

Encontro anual de
INICIAÇÃO 
CIENTÍFICA DA UNESPAR

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS ENCONTRADOS NO CHORUME PELA
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Tiago Diogo Ribeiro Cotrin (PIC, Fundação Araucária),
Unespar/Campus de Paranavaí, e-mail cotrin.t.d.r@hotmail.com
Lucila Akiko Nagashima (Orientadora), Unespar/Campus de Paranavaí, e-mail
lucilanagashima@uol.com.br

RESUMO: Visando controlar o lançamento de poluentes no meio ambiente em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu através das Resoluções 357/2005 e 397/2008 e complementadas pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011 as condições e padrões de lançamento de efluentes. Dentre esses efluentes encontram-se o chorume gerado em aterros sanitários que contém diversas substâncias químicas com características tóxicas, dentre elas os metais pesados, oriundo de vários materiais provenientes de indústrias, atividades agrícolas, laboratórios, residências, entre outras fontes. A contaminação por metais apresentam amplo espectro de toxicidade que inclui efeitos neurotóxicos, hepatóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos. Assim, o presente trabalho teve por finalidade determinar o nível de metais do lixiviado gerado no aterro sanitário de Paranavaí (PR), cujas amostras foram coletadas em quatro pontos distintos na lagoa de estabilização no segundo semestre de 2014 e primeiro semestre de 2015. Para tal, foram avaliadas as concentrações dos seguintes metais: cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e sódio (Na), e os resultados analisados pela Resolução 430/2011 do CONAMA. As análises foram efetuadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá de acordo com as orientações de *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). Os resultados obtidos revelaram que os metais Cd, Cr, Co e Ni não foram detectados em ambas as amostras, no entanto, o nível de Pb, Mn e Hg, estão acima dos limites definidos pela Resolução 430/2011 do CONAMA em coletas realizadas em 2014 e 2015. Os níveis dos demais metais detectados estão abaixo dos limites estabelecidos pela citada Resolução.

Palavras-chave: Lixiviado. Elementos Metálicos. Resolução 430/2011.

INTRODUÇÃO

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (OLIVEIRA; HORN, 2006).

Assim, o estudo dos metais presentes no chorume e em outras matrizes ambientais tem sido prioritário nos programas de promoção da saúde em escala mundial, pois todas as formas de vida podem ser afetadas, direta ou indiretamente pela presença de metais, particularmente os metais pesados (CELERE et. al., 2007). Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde bactérias, plantas até o ser humano, porém são requeridos em baixas concentrações.

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

Em altas concentrações podem tornar-se tóxicos por danificar os sistemas biológicos por apresentarem características biocumulativas no organismo (CELERE et. al., 2007). O íon metálico livre é a forma mais tóxica à vida aquática. A biodisponibilidade e a toxicidade, bem como a dependência das espécies nos fenômenos de transporte, estão relacionadas à forma química da substância. Portanto, a avaliação da concentração do metal em amostras de chorume oferece informações sobre a sua toxicidade (CELERE et. al., 2007).

Nos aterros sanitários, onde ocorre a disposição planejada dos resíduos sólidos (Lixo), normalmente o chorume é canalizado para tanques a céu aberto, podendo ou não ocorrer um pré-tratamento, e desses reservatórios, em alguns casos, é despejado em bacias hidrográficas, o lixiviado (Chorume) é um líquido que se caracteriza pela alta concentração de matéria orgânica gerada pela decomposição química e microbiológica dos resíduos sólidos urbanos. De uma forma geral, o lixiviado pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, apresentando em sua composição elevados teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (CHRISTENSEN et al., 2001; EL FADEL et al., 2002; MORAIS, 2005).

O Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA) classifica os corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, a Resolução 410/2011 Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e no Art. 3º da Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008.

O município de Paranavaí Estado do Paraná, com uma população de 86.218 (IPARDES, 2015), o município dispõe os resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário, cuja média de resíduos sólidos encaminhados é de 2015,49 toneladas/mês, o sistema de tratamento do chorume gerado nesse aterro consiste em lagoas de estabilização em série, formada pela lagoa anaeróbia, facultativa e de polimento, onde é submetido à degradação microbiológica e depois lançado em águas superficiais. Assim, este estudo teve como objetivo determinar os níveis traço dos metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e sódio (Na) nas amostras de chorume gerado no aterro sanitário da cidade de Paranavaí. As concentrações dos metais foram analisadas segundo a Resolução 430/2011, CONAMA que define os limites máximos permitidos para as concentrações de metais em lançamento de efluentes.

MATERIAL E MÉTODOS

No segundo semestre de 2014 e primeiro semestre de 2015 foram coletadas as amostras em pontos distintos nas lagoas de tratamento (Figura 1 e Tabela 1) e acondicionadas em recipientes plásticos previamente lavados com solução de HCl 10% e água destilada, e em seguida foram

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

levados ao laboratório da Universidade Estadual do Paraná – UNESPAR, campus de Paranavaí para a preparação do material para a detecção dos metais.

Para a determinação dos metais (Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni e Na), as amostras foram aciduladas com HNO₃ concentrado (Nuclear®) para pH < 2, e pré-concentradas, através do aquecimento em chapa elétrica, à temperatura de 60°C (Figura 2), filtrados e mantidos sobre refrigeração a 4°C em frascos lacrados de cor âmbar, a fim de assegurar uma concentração metálica suficiente para a determinação, em função do limite de detecção imposto pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Os ensaios foram executados de acordo com as recomendações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998) segundo a metodologia da *Association of Official Analytical Chemists* na Universidade Estadual de Maringá – UEM, Departamento de Química.

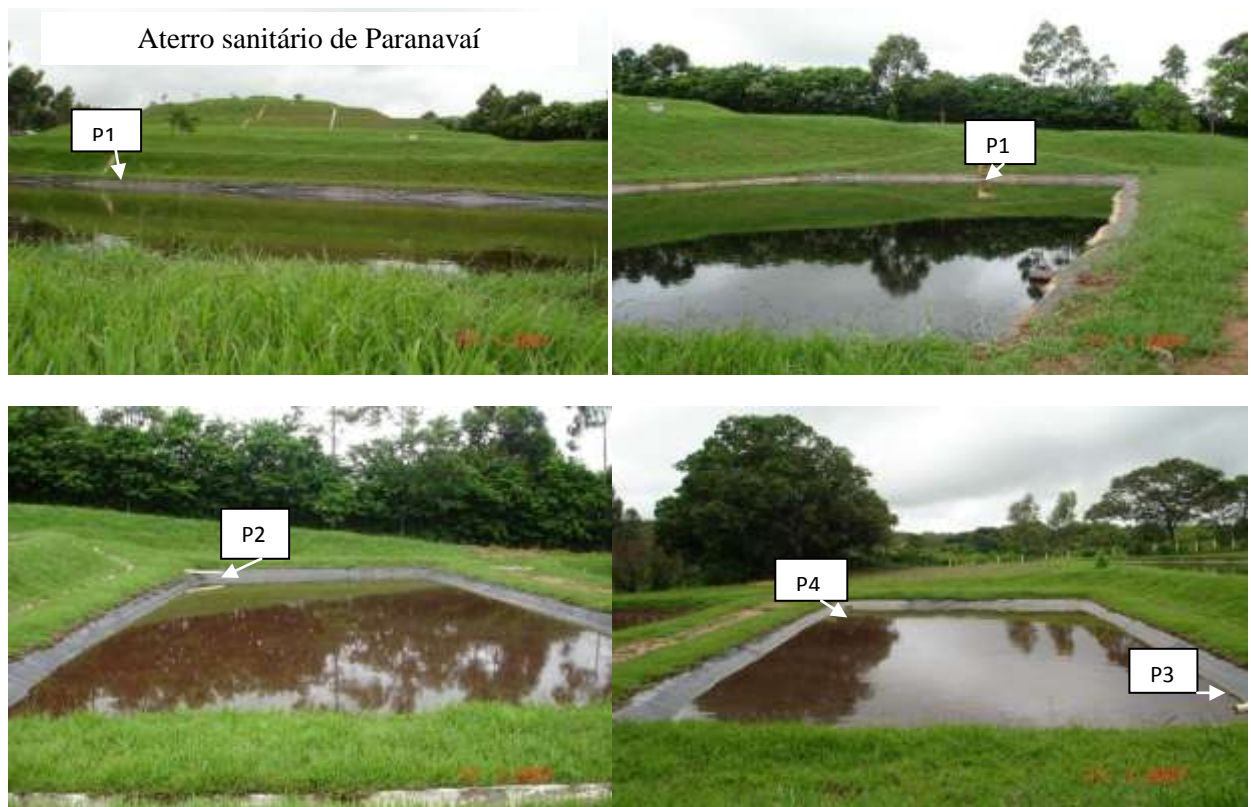


Imagem 1 - Pontos de coleta das amostras no aterro sanitário de Paranavaí

Tabela 1. Pontos de amostragens e sua localização

pontos de amostragem	localização
P1	Tubulação na entrada da lagoa anaeróbia (chorume bruto)
P2	Tubulação na entrada da lagoa facultativa
P3	Tubulação na entrada da lagoa de polimento
P4	Tubulação na saída da lagoa de polimento (ponto de lançamento)

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar



Imagem 2 - Digestão da amostra para detecção dos metais

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a coleta realizada em 2014 (Tabela 2), os elementos metálicos Cd, Cr, Ni, Se e Co não foram detectados em nenhuma das amostras submetidas à análise e nos metais Pb, Hg, Zn, Cu, Fe, Mn e Na, observou-se variabilidade das concentrações nas diferentes matrizes. A concentração de chumbo (Pb) variou de $1,75 \text{ mg.L}^{-1}$ em P₁, para $1,38 \text{ mg.L}^{-1}$ em P₄. Tais resultados conferem que os níveis de chumbo estão acima dos limites estabelecidos pela Resolução 397/2008 do CONAMA. O mercúrio (Hg) é outro metal tóxico e os resultados mostraram que suas concentrações variaram de $2,91 \text{ mg.L}^{-1}$ (P₁- chorume bruto) a $2,14 \text{ mg.L}^{-1}$ no ponto P₄ (ponto de lançamento), extrapolando muitíssimo o limite imposto pelo CONAMA através da Resolução 397/2008. Também o manganês (Mn) apresentou concentração acima dos limites estabelecidos do P₁ a P₃, sendo que o valor máximo estabelecido pela Resolução é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ para o manganês. Os metais zinco (Zn), cobre (Cu) e ferro (Fe) mantiveram seus níveis de acordo com a Resolução 397/2008 do CONAMA. Para o metal sódio (Na), a referida resolução não estabelece o limite máximo em lançamento de efluentes.

Na Tabela 3 podem ser observados os resultados nos níveis de metais para as amostras coletadas no primeiro semestre de 2015. Os resultados foram: Cd, Cr, Ni, Se e Co não foram detectados e nos metais Pb, Hg, Zn, Cu, Fe, Mn, Na observou-se variabilidade das concentrações nas diferentes matrizes. A concentração de chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) novamente está acima do limite estabelecido pela Resolução 397/2008 do CONAMA. O manganês (Mn) apresentou uma concentração no limite estabelecido pela Resolução no ponto de lançamento. Ao comparar as Tabelas 2 e 3 observa-se que não correm grandes alterações nas concentrações dos metais nas amostras de chorume.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

Tabela 2. Níveis de metais detectados nas amostras de chorume (coletado em 2014).

Amostras	Concentração dos elementos metálicos (mg.L ⁻¹)											
	Cd	Pb	Hg	Zn	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Se	Co
Ponto 1A	nd	1,71	2,30	0,01	nd	0,12	4,87	2,98	123,1	nd	nd	nd
Ponto 1B	nd	1,49	2,03	0,01	nd	0,13	3,08	3,42	123,4	nd	nd	nd
Média		1,75	2,91	0,01	-	0,12	3,98	3,20	123,2	-	-	-
Ponto 2A	nd	1,41	2,24	0,006	nd	0,08	4,24	2,26	124,7	nd	nd	nd
Ponto 2B	nd	2,48	3,16	0,008	nd	0,08	4,26	2,35	123,2	nd	nd	nd
Média		1,90	2,70	0,007	-	0,08	4,25	2,31	123,9	-	-	-
Ponto 3A	nd	1,41	1,82	0,01	nd	0,09	3,82	1,56	123,5	nd	nd	nd
Ponto 3B	nd	0,24	3,47	0,01	nd	0,08	3,74	1,16	119,1	nd	nd	nd
Média		0,69	2,66	0,01	-	0,08	3,78	1,36	121,3	-	-	-
Ponto 4A	nd	1,55	2,09	0,002	nd	0,10	3,64	1,01	122,0	nd	nd	nd
Ponto 4B	nd	1,22	2,19	0,004	nd	0,09	3,50	0,95	122,3	nd	nd	nd
Média		1,38	2,14	0,003	-	0,09	3,57	0,98	122,1	-	-	-
VMP*	0,2	0,50	0,01	5,0	0,3	1,0	15,0	1,0	-	-	0,3	-

Limites de detecção (LD) do método: Fe (LD = 0,04mg.kg⁻¹); Cd (LD = 0,009mg.kg⁻¹); Cr(t) (LD = 0,05mg.kg⁻¹); Mn (LD = 0,02mg.kg⁻¹); Ni (LD = 0,04mg.kg⁻¹); Hg (LD = 0,0016mg.kg⁻¹); Pb (LD = 0,06mg.kg⁻¹).
VMP* = valores máximos permitidos (Resolução 397/2008 – CONAMA).
nd = não detectado.

Tabela 3. Níveis de metais detectados nas amostras de chorume (coletado em 2015).

Amostras	Concentração dos elementos metálicos (mg.L ⁻¹)											
	Cd	Pb	Hg	Zn	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Se	Co
Ponto 1A	nd	2,87	2,89	0,02	nd	0,18	5,76	3,68	165,12	nd	nd	nd
Ponto 1B*												
Média		2,87	2,89	0,02	-	0,18	5,76	3,68	165,12	-	-	-
Ponto 2A	nd	2,76	2,56	0,01	nd	0,10	4,89	3,65	134,55	nd	nd	nd
Ponto 2B	nd	2,60	2,70	0,01	nd	0,12	4,67	3,46	136,20	nd	nd	nd
Média		2,68	2,63	0,01	-	0,11	4,78	3,55	135,37	-	-	-
Ponto 3A	nd	2,10	1,90	0,01	nd	0,08	3,98	2,54	123,98	nd	nd	nd
Ponto 3B	nd	1,76	1,87	0,01	nd	0,09	4,15	2,61	124,0	nd	nd	nd
Média		1,93	1,88	0,01	-	0,08	4,06	2,57	123,99	-	-	-
Ponto 4A	nd	1,56	1,80	0,008	nd	0,09	3,87	1,10	123,0	nd	nd	nd
Ponto 4B	nd	1,54	1,90	0,009	nd	0,08	3,67	0,90	121,54	nd	nd	nd
Média		1,55	1,85	0,008	-	0,08	3,77	1,0	122,27	-	-	-
VMP*	0,2	0,50	0,01	5,0	0,3	1,0	15,0	1,0	-	-	0,3	-

Limites de detecção (LD) do método: Fe (LD = 0,04mg.kg⁻¹); Cd (LD = 0,009mg.kg⁻¹); Cr(t) (LD = 0,05mg.kg⁻¹); Mn (LD = 0,02mg.kg⁻¹); Ni (LD = 0,04mg.kg⁻¹); Hg (LD = 0,0016mg.kg⁻¹); Pb (LD = 0,06mg.kg⁻¹).
VMP* = valores máximos permitidos (Resolução 397/2008 – CONAMA).
nd = não detectado.

*leitura não efetuada (perda da amostra por causa do acidente no laboratório).

Encontro Anual de Iniciação Científica da Unespar

A ocorrência de Pb nas amostras coletadas pode estar associada à presença de pilhas e baterias, canos de antigos sistemas de distribuição de água, inúmeras ligas, tintas, tabacos, vidros, que foram dispostos no aterro sanitário. Os sais de chumbo formam a base de muitas tintas que fornece pigmento branco, amarelo, laranja, vermelho e verde. Assim, muitos países têm restringido seu uso, e as concentrações acima de 0,06% (Estados Unidos) e 0,5% (Nova Zelândia) não são permitidas em pinturas internas (WHO, 1998b apud PAOLIELLO; CHASIN, 2001). CLARK et al. (2006) relatam que 66% de amostras de pinturas novas da China, Índia e Malásia contêm 5000 ppm ou mais de Pb e que envenenaram crianças e provavelmente causarão danos semelhantes em outros países em desenvolvimento da Ásia. No Brasil, não há lei específica que estabeleça os limites para o chumbo em pigmentos (PAOLIELLO; CHASIN, 2001).

O mercúrio é outro metal tóxico e cujos resultados mostram que suas concentrações que extrapolou muitíssimo o limite imposto pelo CONAMA através da Resolução 430/2011 no ponto de lançamento nas duas coletas. O mercúrio é relativamente incomum na crosta terrestre e a sua liberação ocorre por processos naturais (erosão e atividade vulcânica) e mineração. As atividades antropogênicas são as principais fontes e contaminação do ambiente. A presença de mercúrio nos efluentes deve ter como causa a disposição inadequada de lâmpada fluorescente, interruptor elétrico, material cosmético, entre outras fontes de contaminação.

O manganês é outro elemento que no ponto de lançamento atingiu o limite estabelecido pela Resolução do CONAMA. Exposições prolongadas a compostos de manganês, por inalação ou oralmente, podem provocar efeitos adversos no sistema nervoso, respiratório e outros. O excesso de manganês acumulado no fígado e no sistema nervoso central provoca sintomas do tipo “*Parkinson*” (doença degenerativa), por esses e outros efeitos prejudiciais é que o manganês é considerado tóxico e está na lista dos metais pesados.

Ao comparar as Tabelas 2 e 3 observa-se que não correm grandes alterações nas concentrações dos metais nas amostras de chorume.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados de 2014 e 2015 discutidos pode-se observar que a atenuação dos níveis de metais presentes nos líquidos percolados não apresentou eficiência necessária à medida que o efluente é submetido ao tratamento biológico, principalmente em relação aos metais chumbo e mercúrio, cujas concentrações mantiveram-se muito elevadas em relação aos padrões de lançamento, o que contribui para a alteração do padrão da água do ribeirão (classe 2) que recebe os efluentes. Os níveis dos demais metais encontram-se dentro dos limites e padrões de lançamento de efluentes estabelecidos pelo CONAMA através da Resolução 430/2011.

**Encontro Anual de Iniciação Científica
da Unespar**

REFERÊNCIAS

APHA, **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**. 20th edition, Washington: American Public Health Association, 1998.

CELERE, M. **Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública**. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csp/v23n4/20.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2013.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 659-718, 2001.

CLARK, C.S.; RAMPAL, K.G.; THUPPIL, V.; CHEN, C.K.; CLARK, R.; RODA, S. The lead content of currently available new residential paint in several Asian countries. **Environmental Research**, v. 102, n. 2, p. 9-12, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA – **Resolução 430/2011**. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 10 mai. 2013.

EL FADEL, M.; DOUSEID, E.; CHAHINE, W.; ALAYLIC, B. Factors influencing solid waste generation and management. **Waste Management**, v. 22, p. 269-276, 2002.

IPARDES. **Perfil do Município de Paranavaí**. Disponível em: <http://www.ipardes.gov.br/perfil_municipal/MontaPerfil.php?Municipio=87700&btOk=ok>. Acesso em: 25 jan. 2015.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001.