

AValiaÇÃO DA INFLUÊNCIA DA OPERAÇÃO DA TERMOELÉTRICA A CARVÃO NA CONCENTRAÇÃO DOS METAIS E As NO SOLO DE FIGUEIRA, PR - BRASIL

Marlene Flues*, Ivone Mulako Sato, Marycel Babosa Cotrim, Paulo Miranda Figueiredo Filho e Iara Maria Carneiro Camargo

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CP 11049, 05422-970 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 19/9/06; aceito em 10/7/07; publicado na web em 14/1/08

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF A COAL PLANT OPERATION ON METAL AND As CONCENTRATIONS IN THE SOIL OF FIGUEIRA, PR-BRAZIL. The aim of this work is to study metal and As concentrations in soil due to ash deposition from a coal plant at Figueira (PR), evaluating the macroelement (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, V) and microelement (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) concentrations in the soil around the coal plant. The plant operation caused a slight increase in the majority of the metal concentrations in the top soil close to the plant (up to 1 km) in the wind direction (NW). The elements As, Cd, Mo, Pb and Zn are considered likely soil pollutants, and As is considered the only critical element.

Keyword: metals; soil; coal plant.

INTRODUÇÃO

Com a necessidade de suprir a falta de energia no Brasil, as termoelétricas a carvão tornaram-se uma opção interessante. A construção de novas termoelétricas a carvão somente é permitida se a avaliação custo-benefício do ponto de vista econômico e ambiental possa ser cumprida e, assim, adequar-se ao modelo de desenvolvimento sustentável.

Estudos da composição do carvão mineral mostram que contém aproximadamente 1% de metais (que podem ser estruturais e/ou tóxicos) e as concentrações dos metais variam bastante, dependendo da origem do carvão.

O carvão usado como material combustível nas termoelétricas gera no processo de combustão energia e também resíduos como cinzas pesadas e leves, que tendem a enriquecer os elementos inorgânicos, metais e radionuclídeos na sua composição. As cinzas pesadas são depositadas na base dos fornos, as cinzas leves (volantes) são carregadas através da chaminé e depositam-se sobre o solo próximo à usina, contaminando-o.

A quantidade de cinza volante liberada para a atmosfera é variável. Em termoelétricas antigas gira em torno de 10% e no caso de usinas modernas, equipadas com sistemas sofisticados de retenção de particulado, a quantidade foi reduzida a 0,5% de emissão¹.

A poluição de solos por metais tóxicos tem sido reconhecida, principalmente, como um problema associado com indústrias de metais e termoelétricas. Na República Checa é conhecido que em certas áreas a queima de carvão de alto conteúdo de enxofre é a fonte primária dos danos florestais e que possivelmente este dano esteja associado à contaminação de metais. Ustyak e Petrikova² mostraram que no norte da Boêmia a extensão da contaminação de metais no solo não é tão grande e tão grave quanto se suponha, mas que a poluição atmosférica causa uma contaminação acentuada nas plantas.

Blume³ mostrou que a concentração de metais tóxicos tem aumentado nos solos agrícolas da Europa Ocidental devido à deposi-

ção atmosférica, assim como pela aplicação de lodos e agrotóxicos. Apesar da contribuição dos metais estar diminuindo no solo, devido à instalação de filtros nas usinas e outras medidas preventivas, muitos metais ainda estão sendo acumulados. Nriagu e Pacyna⁴ afirmaram que as principais fontes de metais tóxicos no ambiente são a deposição de cinzas produzidas pela queima de combustíveis fósseis e o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas. A atividade de extração do carvão e posterior queima gera produção de cinzas, que liberam grande quantidade de metais tóxicos para o meio ambiente. Morsch⁵ afirmou que nas cinzas se concentram vários elementos traço de alta toxicidade, como As, Be, Cd e Pb.

A literatura apresenta uma série de publicações sobre os impactos causados pela queima de combustíveis fósseis⁶⁻¹¹, mas poucos são os dados publicados sobre a contaminação de solos devido à operação de termoelétricas a carvão no Brasil. Existem alguns trabalhos brasileiros sobre contaminação de metais em águas superficiais e sedimentos¹²⁻¹⁴ e solos⁵, devido à mineração de carvão, além de trabalhos de caracterização de carvão e cinzas^{15,16}.

O solo consiste de uma mistura heterogênea de diferentes substâncias orgânicas e organominerais, minerais argilosos, óxidos de ferro, alumínio e manganês e outros componentes sólidos, assim como uma variedade de substâncias solúveis. O mecanismo de ligação dos metais tóxicos no solo é variável e depende da composição do solo, das reações do solo, do pH e condições de oxidação-redução. Assim, um metal pode formar diferentes espécies de acordo como ele está ligado às superfícies reativas dos vários compostos do solo, com diferentes energias de ligação. Desta forma, os metais estão associados ao solo por meio de ligações mais fortes ou mais fracas conforme a fração em que eles se encontram. As frações do solo compreendem: fração solúvel; fração trocável; fração ligada aos carbonatos; fração ligada à matéria orgânica; fração ligada aos óxidos de Al, Fe e Mn e fração residual, ligada aos silicatos¹⁷.

O objetivo deste trabalho foi estudar a variação da concentração dos metais e As no solo, devido à deposição atmosférica de cinzas geradas pela usina termoelétrica a carvão de Figueira (PR), avaliando a concentração dos macroelementos (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, V) e microelementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) no solo ao redor da usina.

*e-mail: mflues@net.ipen.br

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

Foi escolhida a usina termoeletrica a carvão de Figueira, situada ao norte do estado do Paraná. É a única indústria de porte da região num raio de 10 km, sendo a única fonte poluidora industrial. A usina tem uma capacidade de 10 MWe e já está em operação há aproximadamente 43 anos (de 1963 a 1998, sem filtros, e de 1998 aos dias atuais, com filtros). O carvão utilizado na usina é proveniente da própria região. A área adjacente à usina é predominantemente agrícola e com baixa densidade populacional. Os dados disponíveis da usina mostram que a quantidade de carvão queimado, entre 1986-1997 (antes da instalação dos filtros), foi de 25.440 t ano⁻¹. Não existem dados disponíveis da quantidade de cinzas geradas.

Os carvões da região de Figueira contêm aproximadamente 26% de cinzas e também um alto teor de pirita (7%). Com base na quantidade de carvão processado e a porcentagem de cinza presente neste carvão estimou-se a produção de cinzas em 6.614 t ano⁻¹. Uma pequena porção destas cinzas é cinza pesada (fundo de caldeira de 15 a 20%) e a maior parte é cinza leve (cinza do filtro ciclone e manga de 80 a 85%) com diferentes tamanhos de partículas, onde as partículas de menor tamanho encontram-se na cinza do filtro manga. Dados mais recentes mostram um aumento do consumo de carvão pela termoeletrica de Figueira para 60.000 t ano⁻¹. As cinzas de grãos menores são arrastadas através do queimador juntamente com os gases; uma parte delas é retida no sistema de filtro ciclone e as partículas ainda menores, pelo sistema de filtro manga. Antes da instalação dos filtros ciclone e manga estas cinzas leves eram arrastadas aproximadamente 50% pela chaminé de altura de 40 m e depositadas nos solos ao redor da termoeletrica, causando contaminação. A instalação dos filtros reduziu substancialmente a emissão de cinzas pela chaminé.

Coleta das amostras de solo

Duas amostragens de solo foram executadas, uma radial e uma transversal. Inicialmente foram coletadas 16 amostras de solo (Dez 1996) ao redor da termoeletrica a carvão nos 8 pontos cardeais a uma distância de 1 e 3 km, de 0 a 25 cm de profundidade. Esta amostragem foi utilizada para indicar a direção da dispersão do poluente e a extensão da dispersão. A seguir, a segunda amostragem (Dez 1997) foi executada na direção transversal da predominância dos ventos (NW), onde foram coletadas 26 amostras de solo a cada 100 m a partir da usina até 1,2 km e outros três pontos a 2,2; 3 e 6 km, amostras denominadas "transect". Nesta amostragem foram coletados solos em duas profundidades: transect A, de 0 a 25 cm; transect B, de 25 a 50 cm¹⁸. Em cada ponto foi amostrado aproximadamente 1 kg de solo com um trado de aço inoxidável, estocado em saco de polietileno, e devidamente identificadas conforme a distância da usina. Uma nova amostragem foi realizada em 2001 na direção transversal nos pontos 400 e 600 m após a instalação dos filtros. Estas amostras foram coletadas de 0 a 25 cm.

Todas as amostras de solo foram secas à temperatura ambiente, destorroadas manualmente em almofariz e peneiradas para 2 mm. Posteriormente as amostras foram quarteadas manualmente para a obtenção de uma alíquota representativa para os ensaios de caracterização do solo ou para a determinação dos elementos químicos nas amostras de solo.

Caracterização do solo

Os ensaios de caracterização físico-química realizados em todas

as amostras de solo foram: granulometria (densímetro de Boyocos)¹⁹, pH (em meio KCl 1 mol L⁻¹ com proporção solo: solução 1:2,5)¹⁹, matéria orgânica (oxidação com K₂Cr₂O₇ em meio H₂SO₄ e titulação com Fe(NH₄)₂(SO₄)₂)¹⁹ e capacidade de troca catiônica (CTC) (saturação do solo com BaCl₂, troca do Ba por MgSO₄ e titulação com EDTA)²⁰. Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

Determinação da concentração de metais no solo

Os metais determinados foram os elementos majoritários, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, V, e os microelementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn do solo.

A determinação da concentração parcial dos elementos químicos no solo foi realizada em duplicata por digestão ácida. A metodologia adotada, com base no método EPA-3051 da Environmental Protection Agency²¹, foi digerir 500 mg de amostra de solo com 10 mL de ácido nítrico no forno de microondas. Diluir para 50 mL, centrifugar, filtrar e transferir as amostras para frascos de polietileno. A medida dos elementos químicos foi obtida por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido, ICP-AES SpectroFlame M120 E da Spectro Analytical Instruments, com tocha axial.

A determinação da concentração total dos elementos químicos no solo foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X (WDXRF) utilizando o método de Parâmetros Fundamentais. A metodologia adotada foi misturar 0,9 g de amostra de solo com 0,1 g de H₃BO₃ e aplicar uma carga de 15 t cm⁻² para prensar a amostra sobre uma base de H₃BO₃. A medida dos elementos químicos foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (WD-XRFS Rigaku Co. modelo RIX 3000).

A metodologia analítica utilizando a técnica de fluorescência de raios X foi validada usando os materiais de referência certificados da IAEA/soil-7 e da NIST/soil 2709. Os materiais de referências de solo NIST/soil 2711 e 2709 foram utilizados para validação dos métodos EPA-3051 com medida no ICP-OES. A validação dos métodos (avaliação da repetibilidade e exatidão) foi realizada aplicando os testes estatísticos recomendados pelas normas vigentes (ISO/IEC 17025, EURACHEM). Os resultados encontram-se em concordância com os valores certificados, significando que os métodos foram validados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do solo

O estudo da caracterização do solo (Tabela 1) mostrou que o solo de Figueira apresentou característica ácida, variando de 3,4 a 5,9 que, de modo geral, favorece a lixiviação dos metais do solo para a solução do solo. Por outro lado, a argila e a matéria orgânica influenciam na retenção dos metais no solo. O solo apresentou uma média de 2,9% para a matéria orgânica, que o caracteriza como solo mineral, e uma média de 26% para a argila, 30% para silte e 44% para areia que classifica a textura do solo como franco (mistura de partículas silte, argila e areia) segundo o triângulo americano adotado pela USDA²². A CTC, que relaciona a capacidade de troca de cátions nos sítios de adsorção do solo de forma reversível, apresentou uma média de 180 mmol kg⁻¹. Segundo Morrone²³ o solo da cidade de Figueira, PR, é classificado como podzólico vermelho-amarelo. Na nova nomenclatura de classificação de solos, podzólico corresponde a argissolo.

Avaliação dos prováveis elementos químicos contaminantes gerado pela termoeletrica

Os resultados da concentração total e parcial das amostragens

Tabela 1. Características físico-químicas dos solos (pontos cardeais na fração A e transect A e B) de Figueira amostrados ao redor da usina termoeletrica

Características do solo	Média	Intervalo
pH	4,3	3,4 - 5,9
CTC (mmol kg ⁻¹)	180	50 - 280
MO (%)	2,9	0,5 - 6,4
Argila (%)	26	3 - 51
Areia (%)	44	18 - 84
Silte (%)	30	11 - 44

CTC: capacidade de troca catiônica; MO: matéria orgânica

transect A e B, e pontos cardeais a 1 e 3 km para os macro e microelementos são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

A avaliação dos prováveis contaminantes do solo causada pela atividade da termoeletrica foi estabelecida pela combinação das seguintes formas de avaliação: (1) caracterização dos elementos químicos nas cinzas (fonte poluidora do solo), (2) avaliação dos elementos químicos na fração residual do solo, (3) variação da concentração parcial dos elementos químicos nas amostras de solo transect A e B, pontos cardeais 1 e 3 km, (4) variação da concentração dos elementos químicos no solo com a distância da termoeletrica, (5) dispersão radial dos elementos químicos no solo, (6) comparação da concentração dos elementos químicos no solo com os valores orientadores da CETESB.

(1) A concentração dos elementos químicos no carvão de Figueira²⁴ comparadas com dados de carvões de Iruí, Leão do RS (Rio Grande do Sul) e de Jorge Lacerda de SC (Santa Catarina)²⁵ mostrou que o carvão de Figueira apresenta concentração mais alta de zinco e maiores ainda de arsênio do que os demais carvões brasileiros. A presença elevada de arsênio deve-se ao alto teor de pirita no carvão do Paraná. O arsênio encontra-se na forma de arsenopirita, principalmente nos carvões de alta porcentagem de pirita, portanto parcialmente imóvel no carvão e pouco disponível para ser lixiviado. Após a queima do carvão, o As associado a sulfetos é

liberado e tende a ser adsorvido as partículas menores da cinza, aumentando assim a sua disponibilidade de 25% no carvão para aproximadamente 70% na cinza²⁴. Como arsênio é considerado um elemento volátil, tende a reduzir sua concentração na cinza pesada, devido a sua volatilização e posterior condensação sobre a cinza leve, quando a temperatura do fluxo gasoso diminui. O mesmo ocorre com Pb e Cd em menor proporção. Testes estatísticos de correlação mostraram boa correlação de ferro com As, Pb e Zn, indicando que no carvão estes metais estão provavelmente associados ao ferro e que pode ser explicada pela presença de arsenopirita no carvão. A forma que arsênio ocorre no carvão influencia o comportamento do arsênio durante a mineração, combustão e disposição das cinzas, que pode apresentar maior ou menor mobilidade para os demais compartimentos do ecossistema. O comportamento do arsênio em qualquer um destes processos é motivo de preocupação, por causa da sua alta toxicidade.

Neste mesmo estudo²⁴ foram determinadas as concentrações e a mobilidade dos elementos químicos em amostras de carvão e cinzas da termoeletrica de Figueira e verificaram que os elementos Zn e As se apresentaram em alta concentração nas cinzas da manga (entre 889 a 2453 mg kg⁻¹) seguidos de Pb e Mn (entre 219 a 627 mg kg⁻¹). A disponibilidade destes elementos na cinza para o meio ambiente mostrou que As e Mo estão muito disponíveis (> 70%), enquanto Zn, Mn, Pb e Cd apresentaram mobilidade menor (entre 15 a 5%). Portanto, estes elementos químicos podem ser prováveis contaminantes do ecossistema circunvizinho à termoeletrica.

(2) Para avaliar o potencial dos elementos químicos a ser considerado como uma provável fonte poluente é necessária a determinação da proporção da concentração dos elementos químicos nas frações do solo. Os elementos podem estar ligados aos silicatos (estrutura do solo), fração do solo conhecida como residual, e/ou às frações solúvel, trocável, orgânica e óxido (Al, Fe, Mn). A concentração total representa a extração dos elementos químicos em todas as frações do solo, ao passo que a concentração parcial representa a extração de todas as frações, exceto a residual. A extração parcial representa melhor as frações que podem potencialmente disponibilizar os elementos químicos do solo para a solução do solo, isto é, elementos ligados à fração solúvel, trocável, orgânica e óxidos.

Tabela 2. Intervalo de concentração parcial e total dos macroelementos no solo nas amostras de solo coletadas ao redor da usina termoeletrica de Figueira (amostras de solo transect A, B e pontos cardeais)

	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Mn	V
Conc. parcial (mg kg ⁻¹)	183-11659	94-1934	296-10517	12-532	1-178	60-1876	0,1-21
Conc. total (%)	1,7-12,3	0,1-0,5	0,2-11,8	<0,1-2,4	0,2-0,6	42-5260 mg kg ⁻¹	35-159 mg kg ⁻¹

Tabela 3. Intervalo de concentração parcial e total dos microelementos dos solos transect A, B e pontos cardeais coletadas ao redor da usina termoeletrica de Figueira, valores orientadores para solos adotados pela CETESB (referência e intervenção) e valores naturais mundiais para solos

Solos	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
					mg kg ⁻¹				
Conc. Total	1,0-98	<LOQ	<LOQ	6,8-111	13 - 76	<LOQ	31-60	22-155	20 -799
Conc. parcial	0,6-108	0,05-5,6	0,3-9,9	0,6-18	1,5-32	0,9- 9,3	0,8 - 5,7	5,9 - 61	3,4 - 288
Conc. parcial m _{geométrica}	11	0,4	2,1	1,8	5,9	2,7	2,3	17	32
Referência*	3,5	<0,5	13	40	35	<4	13	17	60
Intervenção APMáx*	25	3	40	150	100	50	50	120	500
Valores mundiais **	2,2 - 25	0,06-1,1	1,6-21,5	7 - 221	6 - 80	1 - 3	4 - 55	10 - 84	17 - 125

* valores orientadores para solos adotados pela CETESB²⁶; APMáx: área de proteção máxima; ** valores naturais mundiais¹⁷; LOQ: limite de quantificação (Cd: 25 mg kg⁻¹; Co: 10 mg kg⁻¹; Mo : 20 mg kg⁻¹)

De modo geral, os macroelementos apresentaram um teor maior na estrutura do solo, enquanto os microelementos apresentaram um teor um pouco menor. A Figura 1 apresenta a porcentagem residual e parcial dos macro e microelementos do solo; a porcentagem parcial foi calculada pela relação porcentual entre a concentração parcial e total e a porcentagem residual foi obtida por diferença ($100 - \% \text{parcial}$). A maioria dos elementos apresentou uma porcentagem maior na fração residual do solo que nas demais frações (% parcial). Dos macroelementos (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, V) somente o Mn apresentou uma maior porcentagem nas demais frações (% parcial). Dos microelementos (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), somente o As se apresentou preferencialmente nas frações que podem potencialmente disponibilizar o metal para a solução do solo (% parcial), mais que 80%. A mesma relação não foi calculada para Cd, Co e Mo, pois o espectrômetro de fluorescência de Raios X (WD-XRFS) utilizado apresentou baixa sensibilidade para estes elementos a nível traço. A alta porcentagem de As nas frações que podem potencialmente disponibilizar os metais e As para a solução do solo indica que existe uma grande probabilidade do As ser mobilizado para outros compartimentos do ecossistema dependendo das condições ambientais.

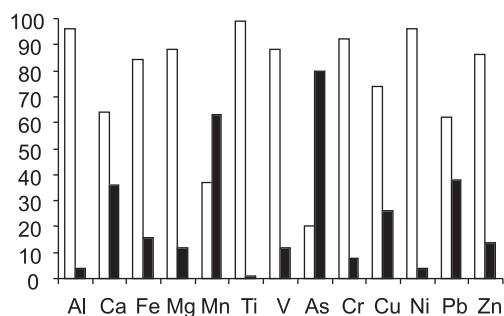


Figura 1. Porcentagem de elementos químicos na fração residual do solo (□) e nas demais frações (solúvel, trocável, orgânica e óxidos de Al, Fe e Mn) denominada de porcentagem parcial (■)

(3) Para avaliar a distribuição da concentração parcial dos vários elementos químicos no solo transect A e B (<1 km) e nos pontos cardeais A a 1 e 3 km, traçou-se um gráfico do tipo "box plot". Esta metodologia permite a visualização da dispersão, faixa, média e mediana dos resultados nos diferentes pontos de coleta, assim como uma comparação entre os vários elementos. A Figura 2 apresenta um exemplo para As, Cd, Pb e Zn. De modo geral, os elementos apresentaram uma redução de concentração do transect A (<1 km) para o transect B. Esta redução de concentração se deve principalmente à concentração de matéria orgânica na fração superficial que tende a complexar os metais e As dificultando a sua mobilidade. Observou-se que os valores da matéria orgânica na fração A dos pontos transect foram 50% superiores aos da fração B.

O cálculo da razão da concentração entre os pontos transect A e B para as amostras de solo transect A até 1 km apresentaram a seguinte seqüência e razões: As (10) > Cd (8) > Zn (6) ≥ Pb (6) > Mo (5) > Cr, Cu, Ni e Co (<3). A razão A/B e a Figura 2 mostram que os metais tendem a ser preferencialmente retidos na fração A. Os valores obtidos apontaram para um aumento acentuado das concentrações de As e Cd no solo transect A, o mesmo foi observado em menor intensidade para os metais Zn, Mo e Pb.

Uma comparação dos valores obtidos para a concentração no solo transect A (<1 km) e os valores dos pontos cardeais 1 e 3 km permitiu observar que As, Cd, Cu, Mo, Pb e Zn tendem a reduzir a sua concentração com a distância. No caso de Co, Cr e Ni não se observou nenhuma variação significativa entre a concentração parcial dos pontos transect A (<1 km) e a dos pontos cardeais A 1 e 3 km.

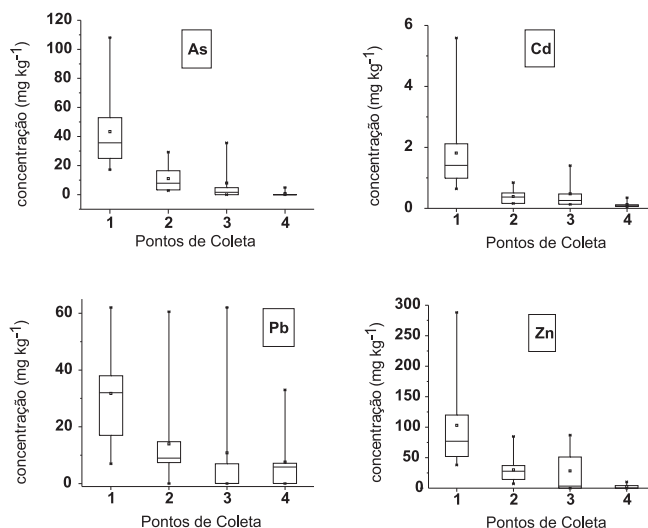


Figura 2. Variação da concentração parcial (mg kg^{-1}) dos elementos químicos no solo transect A e B (<1 km) e nos pontos cardeais (PC) da fração A 1 e 3 km. Onde: (1) solo dos pontos transect A, (2) transect B, (3) PC 1 km e (4) PC 3 km, (■) média, (–) mediana

(4) Com os dados da concentração parcial das amostras do transect A foram traçados os gráficos [concentração (mg kg^{-1}) X distância (m)] para todos os elementos químicos. A Figura 3 apresenta um exemplo para As, Cd, Mo e Zn. Observou-se claramente um aumento da concentração de As, Cd, Mo, Zn nos pontos próximos da usina. O declínio da concentração destes metais com a distância da usina evidenciou que o incremento da concentração é devido à operação da termoeletrica a carvão até aproximadamente 1 km. No caso dos elementos Co, Cr, Cu, Ni e Pb não foi observado um declínio da concentração com a distância da usina, indicando que estes metais contribuíram pouco para uma alteração da concentração destes metais no solo. Encontrou-se também uma boa correlação (0,9) entre a concentração parcial dos elementos As, Cd, Mo e Zn, indicando que provavelmente suas presenças no solo provêm da mesma fonte, isto é, da cinza do carvão. Portanto, a atividade da termoeletrica contribuiu para um aumento da concentração destes elementos nos solos ao redor da termoeletrica a uma

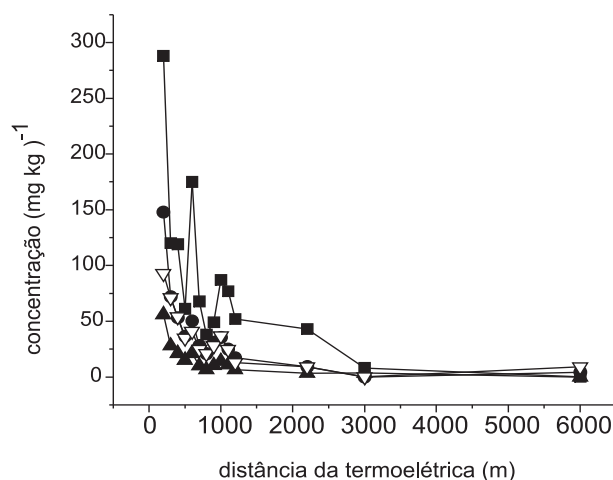


Figura 3. Concentração parcial dos elementos químicos As (●), Cd (▲x10), Mo (▽x10) e Zn (■) (mg kg^{-1}) com a distância da usina termoeletrica (m). Pontos transect, na fração A (0-25 cm). As concentrações dos elementos Cd e Mo foram multiplicadas por 10

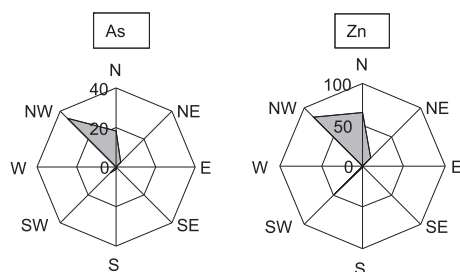


Figura 4. Distribuição radial (8 pontos cardeais) da concentração parcial (mg kg^{-1}) dos elementos (As e Zn) ao redor da usina termoeletrica a carvão, a distância de 1 km na fração A (0-25 cm) do solo

distância aproximada de 1 km.

(5) Para visualizar a dispersão da contaminação dos metais ao redor da usina termoeletrica de Figueira traçaram-se gráficos radiais tomando-se por base a concentração parcial dos elementos químicos nos 8 pontos cardeais dos solos coletados a 1 km na fração A (0-25 cm). Os gráficos radiais mostraram que As, Cd, Co, Mo, Pb e Zn apresentaram uma maior concentração parcial no solo na direção NW ao passo que Cr, Cu e Ni apresentaram uma dispersão ao redor de 1 km. A Figura 4 mostra um exemplo para As e Zn.

(6) A avaliação de um solo suspeito de contaminação que pode provocar risco à saúde humana é importante para se decidir sobre o uso e ocupação deste solo. Para identificar este solo contaminado é necessário comparar as concentrações obtidas das substâncias no diagnóstico do solo com os valores de intervenção (que indicam o nível de contaminação acima do qual existe risco potencial a saúde humana) estabelecidos pela CETESB²⁶.

Um solo está contaminado por um metal quando a concentração deste está acima de valores naturais do solo da área estudada, ou dos valores estabelecidos por agências ambientais referentes a solos limpos (ou solos que não sofreram impacto ambiental devido às atividades antrópicas), ou quando a concentração do metal está acima de valores naturais mundiais. O ideal seria ter dados da concentração dos elementos químicos no solo antes da instalação da usina para ter a concentração dos elementos químicos no solo natural da área e poder afirmar se houve um incremento da concentração destes no solo.

Para avaliar a contaminação de metais no solo de Figueira compararam-se as médias geométricas das concentrações parciais dos elementos químicos no solo com os valores de referência (que indicam o limite de qualidade para um solo considerado limpo) CETESB (obtido pelo método EPA-3051) e mundiais. Na Tabela 3 são apresentadas as médias geométricas e os intervalos da concentração parcial dos elementos químicos, o intervalo da concentração total nas amostras de solo coletadas, os valores orientadores (de referência e de intervenção) para solos estabelecidos pela CETESB²⁶ e os valores naturais mundiais para solos¹⁷.

Os elementos As, Cd, Pb, Mo e Zn apresentaram concentrações parciais em alguns pontos de coleta maiores que os valores de referência e os valores naturais mundiais. O Co, Cr, Cu e Ni apresentaram concentrações naturais no solo tanto quando comparados com os valores de referência da CETESB quanto comparados com os valores mundiais.

Entre os elementos do solo As, Cd, Pb, Mo e Zn, que se encontram acima dos valores de referência adotados pela CETESB²⁶, As e Cd apresentaram concentração maior que o valor de intervenção para área de proteção máxima para solos, em 10 pontos de solo coletados para As e 1 para Cd. Embora a toxicidade do As seja alta para mamíferos e plantas¹⁷, o As tende a ficar retido em solos ácidos e a assimilação pelas plantas é baixa³, portanto, a contribuição do elemento para a água subterrânea e plantas, provavelmente, é

pequena. No entanto, Cd apresenta porcentagem de mobilidade no solo alta e coeficiente de transferência solo-planta considerável³, logo, poderá causar alguns riscos de contaminação ambiental.

Os resultados acima mostraram que a deposição atmosférica da cinza volante no solo de Figueira pode levar a uma contaminação ambiental crítica em relação ao As e relevante quanto a Cd, Mo e Zn, e menor para Pb.

Sheppard e Thibault²⁷ verificaram que os metais de maior mobilidade no solo se encontram na forma solúvel e trocável ou associados a carbonatos, enquanto os de baixa mobilidade se ligam às frações de óxidos de Fe e Mn. A aplicação da correlação de Pearson às concentrações de ferro, manganês e alumínio aos demais elementos químicos mostrou que Fe apresentou uma boa correlação com a maioria dos elementos químicos, As (+0,9); Zn (+0,9); Cd (+0,9); Cu (+0,9) e Cr (+0,8), o mesmo não foi observado para Al e Mn, indicando que os elementos químicos provavelmente estejam associados aos óxidos de ferro e, portanto, apresentem uma mobilidade menor no solo¹⁷.

As várias formas de análise dos elementos químicos provenientes da operação da termoeletrica a carvão mostraram que os principais contaminantes do solo foram As, Cd, Mo, Pb e Zn. Esta avaliação mostrou resultados concordantes com o estudo dos elementos químicos presentes nas cinzas da usina de Figueira²⁴, isto é, as cinzas apresentaram alta concentração de As e Zn seguidos de Cd, Mo e Pb. Portanto, os elementos químicos de maior concentração na cinza devem ser os principais contaminantes do solo ao redor da usina. Klein e Rusell²⁸ estudaram contaminações de metais tóxicos devido à deposição atmosférica ao redor de usinas termoeletricas e observaram não somente o aumento de metais no solo, como também encontraram uma boa correlação dos metais no solo com a direção dos ventos e com o conteúdo dos metais no carvão.

Avaliação da concentração dos elementos químicos contaminantes após a instalação dos filtros

Para se ter uma idéia da influência da instalação dos filtros (em 1998) sobre a concentração dos elementos químicos no solo por elementos considerados contaminantes (As, Cd, Mo, Pb e Zn), coletou-se uma nova amostra de solo nos pontos 400 e 600 m do transect A em 2001. O ponto 400 foi selecionado por causa do ponto de deposição dos poluentes calculado por meio da equação de Pasquill, considerando a altura da chaminé da usina, de onde saem os gases e particulados para a atmosfera, e o ponto 600 pela proximidade do ponto 400.

A Tabela 4 apresenta os valores médios da concentração parcial para os pontos de solo do transect A, 400 e 600, para os solos coletados antes e depois da instalação dos filtros na usina. Observou-se que a concentração parcial dos elementos químicos As, Cd, Mo, Pb e Zn diminuiu após a instalação dos filtros na usina, mas continua acima dos valores de referência adotados pela CETESB²⁶,

Tabela 4. Concentração parcial das amostras de solo coletadas nos pontos 400A e 600A antes da instalação dos filtros na usina (1998) e depois da instalação (2001)

Elementos	Concentração parcial do metal (mg kg^{-1})			
	400A		600A	
	1998	2001	1998	2001
As	53	13,8	50,2	38,5
Cd	2,1	0,5	2,1	1,2
Mo	5,4	1,7	4,1	1,9
Pb	37	9,5	32	7,4
Zn	119	27,6	175	92,5

exceto para Mo e Pb. O As continua acima do valor de intervenção (25 mg kg⁻¹) no ponto 600A. Isto pode indicar que mesmo com a instalação dos filtros para a retenção de poluentes, após 4 anos aproximadamente, o solo ainda apresentou contaminação.

CONCLUSÃO

A atividade da termoeletrica a carvão de Figueira, sem filtros durante 35 anos, causou um incremento pequeno na concentração parcial para a maioria dos elementos químicos no solo próximo à usina. Este incremento ficou restrito a uma distância aproximada de 1 km da termoeletrica e preferencialmente na direção predominante dos ventos (NW) e na fração superficial do solo. Os elementos químicos considerados contaminantes do solo foram As, Cd, Mo, Pb e Zn. O As foi considerado o elemento mais crítico, pois apresentou uma concentração parcial em 10 pontos amostrados na direção NW acima do valor de intervenção estabelecido pela CETESB. A alta concentração de As no solo poderá contribuir a longo prazo em risco ao ecossistema e à saúde humana.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro e logístico nas coleta das amostras do Sr. N. Schneider, gerente da Companhia Carbonífera Cambuí de Figueira (PR) e ao apoio financeiro da FAPESP (projeto nº 01/14424-0).

REFERÊNCIAS

1. UNSCEAR; *Ionizing Radiations Sources and Biological Effects*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, United Nations: New York, 1988, p. 81-84.
2. Ustyak, S.; Petrikova, V.; *Appl. Geochem.* **1996**, *11*, 77.
3. Blume, H. P.; *Handbuch des Bodenschutzes*, 2nd ed., Ecomed-Verlag: Germany, 1992.
4. Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M.; *Nature* **1988**, *333*, 134.
5. Morch, V. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 1991.
6. Mehra, A.; Farago, M. E.; Banerjee, D. K.; *Environ. Monit. Assessment* **1998**, *50*, 15.
7. Romer, W.; Jank, H. J.; Demele, H.; *Agribiological Research-Zeitschrift für Agrarbiologie Agrykulturchemie Okologie* **1992**, *45*, 137.
8. Carlson, C. L.; Adriano, D. C.; *J. Environ. Qual.* **1993**, *22*, 227.
9. Dudka, S.; Adriano, D. C.; *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 590.
10. Kaminski, M. D.; Landberger, S.; *J. Air e Waste Manag. Assoc.* **2000**, *50*, 1667.
11. Praharaj, T.; Tripathy, S.; Powell, M. A.; Hart, B. R.; *Environ. Geol.* **2003**, *45*, 86.
12. Teixeira, E. C.; Streck, C. D.; Braga, C. F.; Yoneama, M. L.; Dias, J. F.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B* **2004**, *215*, 203.
13. Teixeira, E. C.; Sanchez, J. D.; Fernandes, I. D.; Formoso, M. L. L.; Pegorini, J.; Pestana, M. H. D.; *Environ. Technol.* **1997**, *18*, 581.
14. Teixeira, E. C.; Ortiz, L.; Alves, M.; Sanchez, J.; *Environ. Geol.* **2001**, *41*, 145.
15. Tedesco, M. J.; Teixeira, E. C.; Medina, C.; Bugin, A.; *Environ. Technol.* **1999**, *20*, 523.
16. Godoy, M. L. D. P.; Godoy, J. M.; Roldão, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 122.
17. McBride, M. B.; *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press: New York, 1994.
18. Flues, M.; Moraes, V.; Mazzilli, B. P.; *J. Environ. Radioact.* **2002**, *63*, 285.
19. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de métodos de análise de solo*, 2^a ed, Centro Nacional de Pesquisas de Solos: Rio de Janeiro, 1997.
20. Gillman, G. P.; *Aust. J. Soil Res.* **1979**, *17*, 129.
21. EPA - Environmental Protection Agency; <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051.pdf>, acessada em Janeiro 2003.
22. USDA - United State Department of Agriculture Soil Staff, 1975.
23. Morrone, N.; Daemon, R. F.; *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), 1985.
24. Flues, M.; Camargo, I. M. C.; Sato, I. M.; Relatório final, Projeto FAPESP 01/144424, 2004.
25. Gothe, C. A.; *Anais do I e II Seminário de estudos da aplicação dos resíduos da combustão do carvão mineral*, Florianópolis, Brasil, 1988/1989.
26. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: (R321)-CETESB, 2001*. Anexo único, artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005.
27. Sheppard, M. I.; Thibault, D. H.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1992**, *56*, 415.
28. Klein, D. H.; Russell, P.; *Environ. Sci. Technol.* **1973**, *7*, 357.