15				
	Desvio			0,51	0,09	0,49	0,02	1,88	0,17	0,22	0,06	2,42	0,10	5,13	0,07				
Cr	Média	40	75	0,00	0,00	0,01	0,00	0,30	0,01	0,22	0,03	0,11	0,01	0,74	0,02				
	Desvio			16,48	0,43	4,58	0,12	16,81	6,47	2,85	0,21	133,12	1,24	13,13	0,89				
Mn	Média	-	-	0,26	0,01	0,12	0,02	2,59	0,65	2,85	0,05	5,11	0,13	14,98	0,03				
	Desvio			9,15	3,99	5,04	1,44	7,87	2,70	22,88	3,25	12,14	1,00	37,17	3400,80				
Fe	Média	-	-	0,50	0,07	0,17	0,05	0,70	0,55	22,88	0,41	1,46	0,24	3,75	0,55				
	Desvio			179,67	14,39	182,69	8,78	570,09	37,34	119,06	40,27	364,70	5,06	1800,36	5,06				
Co	Média	13	25	16,98	0,72	16,89	0,53	6,02	2,49	11,90	0,92	6,37	0,00	19,20	0,00				
	Desvio			0,17	0,05	0,19	0,03	0,49	0,04	0,23	0,03	0,24	0,06	1,28	0,09				
Ni	Média	13	30	0,00	0,04	0,05	0,00	0,33	0,04	0,23	0,00	0,03	0,01	0,15	0,01				
	Desvio			11,81	10,77	9,05	8,96	80,02	7,32	2,64	1,47	119,27	36,60	70,24	25,59				
Cu	Média	35	60	0,17	0,61	0,31	0,30	0,12	0,34	2,64	0,06	1,18	0,17	1,38	1,32				
	Desvio			167,15	112,20	55,91	25,01	140,23	90,16	4,86	7,14	31,33	7,91	17,25	1,29				
Zn	Média	60	300	20,24	1,70	28,39	0,27	21,54	5,60	4,86	0,63	9,13	0,31	17,61	0,05				
	Desvio			81,12	57,73	22,82	12,63	47,18	25,48	0,25	1,45	11,79	<LD	6,95	<LD				
Ag	Média	0,25	2	15,78	1,09	12,08	0,07	13,44	0,54	0,25	0,09	3,77	0,00	4,17	0,00				
	Desvio			0,58	<LD	0,12	<LD	0,52	<LD	0,00	0,05	0,92	<LD	0,04	<LD				
Cd	Média	< 0,5	1,3	0,28	0,00	0,07	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00				
	Desvio			0,07	<LD	0,02	<LD	0,07	<LD	0,23	0,04	0,02	<LD	0,05	<LD				
Pb	Média	17	72	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,23	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00				
	Desvio			54,85	52,55	43,12	46,02	141,86	167,20	10,90	6,15	6,16	4,46	4,12	1,44				
	Desvio			1,88	0,66	1,40	0,71	15,90	7,07	10,90	0,49	1,14	0,57	0,33	0,10				

VR: Valor de referência de qualidade NR: Não Referenciado

VP: Valor de prevenção LD: Limite de detecção

VI: Valor de interferência

ANEXO A - TABELA A2: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mg.kg⁻¹) nas amostras de solo coletadas a 50 m da fonte.

Valores orientadores (CETESB) (mg.kg ⁻¹)				Concentração (mgkg ⁻¹)											
				Pontos de amostragem a 50 m da fonte											
Elementos	VR	VP	VI	DV 50A	DV 50A	DV 50B	IM 50A	IM 50A	IM 50B	M 50B	SE 50A	SE 50A	SE 50B	SE 50B	
				Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Disponível	Disponível	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	
Mg Média	NR	NR	NR	20,46	19,93	7,77	23,60	23,58	23,20	22,45	123,57	130,10	53,38	46,30	
Desvio				0,68	2,33	0,15	2,80	1,73	1,60	0,78	2,51	7,21	2,54	1,47	
Al Média	-	-	-	205,47	19,27	184,08	289,59	17,36	288,60	11,69	242,20	8,66	326,41	5,12	
Desvio				2,03	1,91	16,02	1,12	1,35	3,41	0,07	5,07	1,24	28,61	0,43	
V Média	275	-	-	1,17	0,02	1,80	1,88	0,07	2,53	0,02	1,71	0,21	3,03	0,02	
Desvio				0,16	0,01	0,22	0,01	0,24	0,05	0,01	0,08	0,03	0,21	0,00	
Cr Média	40	75	150	0,51	0,02	0,41	0,03	0,48	0,01	0,58	1,10	0,02	0,73	0,01	
Desvio				0,09	0,01	0,07	0,02	0,02	0,00	0,01	0,09	0,00	0,14	0,00	
Mn Média	-	-	-	198,93	71,90	106,17	36,59	56,05	15,41	61,44	12,45	57,23	95,18	9,75	
Desvio				2,83	9,33	1,27	4,79	0,14	0,52	4,74	1,82	1,63	2,20	1,15	
Fe Média	-	-	-	383,08	12,69	468,48	8,29	605,04	10,08	832,74	6,36	534,34	1188,16	5,50	
Desvio				8,83	1,03	22,75	1,40	3,49	2,54	9,70	1,11	3,24	11,90	0,64	
Co Média	13	25	35	0,67	0,15	0,69	0,09	0,37	0,05	0,49	0,02	2,74	0,10	1,08	
Desvio				0,23	0,01	0,04	0,06	0,21	0,00	0,13	0,00	3,11	0,00	0,11	
Ni Média	13	30	70	1,02	0,34	1,12	0,38	1,12	0,30	1,14	0,30	2,47	0,83	1,17	
Desvio				0,02	0,06	0,05	0,10	0,00	0,00	0,04	0,00	0,17	0,01	0,09	
Cu Média	35	60	200	28,32	23,05	4,44	2,17	2,86	0,75	0,78	0,63	49,41	43,96	8,54	
Desvio				1,96	3,04	2,09	0,07	1,63	0,01	0,65	0,01	4,34	2,21	1,38	
Zn Média	60	300	450	20,29	16,80	3,11	<LD	2,16	<LO	1,47	<LD	35,35	22,71	6,97	
Desvio				0,76	1,61	1,16	0,00	2,02	0,00	0,49	0,00	3,22	0,52	2,38	
Ag Média	0,25	2	25	0,54	<LD	0,04	<LD	0,74	<LO	0,04	<LD	1,06	<LD	0,04	
Desvio				0,04	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	
Cd Média	< 0,5	1,3	3	0,03	<LD	0,02	<LD	0,06	<LD	0,05	<LD	0,02	<LD	0,04	
Desvio				0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	
Pb Média	17	72	180	5,23	2,17	3,06	1,07	0,93	0,49	13,66	0,52	4,43	4,01	3,79	
Desvio				0,97	0,23	0,16	0,47	0,18	0,02	12,28	0,03	0,09	0,35	0,28	
VR: Valor de referência de qualidade				NR: Não Referenciado											
VP: Valor de prevenção				LD: Limite de detecção											
VI: Valor de interferência															

ANEXO A - TABELA A3: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg⁻¹) nas amostras de solo coletadas a 100 m da fonte

Elementos				Concentração (mgkg ⁻¹)															
				Valores orientadores (CETESB) (mgkg ⁻¹)				Pontos de amostragem a 100m da fonte											
				VR	VP	VI		DV 100A	DV 100A	DV 100B	DV 100B	M 100A	M 100A	M 100B	M 100B	SE 100A	SE 100A	SE 100B	SE 100B
Mg	Média			NR	NR	NR		26,03	21,90	16,05	15,90	22,52	32,40	23,02	19,29	38,81	36,46	49,08	30,03
	Desvio							1,16	1,05	0,28	0,91	26,76	1,50	4,37	0,38	1,57	1,84	0,01	1,54
Al	Média			-	-	-		303,99	26,08	180,62	9,73	371,71	29,97	280,32	20,73	262,74	12,20	319,18	3,23
	Desvio							3,06	1,41	7,20	0,16	24,30	1,23	7,80	0,33	29,37	3,54	6,20	3,89
V	Média	275		-	-	-		1,67	0,05	1,96	0,02	1,35	0,04	2,56	0,02	2,10	0,10	2,59	0,03
	Desvio							0,02	0,03	0,14	0,00	0,16	0,02	0,12	0,00	0,12	0,03	0,30	0,01
Cr	Média	40	75	150				1,02	0,02	0,38	0,01	0,41	0,06	0,58	0,01	0,81	0,02	0,48	0,01
	Desvio							0,08	0,01	0,14	0,00	0,02	0,07	0,17	0,00	0,08	0,01	0,08	0,00
Mn	Média	-	-	-	-	-		260,32	79,09	104,33	20,11	147,14	34,75	67,26	10,17	61,13	21,83	109,41	30,65
	Desvio							5,25	4,06	0,71	1,32	7,94	2,14	0,02	0,49	0,27	0,83	5,79	0,27
Fe	Média	-	-	-	-	-		472,18	13,08	559,36	6,25	506,92	14,82	759,72	8,41	533,86	24,06	859,29	10,72
	Desvio							18,39	0,71	3,42	1,52	16,60	2,29	19,22	1,62	3,66	1,36	5,54	2,07
Co	Média	13	25	35				0,91	0,14	0,73	0,06	0,41	0,02	0,81	0,03	0,48	0,05	0,72	0,05
	Desvio							0,02	0,01	0,15	0,03	0,01	0,00	0,04	0,01	0,26	0,00	0,18	0,02
Ni	Média	13	30	70				1,34	0,89	1,08	0,30	1,15	0,32	1,17	0,46	1,76	0,71	1,14	0,47
	Desvio							0,23	0,15	0,06	0,00	0,02	0,03	0,04	0,01	0,10	0,10	0,01	0,09
Cu	Média	35	60	200				62,15	45,41	4,57	3,48	2,95	1,57	11,58	0,53	15,25	11,60	3,68	2,37
	Desvio							1,98	2,76	0,32	0,18	0,48	0,64	7,59	0,01	1,64	0,31	0,01	0,19
Zn	Média	60	300	450				53,28	37,56	3,39	0,97	2,37	<LD	7,85	<LD	11,33	2,72	4,36	<LD
	Desvio							1,43	2,55	0,33	0,22	0,24	0,00	3,93	0,00	1,63	1,35	0,70	0,00
Ag	Média	0,25	2	25				0,62	<LD	0,04	<LD	0,91	<LD	0,04	<LD	0,83	<LD	0,04	<LD
	Desvio							0,03	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Cd	Média	< 0,5	1,3	3				0,08	<LD	0,06	<LD	0,07	<LD	0,03	<LD	0,02	<LD	0,28	<LD
	Desvio							0,05	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00
Pb	Média	17	72	180				9,14	3,38	3,70	0,80	0,64	1,44	2,57	0,59	2,48	1,78	3,48	0,79
	Desvio							1,21	0,14	0,87	0,07	0,10	1,29	0,29	0,04	0,52	0,11	1,68	0,03

VR: Valor de referência de qualidade NR: Não Referenciado

VP: Valor de prevenção

LD: Limite de detecção

VI: Valor de interferência

ANEXO A - TABELA A4: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg⁻¹) nas amostras de solo coletadas a 150 m da fonte

Valores orientadores (CETESB) (mgkg ⁻¹)				Concentração (mgkg ⁻¹)															
				Pontos de amostragem a 150 m da fonte															
				DV 150A	DV 150A	DV 150B	DV 150B	M 150A	M 150A	M 150B	M 150B	SE 150A	SE 150A	SE 150B	SE 150B	SE 150A	SE 150A	SE 150B	SE 150B
Elementos	VR	VP	VI	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível	Parcial	Disponível
Mg Média	NR	NR	NR	8,43	8,46	5,57	3,80	32,67	31,51	22,06	17,19	15,57	15,52	17,01	13,70				
Desvio				1,32	0,30	0,37	0,12	0,42	1,57	2,85	3,13	0,61	0,42	1,03	0,06				
Al Média	-	-	-	254,24	30,99	228,72	19,39	213,98	14,57	232,10	11,69	321,31	17,52	341,79	12,93				
Desvio				3,08	4,09	6,61	1,06	9,62	0,66	14,49	2,14	16,87	1,36	0,08	2,16				
V Média	275	-	-	1,04	0,05	1,83	0,02	1,25	0,02	2,00	0,02	2,59	0,26	2,65	0,04				
Desvio				0,11	0,01	0,07	0,00	0,09	0,00	0,13	0,00	0,12	0,01	0,08	0,03				
Cr Média	40	75	150	0,36	0,02	0,41	0,02	0,36	0,014	0,49	0,01	0,61	0,01	0,53	0,01				
Desvio				0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,14	0,00	0,03	0,00				
Mn Média	-	-	-	169,58	57,84	91,00	18,48	98,22	32,29	45,79	6,25	56,30	43,97	61,32	33,25				
Desvio				7,93	5,15	1,49	1,84	1,56	0,33	0,37	1,41	3,42	2,84	1,53	2,16				
Fe Média	-	-	-	388,61	11,61	536,26	5,55	455,20	14,87	707,32	10,11	760,42	25,91	959,68	19,77				
Desvio				12,85	1,15	5,62	0,13	16,88	1,99	16,92	0,63	4,82	0,44	20,30	2,14				
Co Média	13	25	35	0,38	0,08	0,54	0,03	0,35	0,047	0,69	0,03	0,66	0,08	0,59	0,07				
Desvio				0,06	0,00	0,04	0,02	0,07	0,01	0,05	0,00	0,12	0,01	0,10	0,00				
Ni Média	13	30	70	1,15	0,34	1,11	0,30	0,58	0,33	1,13	0,37	1,12	0,30	1,15	0,81				
Desvio				0,02	0,06	0,03	0,00	0,67	0,04	0,02	0,09	0,00	0,00	0,03	0,71				
Cu Média	35	60	200	8,53	5,94	1,88	1,15	2,80	0,827	0,20	0,29	2,90	0,91	3,08	2,00				
Desvio				0,87	0,51	0,86	0,10	0,55	0,10	0,16	0,03	0,29	0,01	1,51	1,56				
Zn Média	60	300	450	6,58	3,20	1,93	<LD	2,11	<LD	0,65	<LD	1,12	<LD	3,36	<LD				
Desvio				0,43	0,37	0,95	0,00	0,30	0,00	0,61	0,00	0,33	0,00	0,85	0,00				
Ag Média	0,25	2	25	0,75	<LD	0,09	<LD	0,71	<LD	0,04	<LD	0,95	<LD	0,04	<LD				
Desvio				0,06	0,00	0,08	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00				
Cd Média	< 0,5	1,3	3	0,04	<LD	0,02	<LD	0,02	<LD	0,03	<LD	0,02	<LD	0,06	<LD				
Desvio				0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00				
Pb Média	17	72	180	1,62	0,94	1,06	0,42	0,57	0,565	2,45	0,41	1,22	1,39	3,47	1,20				
Desvio				0,10	0,21	0,14	0,04	0,01	0,03	0,93	0,01	0,66	0,11	0,78	0,15				

VR: Valor de referência de qualidade NR: Não Referenciado

VP: Valor de prevenção

LD: Limite de detecção

VI: Valor de interferência

ANEXO A - TABELA A5: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg⁻¹) nas amostras de solo coletadas a 200 m da fonte

Valores orientadores (CETESB) (mg kg ⁻¹)				Concentração (mg kg ⁻¹)																			
				Pontos de amostragem a 200m da fonte																			
Elementos	VR	VP	VI	DV 200A	Disponível	DV 200B	Parcial	DV 200B	Disponível	M 200A	Disponível	M 200B	Parcial	M 200B	Disponível	SE 200A	Parcial	SE 200A	Disponível	SE 200B	Parcial	SE 200B	Disponível
Hg	Média	NR	NR		8,77		8,36		7,11	36,39	40,08	23,25	25,07	21,67	25,07		22,44	20,74		22,44	20,74		16,71
	Desvio				0,54		1,22		0,01	4,97	2,09	2,76	0,07	0,42	0,07		0,54	1,25		0,54	1,25		0,01
Al	Média	-	-		31,30		307,65		26,47	338,06	22,85	232,17	15,86	322,46	15,86		19,48	206,49		19,48	206,49		15,96
	Desvio				10,83		10,82		1,09	41,23	0,72	24,80	0,06	28,21	0,06		0,03	18,82		0,03	18,82		2,21
V	Média	-	-		0,06		2,31		0,02	1,03	0,047	1,12	0,02	2,44	0,02		0,02	1,02		0,02	1,02		0,02
	Desvio				0,05		0,50		0,00	0,10	0,04	0,05	0,00	0,09	0,00		0,00	0,06		0,00	0,06		0,00
Cr	Média	75	150		0,02		0,31		0,01	0,35	0,014	0,40	0,01	0,59	0,01		0,03	0,30		0,03	0,30		0,02
	Desvio				0,00		0,11		0,00	0,03	0,00	0,13	0,00	0,22	0,00		0,01	0,04		0,01	0,04		0,01
Mn	Média	-	-		55,13		128,98		21,14	184,68	41,94	77,72	9,66	52,89	9,66		16,37	66,62		16,37	66,62		20,72
	Desvio				3,18		10,80		0,91	20,43	3,34	4,31	0,16	4,09	0,16		0,69	3,80		0,69	3,80		0,31
Fe	Média	-	-		15,87		700,30		7,21	406,40	11,312	376,32	5,30	724,33	5,30		9,27	460,92		9,27	460,92		10,75
	Desvio				2,73		11,50		0,63	6,39	2,16	17,06	0,34	6,78	0,34		0,19	10,69		0,19	10,69		2,14
Co	Média	25	35		0,07		0,77		0,02	0,63	0,038	0,39	0,02	0,69	0,02		0,03	0,38		0,03	0,38		0,04
	Desvio				0,02		0,24		0,02	0,18	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00		0,02	0,04		0,02	0,04		0,01
Ni	Média	30	70		0,30		1,15		0,30	1,10	0,302	1,13	0,31	1,13	0,31		0,30	1,17		0,30	1,17		0,31
	Desvio				0,00		0,03		0,00	0,06	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00		0,00	0,00		0,00	0,00		0,02
Cu	Média	60	200		3,25		1,37		0,97	1,07	0,692	1,57	0,55	8,07	0,55		0,82	1,25		0,82	1,25		1,08
	Desvio				0,35		0,05		0,09	0,06	0,14	0,96	0,10	8,47	0,10		0,03	0,29		0,03	0,29		0,00
Zn	Média	300	450		<LD		0,43		<LD	2,05	<LD	1,02	<LD	4,02	<LD		<LD	2,10		<LD	2,10		<LD
	Desvio				0,00		0,32		0,00	1,60	0,00	0,54	0,00	4,95	0,00		0,00	0,29		0,00	0,29		0,00
Ag	Média	2	25		<LD		0,35		<LD	0,78	<LD	0,04	<LD	1,00	<LD		<LD	0,04		<LD	0,04		<LD
	Desvio				0,00		0,10		0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00		0,00	0,00		0,00	0,00		0,00
Cd	Média	1,3	3		<LD		0,03		<LD	0,08	<LD	0,07	<LD	0,08	<LD		<LD	0,10		<LD	0,10		<LD
	Desvio				0,00		0,01		0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00		0,00	0,02		0,00	0,02		0,00
Pb	Média	72	180		0,92		2,37		0,46	0,65	0,457	2,02	0,34	0,88	0,34		0,81	2,73		0,81	2,73		1,05
	Desvio				0,03		0,67		0,01	0,01	0,03	0,44	0,03	0,45	0,03		0,06	0,32		0,06	0,32		0,44

VR: Valor de referência de qualidade **NR:** Não Referenciado

VP: Valor de prevenção

LD: Limite de detecção

VI: Valor de interferência

ANEXO A - TABELA A6: Resultados da concentração parcial e disponível em EDTA, média e desvio padrão dos analitos (mgkg⁻¹) nas amostras de solo coletadas dentro da fábrica

Elementos	Valores orientadores (CETESB) (mgkg ⁻¹)			Concentração (mgkg ⁻¹) Ponto de amostragem dentro da fábrica	
	VR	VP	VI	Parcial	Disponível
Hg	Média	NR	NR	78,37	1,71
	Desvio			5,57	0,03
Al	Média	-	-	425,56	3,04
	Desvio			42,04	0,13
V	Média	275	-	2,32	<LD
	Desvio			0,30	0,00
Cr	Média	40	75	63,90	0,06
	Desvio			7,40	0,01
Mn	Média	-	-	151,37	1,84
	Desvio			7,58	0,05
Fe	Média	-	-	758,62	1,57
	Desvio			19,08	0,08
Co	Média	13	25	1,45	<LD
	Desvio			0,45	0,00
Ni	Média	13	30	53,76	0,93
	Desvio			10,45	0,04
Cu	Média	35	60	2206,72	35,14
	Desvio			779,19	0,01
Zn	Média	60	300	90,60	50,90
	Desvio			4,86	2,27
Ag	Média	0,25	2	1,29	<LD
	Desvio			0,50	0,00
Cd	Média	< 0,5	1,3	0,42	<LD
	Desvio			0,12	0,00
Pb	Média	17	72	150,32	5,19
	Desvio			53,26	0,35

VR: Valor de referência de qualidade NR: Não Referenciado
 VP: Valor de prevenção LD: Limite de detecção
 VI: Valor de interferência

FIGURA A1 – Dispersão do Mg - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Mg em relação à distância da fábrica.

TABELA A7 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Mg

Distância	Significância	Variancia	N	F	p
1m	10,90333	44,05867	6	1,99429	0,12625
50m	41,99667	1822,16675	6		
100 m	29,085	142,90267	6		
150 m	16,885	95,44159	6		
200 m	20,02	104,78048	6		

Conclusão: existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5 % nas médias

FIGURA A2 – Dispersão do Al – gráfico de pontos relacionando concentração paicial do Al em relação à distância da fábrica

TABELA A8 ... cálculo do teste ANOVA para dispersão do Al

Distância	Significância	Variancia	N	F	p
1m	199,20667	8070,62231	6	1,84055	0,15259
50m	256,05833	3012,96062	6		
100 m	286,42667	4089,57975	6		
150 m	265,36667	2836,84467	6		
200 m	286,37	2874,32748	6		

Conclusão: não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A3 – Dispersão do V - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do V em relação à distância da fábrica.

TABELA A9 ... cálculo do teste ANOVA para dispersão do V

Distância	Significância	Variação	N	F	p
1m	2,23333	3,02043	6	0,37348	0,82529
50m	2,02	0,43336	6		
100 m	2,03833	0,23918	6		
150 m	1,89333	0,44307	6		
200 m	1,58833	0,42014	6		

Conclusão: não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A5 – Dispersão do Mn - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Mn em relação à distância da fábrica.

TABELA A11 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Mn

Distância	Significância	Variância	N	F	p
1m	15,195	141,35227	6	3,98043	0,01239
50m	95,83333	2998,40571	6		
100 m	124,93167	5377,0471	6		
150 m	95,535	2025,54479	6		
200 m	117,63167	3796,25474	6		

Conclusão: existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A6 - Dispersão do Fe - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Fe em relação à distância da fábrica.

TABELA A12 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Fe

Distância	Significância	Variança	N	F	p
1m	566,53333	452120,29659	6	0,04482	0,99595
50m	576,80833	152389,53754	6		
100m	555,25833	61635,42486	6		
150m	573,585	94416,01519	6		
200m	492,89167	41301,63994	6		

Conclusão: não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A8 – Dispersão do Ni - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Ni em relação à distância da fábrica

TABELA A14 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Ni

Distância	Significância	Variança	N	F	p
1m	48,87333	2292,01515	6	5,94895	0,00166
50m	1,34	0,309	6		
100m	1,275	0,06371	6		
150m	1,04	0,05104	6		
200m	1,14	8,4E-4	6		

Conclusão: existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A9 - Dispersão do Cu - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Cu em relação à distância da fábrica.

TABELA A15 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Cu

Distância	Significância	Variancia	N	F	p
1m	71,085	4383,61199	6	4,5004	0,00709
50m	15,725	372,22899	6		
100m	18,69867	519,94783	6		
150m	3,23167	7,88194	6		
200m	3,31167	9,82858	6		

Conclusão: existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A10 – Dispersão do Zn - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Zn em relação à distância da fábrica.

TABELA A16 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Zn

Distância	Significância	Variancia	N	F	p
1m	29,30667	979,38839	6	2,50788	0,0675
50m	11,55833	184,96314	6		
100m	13,73	386,1362	6		
150m	2,625	4,61923	6		
200m	2,16833	1,95606	6		

Conclusão: não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias.

FIGURA A12 – Dispersão do Pb - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Pb em relação à distância da fábrica.

TABELA A18 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Pb

Distância	Significância	Variação	N	F	p
1m	44,81	2660,36368	6	3,90395	0,01347
50m	5,18333	19,39287	6		
100 m	3,66833	8,35298	6		
150 m	1,73167	1,12254	6		
200 m	1,805	0,71027	6		

Conclusão: existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

FIGURA A13 – Dispersão do Cd - gráfico de pontos relacionando concentração parcial do Cd em relação à distância da fábrica.

TABELA A19 – cálculo do teste ANOVA para dispersão do Cd

Distância	Significância	Variancia	N	F	p
1m	0,07333	0,00489	6	1,23114	0,32301
50m	0,03667	2,66667E-4	6		
100m	0,09333	0,00995	6		
150m	0,03167	2,56667E-4	6		
200m	0,06333	6,66667E-4	6		

Conclusão: não existem diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% nas médias

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Armazenamento de resíduos classes II - Não inertes e III – inertes**. Rio de Janeiro: ABNT, 1990. (NBR 11174).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISQP**. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. (NBR 14725).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Identificação para o transporte terrestre, manuseio, movimentação e armazenamento de produtos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007. (NBR 7500).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos: classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. (NBR 10004).

Agência Europeia do Ambiente. **Management of contaminated sites in Wester Europe**, 1999.

AGVISELABS. Disponível em: <http://www.agviselabs.com>. Acesso em: julho 2006.

ALLEN, H.E.; CHEN, Y.T.; LI, Y.; HUANG, C.P. Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, 1995.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**, Glasgow: Chapman and Hall, 1994.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.

ANDRADE, H; SOUZA, J.J.. **Solos: Orige, Componentes e Organização**. Lavras, SP: UFLA/FAEPE, 1999.

ANDREOLI, C.V. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro, RJ: ABES, 2001.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Reblas. **Método 5s**. Brasília–DF, 2005.

ARNOLD, E. Programa das Nações Unidas para o Ambiente. **World Atlas of Desertification**. Londres, 1992.

ATOTECH. **Ficha técnica de produtos para tratamento de superfícies**. Taboão da Serra-SP, 2005

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 1999.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for lead.*** Atlanta: ATSDR, 1999.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for zinc.*** Atlanta: ATSDR, 2003.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for chromium.*** Atlanta: ATSDR, 2000.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for copper.*** Atlanta: ATSDR, 2002.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for manganese.*** Atlanta: ATSDR, 2000.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for silver.*** Atlanta: ATSDR, 1990.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for aluminium.*** Atlanta: ATSDR, 2006.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for cobalt.*** Atlanta: ATSDR, 2004.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for nickel.*** Atlanta: ATSDR, 2005.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ***Toxicological profile for vanadium.*** Atlanta: ATSDR, 1992.

BARBOSA, L. K., ***Estudo sobre o tratamento anticorrosivo ao alumínio.*** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Monografia, 2005.

BARROSO, M.M. ***Problemática dos metais e sólidos no tratamento de água (estação convencional de ciclo completo) e nos resíduos gerados.*** 2002. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

BASTA, N.; GRADWOHL, R. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. ***J. Soil Contam.***, v. 9, n. 2, 2000.

BEELEY, P. R. ***Foundry technology.*** Butterworth London, 1972.

BOSCO, A. A.; et. al. ***Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia.*** Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET - UNICAMP), São Paulo, 2003.

BOYSEN, M.; SOLBERG, L.A.; ANDERSEN, I. HOGETVEIT, A.C.; TORJUSSEN, W. ***Scand J Work Environmental Health.*** Helsinki, v.8, p. 283-289, 1982.

BRADY, N.C.; BUCKMAN, H.O. **Natureza e propriedades do solo**. 7ª ed., Livraria Freitas Bastos S.A.: São Paulo, 1989.

BRASIL. CONSTITUIÇÃO DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL, Brasília, Senado Federal, Centro Gráfico, Lei Federal nº 10.257 de 10 de julho de 2001.

BRASIL. MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **Ações setoriais para o aumento da competitividade da indústria brasileira. Capítulo VIII – Fundição**. Brasília, 2001.

BRASIL. MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº. 20, art.21 Decreto 8468, D. O. U., de 18/06/1996, Brasília.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Norma Regulamentadora - **NR 6 Equipamentos de Proteção Individual - EPI**, Brasília.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Norma Regulamentadora - **NR 12 Máquinas e Equipamentos**, Brasília.

BRASIL. MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Norma Regulamentadora - **NR 17 Ergonomia**, Brasília.

BRUN, LA; MAILLET, J.; HINSINGER, P.; PÉPIN, M. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. **Environ. Pollut.**, vol.111, p. 293-302, 2001.

BRUN, LA; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J.C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environ. Pollut.**, v. 102, p. 151-161, 1998.

BYRNES, M. E. **Field sampling methods for remedial investigations**. Lewis, 1994.

CAMARGO, I.M.C. **Estudo da influência do coeficiente de partição de metais no solo de Figueira, Paraná, no calculo de risco a saúde humana, utilizando o modelo c-soil**. 2005. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP. São Paulo.

CAMARGO, I.M.C.; HAMA, P.; COTRIN, M.B.; FIGUEIREDO Fº, P.M.; FLUES, M. **Avaliação da contaminação biodisponível de metais no solo sob influência da atividade de uma termoelétrica a carvão**. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2001, Curitiba, PR.

CARDOSO, M. L.; SILVA, C. S. da; **Relatório de visita para Levantamento Preliminar de Riscos Físicos e Químicos**, FUNDACENTRO, 2000.

CARLON, C.; NORBIATO, M.; CRITTO, A.; MARCOMINI, A. Risk analysis applied to a contaminated industrial site: determination of risk based remedial targets. **Ann. Chim.**, v. 90, 2000.

CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L.; LEMOS, M.M. G. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. (R321).

CCI - Centro Comum de Investigação **Estimation of the erosion risk in Italy**. Gabinete Europeu do Solo, 2000.

CCI - Centro Comum de Investigação **Soil Erosion Risk in Europe**. Gabinete Europeu do Solo, 2001.

CE – Comunidade Européia do Conselho **Directiva 31**, 1999.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia: projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira**. GTZ. 4ª ed. São Paulo, 2002.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. GTZ. 2ª ed. São Paulo, 2001.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Nota Técnica sobre tecnologia de controle – Indústria de pigmentos (NT-32)**, 1995.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade da águas interiores do estado de São Paulo de 2004**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 23 jun. 2004.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. (R321).

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo**. São Paulo, 1997.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. Projeto CETESB-GTZ. Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. 1ª edição. São Paulo: CETESB, 1999.

CHANG, C.M.; WANG, M.K.; CHANG, T.W.; LIN, C.; CHEN, Y.R. Transport modeling of copper and cadmium with linear and nonlinear retardation factors. **Chemosphere**, v. 43, p. 1133-1139, 2001.

CHARLES, B.; FREDEEN, KJ. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. Perkin Elmer, 1997.

CHASIN, A. A. M; CARDOSO, M. L.; **Ecotoxicologia do Cádmio e seus Compostos**. Série Cadernos de referências ambiental v.6. NEAMA. Salvador – BA. 2001.

CHASIN, A. A. M; PAOLIELLO, M. M. B.; **Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos**. Série Cadernos de referências ambiental v.3. NEAMA. Salvador – BA. 2001.

CHEMINFO - **Chemistry Information**. Canadian Center for Occupational Health and Safety, Nov., 2000.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS - Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. **Para uma estratégia temática de protecção do solo**. Bruxelas, 2002 COM (2002) 179 final.

COMISSÃO EUROPÉIA. **Relatório sobre a desertificação e a degradação do solo na Europa mediterrânica**, 1994.

CONDER, J.M.; LANNO, R.P.; BASTA, N.T. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. **J. Environ. Qual.**, v. 30, 2001.

COOGAN TP, LATTA DM, COSTA M, SNOW ET. **Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds**. Crit Rev Toxicol, Cleveland, v.19, p. 341-385, 1989.

CORINE - Comissão das Comunidades Europeias **Soil erosion risk and land resources in the southern regions of the European Community**, 1991.

COTRIM, M.E.B. **Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público**. 2006. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

COTRIM, M.E.B.; DANTAS, E.K.; FILHO, O.B.; HIROI, J.; PIRES, M.A.F. **Qualidade da água subterrânea utilizada para abastecimento público no Vale do Ribeira -SP**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 18 - 23 de Set., 2005, Campo Grande/MS.

DANTAS, E.S.K. **Procedimentos analíticos em determinações multi-elementares de particulados do aerossol atmosférico para uso em modelo receptor**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química/USP, São Paulo.

DEGRYSE, F.; BROOS, K.; SMOLDERS, E.; MERCKX, R. Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. **Eur. J. Soil Sci**, v. 54, p. 149-157, 2003.

DIAS, C.L.; CASARINI, D.C.P. **Gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas**. São Paulo: CETESB, 1996.

DOLL, R.; MORGAN, L.G.; SPEIZER, F.E. **Cancers of the lung and nasal sinuses in nickel workers**. Br J Cancer, London, v. 24, p. 623-632, 1970.

DUMAT, C.; CHIQUET, A.; GOODDY, D.; AUBRY, E.; MORIN, G.; JUILLOT, F.; BENEDETTI, M.F. Metal ion geochemistry in smelter impacted soil and soil solutions. **Buli. Soc. Geol. France**, v. 172, n. 5, p. 539-548, 2001.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisas de Solos, Rio de Janeiro, 2ª ed., 1997.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE AGROPECUÁRIA. **Procedimentos normativos de levantamentos pedológicos**. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Humberto Gonçalves dos Santos, et. al - Brasília. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1995.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Methods 3051 - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Washington, USA, 1994.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. Washington, 1996.

ESBRIGUE, P.R. **Higiene e Segurança do trabalho com ênfase nos aerodispersóides: um estudo de caso em uma empresa fabricante de torneiras na cidade de Loanda**. Monografia. Loanda, PR, 2003.

EUROPEAN CHEMICAL INDUSTRY ECOLOGY AND TOXICOLOGY CENTRE. **Hazard assessment of chemical contaminants in soil**. Bélgica: ECETOC, 1990.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras, MG: FAEPE da Universidade Federal de Lavras, 1997.

FELIX, F. S. **Avaliação ambiental de exposição a fumos metálicos em fundições**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química/USP, São Paulo.

FELIX, F. S. et al. Determination of Cd, Pb and Ni by square wave stripping voltammetry in particulate matter collected in workplace atmosphere of some Brazilian industrial foundries. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 16, n. 4, 2005.

FERREIRA, M.M.; JÚNIOR, M.S.D. **Física do solo**. UFLA/FAEPE, Lavras, 1999.

FLUES, M.; MORAES, V.; MAZZILI, B.P. The influence of a coal-fired plant activity on the radionuclides concentration in soil (Brazil). **J. Environ. Radioact**, v. 63, n. 3, p. 285-294, 2002a.

FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M.J.L.; DANTAS, E.S.K.; FORNARO, A. Evaluation of rain water acidity of a rural region due to coal-fired plant in Brazil. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 2397-2404, 2002b.

FLUES, M; HAMA, P; FORNARO, A. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão (Figueira, PR - Brasil). **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 479-483, 2003.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ

GLASOD Programa das Nações Unidas para o Ambiente e Centro Internacional de referência e Informação sobre o Solo. Projecto. **Mapa mundial do estado de degradação do solo induzida pelo Homem**. Winand Staring Centre, Wageningen, Países Baixos, 1992.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 65, p. 1115-1121, 2001.

GOODDY, D.C.; SHAND, P.; KINNIBURGH, D.G.; VAN RIEMSKIJK, W.H. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 46, p. 265-285, 1995.

GOOGLE EARTH, **Imagem de satélite do Paraná**. Disponível em: <http://www.aondefica.com/satggoopr.asp?cod_sat=2613>. Acesso em: abril 2007

HESSE, P. R. **A textbook of soil chemical analysis**. London, 1971.

HOODA, P. S. **The behaviour of trace metals in sewage sludge-amended soils**. University of London, 1992.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Aluminium**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 1997.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Cadmium**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 1992.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Cobalt**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2003.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Copper**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 1993.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Iron**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2001.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Chromium**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2004.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Silver**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2000.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Manganese**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2001.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Magnesium**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2003.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Nickel**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2000.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Lead**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 1999.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Vanadium**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 1980.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Zinc**. Toxicology, occupational medicine and environmental series, 2000.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000 (PNSB)**. 2002, Brasília.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Cadastro Central de Empresas 2004 - **Malha municipal digital do Brasil: situação em 2004**. Rio de Janeiro, disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>>, acesso: janeiro 2007.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa de solos**. Rio de Janeiro, disponível em <<http://mapas.ibge.gov.br/solos/viewer.htm>>, acesso: janeiro 2007.

ICONA - Instituto Nacional para a Conservação da Natureza **Plan national de lutte contre l'érosion. Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation**, Madrid, 1991.

IMHOFF, K.R. e Karl. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1986, 301p.

IPARDES. **Arranjo produtivo local da mandioca da Região de Paravaí-Loanda: nota técnica** - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social, Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral. Curitiba, 2004a. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br>>. Acesso em: janeiro 2006.

IPARDES. **Leituras regionais: Mesorregião Geográfica Noroeste Paranaense**. Curitiba, 2004b. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br>>. Acesso em: janeiro 2006.

IPARDES. **Perfil dos municípios**. Curitiba, 2004c. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br>>. Acesso em: janeiro 2006.

ISO 11074-1: 1996, **Soil quality - Vocabulary - Part 1: Terms and definitions relating to the protection and pollution of the soil**

JOPONY, M.; YOUNG, S.D. The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 45, p. 59-70, 1994.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. ***Trace elements in soils and plants***. Flórida: Boca Raton, 1984.

KAMINSKI, M.D.; LANDSBERGER, S. Heavy metals in urban soils of East St. Louis, IL, part I: Total concentration of heavy metals in soils. ***J. Air Waste Manage. Assoc.***, v. 50, n. 9, p. 1667-1679, 2000.

KINGSTON, H.M.; HASWELL, S.J. ***Microwave-enhanced chemistry - fundamentals, sample preparation and applications***. American Chemical Society, Washington, D.C., 1997.

Lal, R., ***Soil conservation and restoration to sequester carbon and mitigate the greenhouse effect***. III International Congress European Society for Soil Conservation, Valencia, 2000.

LEBOURG, A.; STERCKEMAN, T.; CIESIELSKI, H.; PROIX, N. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. ***J. Environ. Qual.***, v. 27, p. 584-590, 1998.

LEE, S.Z.; ALLEN, H.E.; HUANG, C.P.; SPARKS, D.L; SANDERS, P.F.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. Predicting soil-water partition coefficient for cadmium. ***Environ. Sci. Technol.***, v. 30, p. 3418-3424, 1996.

LEE, S.Z.; CHANG, L.; YANG, H.H.; CHEN, C.M.; LIU, M.C. Adsorption characteristics of lead onto soils. ***J. Hazard. Mater. A***, v. 63, p. 37-49, 1998.

LEPSCH, I.F.; SILVA, N.M ; ESPIRONELO, A. Relação entre matéria orgânica e textura de solos sob cultivo de algodão e cana-de-açúcar, no Estado de São Paulo. ***Bragantia***, Campinas, v.41, p.231-236, 1982.

LIM T.T.; CHUI, P.C.; GOH, K.H. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. ***Chemosphere***, v. 58, n. 8, p. 1031-1040, 2005.

LIM, T.T.; TAY, J.H.; WANG, J.Y. Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil. ***J. Environ. Eng.-ASCE***, v. 130, n. 1,p. 59-66, 2004.

LIN, C.; SHACahr, Y.; BANIN, A. Heavy metal retention and partitioning in a large-scale soil-aquifer treatment (SAT) system used for wastewater reclamation. ***Chemosphere***, v. 57, p. 1047-1058, 2004.

MALAVOLTA, E. ***Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos***. São Paulo: Produquímica, 1994.

MATOS, A.T. ***Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG***. Viçosa, MG, 1995. 110p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; MARTINEZ, J.A.; FERREIRA, P.A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG: I. Curvas de eluição dos metais; II. Correlação com algumas propriedades físicas do solo In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO. 25, Viçosa, MG, 23-29/07/1995. **Resumos expandidos**. Viçosa: SBCS,. 1995a. p.2333-2338.

MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F.; NEVES, J.C.L. Adsorção dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa - MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO. 25, Viçosa. MG, 23-29/07/1995. **Resumos expandidos**. Viçosa: SBCS, 1995b. p.2384-86.

McBRIDE, M.B. **Environ. Chem. Soils**. OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, 1994.

McBRIDE, M.B.; MARTINEZ, C.E.; TOPP, E.; EVANS, L. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application. **Soil Sci.**, v. 165, n. 8, p. 646-656, 2000.

MENA, I. **Manganese**. In: WALDRON, H. A. (Ed.) Metals in the environment. 1st ed. London: Academic Press, 1980.

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J; DIDIER, V.; CLIJSTERS, H. **Environ. Pollut**, v. 86, n. 3, p. 279-286, 1994.

MESQUITA, M.E.; SILVA, J.M.V.; BRANCO, M.A.C.; SEQUEIRA, E.M. Copper and zinc competitive adsorption: desorption in calcareous soils. **Arid Soil Res. Rehabil.** v. 14, p. 27-41, 2000.

MONTORO, A. F.; NOGUEIRA, D. P.; **Meio Ambiente e Câncer**. Ed. T. A. Queiroz. São Paulo. 1983.

MORAES, V.R.; FLUES, M.; MAZZILLI, B.P. **Avaliação da contaminação por radionuclídeos dos solos próximos a uma termoeletrônica a carvão**. In: V ENAN, 2000, Rio de Janeiro, RJ.

MOREIRA, F.; MOREIRA, J. A Importância da Análise de Especificação do Chumbo para a Avaliação dos Riscos à Saúde. **Quim. Nova**, v. 27,, n. 2, p. 251-260, 2004.

NUVOLARI, A. **Inerlização de lodo de esgoto em tijolos maciços: Aspectos tecnológicos e ambientais**. 2002. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP, Campinas.

OLIVEIRA, T.S. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos**. 1996. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

PEREIRA, C.P. **Avaliação da contaminação do meio ambiente por metais pesados na região do Vale do Aço (MG)**. Viçosa, MG, 1994. 117p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. Tese (Doutorado) - IPEN/CNEN-SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PARKS, J.M. Cluster analysis applied to multivariate geologic problems. **Journal of Geology**, Chicago, v.74, n.5, p.703-715, 1966.

PNAPRI - PLANO NACIONAL DE PREVENÇÃO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS **Guia técnico sectorial, sector dos tratamentos de superfície**. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Lisboa, 2000.

PODLESÁKOVÁ, E.; NEMECEK, J.; VÁCHA, R. Mobility and bioavailability of trace elements in soils. In: ISKANDAR, I.K.; KIRKHAM **Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux, and Transfer**. Boca Raton, Florida: CRC Press: 2000.

PÔRTO, L. C., **Apostila Processos Industriais** (ST 574). Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET) UNICAMP, São Paulo, 2003.

PRADO, H. **Solos do Brasil**. Piracicaba, SP, 2003.

QUINÁGLIA, G.A. **Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso**. 2001. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Saúde Pública, São Paulo.

RAMALHO, R.S. **Tratamiento de aguas residuales**. Ed. Reverte S. A. Barcelona, 1991, 705 p.

RHOADES, J.D. **Methods of soil analysis**. Madison, A.S.A, 1982. part 2, Cation Exchange Capacity. p. 149-157.

RÖMKENS, P.F.A.M.; SALOMONS, W. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. **Soil Sci.**, v. 163, n. 11, p. 859-871, 1998.

SANTOS, C. R. **Avaliação dos Indicadores Biológicos de Exposição aos metais em trabalhadores de fundição**. 2004. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – FCF/USP, São Paulo.

SATO, K.; SADA, K. Effects of emissions from a coal-fired power plant on surface soil trace-element concentrations. **Atmos. Environ.** Part A, v. 26, n. 2, p. 325-331, 1992.

SAUVE, S.; HENDERSHOT, W.; ALLEN, H.E. Solid-solution partitioning of metais in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, n. 7, p. 1125-1131, 2000a.

SAWYER C.N., McCARTY P.L, PARKIN, G.F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. 5ª ed.; Mc Graw – Hill Higher Education, Boston, 2004.

SBRT - SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. ***Deseja-se saber como é feito o tratamento da água utilizada na galvanização, antes de retorná-la à rede de esgoto.*** 2006. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt2048.pdf>> Acesso em: março/2007.

SCHRAMMEL, P. ICP and DCP emission spectrometry for trace element analysis in biomedical and environmental samples: a review. ***Spectrochimica Acta***, v. 43B, 1988.

SCHULZE, D.; KRÜGER, A.; KUPSCH, H.; SEGEBADE, C.; GAWLIK, D. Enrichment and distribution of elements in flood-plain soils of the Bitterfeld industrial area - studied by neutron activation analysis. ***Sci. Total Environ.***, v. 206, p. 227-248, 1997.

SEDU PARANACIDADE Municípios do Estado. ***Dados Gerais Loanda***, 2003 Disponível em: <<http://www.paranacidade.org.br/modules/news/>>. Acesso em: abril 2007

SEDU PARANACIDADE Municípios do Estado. ***Plano Diretor do Paraná***, 2004 Disponível em: <http://www.pr.gov.br/meioambiente/colit/pdf/relatoria_conselho_litoral.pdf>. Acesso em: abril 2007

SENAI – SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL ***Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos nas indústrias galvânica*** – Porto Alegre, 2000.

SENAI – SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL ***Apostila de Materiais Metálicos e Não Metálicos***. São Paulo, 2004

SEUNTJENS, P. Field-scale cadmium transport in a heterogeneous layered soil. ***Water, Air, Soil Pollut***, v. 140, p. 401-23, 2002.

SINGH, S.P.; TACK, F.M.G.; VERLOO, M.G. Extractability and bioavailability of heavy metals in surface soils derived from dredged sediments. ***Chem. Speciation Bioavailability***, v. 8, n. 3-4, p. 105-110, 1996.

SOUZA, M.L.P.; ANDREOLI, C.V.; AMARAL, M.B., et al. Levantamento preliminar dos teores de metais pesados em alguns solos do Paraná. ***Revista Sanare***, Curitiba, v.5, n.5, p.68-75, 1996.

SP DESING. ***Caracterização do setor de metais sanitários***. Disponível em: <<http://www.spdesing.sp.gov.br/sanita/sanita1.htm>> Acesso em: janeiro/2005

SPARKS, D.L. ***Environmental Soil Chemistry***. Academic Press, Califórnia, 1995.

SPECTRO. ***User's guide of Spectro ICP-AES***. Manual do Usuário, 240p, 1999.

SPOSITO, G. ***The Chemistry of soils***. Oxford University Press, New York, 1989.

STEINNES, E.; SINGH, B.R. Soil and water contamination by heavy metals. In: LAI, R.; STEWART, B. A. (Eds.) ***Advances in soil science: soil process and water quality***. USA: Lewis, 1994.

SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; McGRATH, S.P. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. ***Environ. Pollut.***, v. 113, n. 2, p. 111-120, 2001.

SUNDERMAN Jr FW, HOPFER SM, SWEENEY KR, MARCUS AH, MOST BM, CREASON J. ***Nickel absorption and kinetics in human volunteers***. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Washington, v. 191, p. 5-11, 1989.

SURTEC. ***Manual técnico SurTec: tratamento de superfícies***. 1ªed., São Bernardo do Campo - SP, 2003.

SWARTJES, F. A.; BERG, R. van den. ***Remediation of contaminated soil and groundwater: proposals for criteria and priority setting***. In: WORKSHOP ON CONTAMINATED SOIL, Out, 1993, Stocholm, Sweden.

SZELES, M.S.M.F. ***Avaliação da contaminação radiológica de um solo agrícola nas proximidades de uma mina de urânio***. 1994. Tese (Doutorado) - IPEN/CNEN-SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

THOMPSON, M. ***Analytical Performance of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry***. New York, N.Y.: VHC INC, 1987.

THORNTON, I.; RAMSEY, M.; ATKISON, N. ***Metals in the global environmental: facts and misconceptions***. Ottawa: ICME, 1995.

UNEP - Programa das Nações Unidas para o Ambiente ***Guidelines for erosion and desertification control management***, 2000.

URE, A.M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. ***Sci. Total Environ.***, v. 178, p. 3-10, 1996.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the European communities. ***Inter. J. Environ. Anal. Chem.***, v. 51, p. 135-151, 1993.

USDA - UNITED STATE DEPARTMENT OF AGRICULTURE SOIL STAFF ***Soil Taxonomy: a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys***. Washington, 1975.

WASAY, S.A.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Retention form of heavy metals in three polluted soils. ***J. Soil Contam.***, v. 7, n. 1, p. 103-119, 1998.

WEISSENHORN, I.; LEYVAL, C.; BERTHELIN, J. Bioavailability of heavy-metals and abundance of arbuscular mycorrhiza in a soil polluted by atmospheric deposition from a smelter. ***Biol. Fertil. Soils***, v. 19, n. 1, p. 22-28, 1995.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 134 - **Cadmium**. Geneva: WHO, 1992.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 165 - **Inorganic Lead**. Geneva: WHO, 1995.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 17 - **Manganese**. Geneva: WHO, 1981.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 15 - **Nickel**. Geneva: WHO, 1991.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 240 - **Cooper**. Geneva: WHO, 1993.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 29 - **Chromium**. Geneva: WHO, 2004.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 221 - **Zinc**. Geneva: WHO, 2001.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 44 – **Silver and Silver Compounds: environmental aspects**. Geneva: WHO, 2002.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 69 – **Cobalt and Inorganic Compounds**. Geneva: WHO, 2006.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 194 - **Aluminium**. Geneva: WHO, 1997.

WHO - World Health Organization. - Environmental Health Criteria 81 - **Vanadium**. Geneva: WHO, 1988.

YABE, M.J.S. **Determinação de metais pesados em águas superficiais por ICP-OES objetivando caracterização e recuperação de bacias hidrográficas**. 1995. Tese (Doutorado) - USP, São Paulo.

YONG, R.N.; MULLIGAN, C.N. **Natural attenuation of contaminants in soils**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003.