



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ELIAS LEITE FERNANDES NETO**

**ANÁLISE QUÍMICA DE SOLOS: ESTUDO DE CASOS**

**FORTALEZA**

**2021**

## ANÁLISE QUÍMICA DE SOLOS: ESTUDO DE CASOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine

Orientadora Profissional : Dr. Janaína Sobreira Rocha

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

Fernandes Neto, Elias Leite.

Análise química de solos : estudo de casos / Elias Leite Fernandes Neto. – 2021.

44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientação: Profa. Dra. Janaina Sobreira Rocha.

1. Contaminação . 2. Solos . 3. Análises. I. Título.

CDD 540

---

## ANÁLISE QUÍMICA DE SOLOS: ESTUDO DE CASOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Química.

Aprovada em:

### BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
(Orientador Pedagógico)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Janaína Sobreira Rocha  
(Orientadora Profissional)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  
(NUTEC)

---

Msc. Fátima Andrea Lima Girão  
(Examinadora)  
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará  
(NUTEC)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, que durante esses anos me deram todo suporte necessário para que eu pudesse me tornar a pessoa que eu sou hoje.

A minha irmã que me ajudou em algumas decisões importantes durante minha vida.

Ao meu coordenador Pierre Basílio que abriu as portas para que eu pudesse crescer como um profissional.

A minha coorientadora Janaína Sobreira por toda paciência que ela teve em ajudar com a conclusão desse trabalho.

À UFC por fornecer uma estrutura e aumentar meu conhecimento na área que eu desejo.

Aos meus mestres e professores que me deram conhecimento e capacidade técnica para ser quem eu sou hoje.

Ao NUTEC por abrir as portas para que esse trabalho fosse concluído. Ao GEMAT pelas amizades que lá fiz e pela oportunidade de trabalho que me deram.

Aos meus amigos pessoais, que em meus momentos mais difíceis me ajudaram dando apoio.

A Deus, que me deu o dom da vida, possibilitou ter todas essas experiências e vivências que possibilitou tornar-me a pessoa que eu sou hoje.

“A Deus.

Aos meus pais Elias e Dácia.”

(Elias)

## RESUMO

A ação do homem sobre a natureza é algo que vem crescendo com o passar do tempo. A extração desenfreada de recursos vem crescendo à medida que a necessidade se faz presente. Com o advento da revolução industrial essa extração se tornou bastante expoente. A retirada de metais para a produção de materiais aumentou drasticamente, e um dos problemas que isso acarretou foi o descarte inadequado desses produtos que contém esses metais. Seja nos rios ou nos solos, os impactos que são gerados no meio ambiente é algo muito sério. A química verde surgiu como uma forma de ajudar na produção e descarte desses materiais que, com um conjunto de 12 práticas menos agressivas ao meio ambiente, tentam conter essa poluição desenfreada. A química verde é um dos meios de se combater essa prática tão pertinente, a outra seria por vias legais. No Brasil, existe uma série de leis e normas que visam o controle e a diminuição da poluição do solo por metais, porém, infelizmente algumas leis não são seguidas e com isso o meio ambiente é prejudicado. Nesse trabalho iremos analisar a presença de metais em várias amostras de solo retiradas de diferentes locais do nosso Estado a fim de gerar resultados confiáveis para verificação da contaminação.

**Palavras-chave:** Contaminação. Solos. Análises.

## ABSTRACT

Man's action on nature is something that has grown over time. The uncontrolled extraction of resources has been growing as the need is present. With the advent of the industrial revolution, this extraction became quite exponent. The withdrawal of metals for the production of materials increased as never before, one of the problems that this caused was the improper disposal of those products that contain these metals. Whether in rivers or in soils, the impacts that are generated on the environment are very serious. Green chemistry emerged as a way to help in the production and disposal of these materials. With a set of 12 practices that are less aggressive to the environment, they try to contain this rampant pollution. Green chemistry is one of the means of combating this very pertinent practice, the other would be through legal means. In Brazil, there are a number of laws and regulations aimed at controlling and reducing soil pollution by metals. Unfortunately, however, some laws are not followed and the environment is harmed. In this work we will analyze the presence of metals in several soil samples taken from different locations.

**Keywords:** Contamination. Soils. Analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais Fontes de Poluição Industrial.....	14
Figura 2 – Principais fontes de contaminação de metais.....	15
Figura 3 – Rio Tietê contaminado por dejetos em Parnaíba.....	16
Figura 4 – Arroio estância velha atingido por derramamento de produtos químicos. ....	16
Figura 5 – Rio doce contaminado por rejeitos da mineradora Samarco.....	17
Figura 6 – Tabela de concentrações de metais permitidas CONAMA nº 420.....	20
Figura 7 – Os 12 princípios da Química Verde.....	29
Figura 8 – Classificação de solventes quanto a toxicidade.....	31
Figura 9 – Aquecimento e resfriamento da amostra. (a) Aquecimento da amostra em estufa. (b) Resfriamento da amostra até a temperatura ambiente em um dessecador.....	33
Figura 10 – Etapas de preparação e armazenamento da amostra. (a) Amostra bruta conforme retirada do dessecador. (b) Amostra quarteada. (c) Amostra restante depois do descarte. (d) Peneiramento das duas porções amostrais. (e) Maceamento da amostra retida na peneira após o método de separação. (f) Envase da amostra.....	34
Figura 11 – Etapas de preparação para o tratamento ácido da amostra. (a) Pesagem da amostra que deve ser obtida em uma massa total de 0,5 g. (b) Alíquota de 10 ml de ácido nítrico 65%. (c) Adição gota a gota de 10 ml do ácido em constante agitação. ....	35
Figura 12 – Preparo do recipiente contendo a amostra a ser analisada seguido da sua introduzido no biodigestor.....	36
Figura 13 – Interface do painel programável do biodigestor.....	37
Figura 14 – Processo de filtração da amostra após a finalização do procedimento pelo biodigestor. (a) Retirada da amostra após o processo de biodigestão. (b) Filtração da amostra. ....	37
Figura 15 – Representação do nebulizador pneumático de feixe cruzado.....	38
Figura 16 – Esquematização do mecanismo de geração de hidretos. ....	39
Figura 17 – Esquematização do método de introdução de amostras sólidas por ultrassom.	40
Figura 18 – Espectrômetro com rede Echelle.....	41
Figura 19 – Modelo do ICP utilizado.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais poluentes em diversos setores industriais. ....	22
Tabela 2 – Parâmetros programáveis do biodigestor estabelecidos pela norma USEPA 3051. . . . .	35
Tabela 3 – Configurações do ICP .....	42
Tabela 4 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto I da amostra A. ....	44
Tabela 5 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto II da amostra A. ....	44
Tabela 6 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto III da amostra A. ....	45
Tabela 7 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto I da amostra II. ....	46
Tabela 8 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto II da amostra B. ....	47
Tabela 9 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto III da amostra B. ....	48
Tabela 10 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto IV da amostra B. ....	49
Tabela 11 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto I da amostra C. ....	50
Tabela 12 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto II da amostra C. ....	51
Tabela 13 – Resultados obtidos por ICP-OES para o ponto III da amostra C. ....	52

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	13
2.1	<b>Objetivos Gerais</b> .....	13
2.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	13
3	<b>REVOLUÇÃO INDUSTRIAL E MEIO AMBIENTE</b> .....	14
3.1	<b>Legislação</b> .....	18
3.2	<b>Metais</b> .....	20
3.2.1	<i>Alumínio</i> .....	22
3.2.2	<i>Bário</i> .....	23
3.2.3	<i>Cádmio</i> .....	23
3.2.4	<i>Chumbo</i> .....	24
3.2.5	<i>Cobre</i> .....	25
3.2.6	<i>Cromo</i> .....	25
3.2.7	<i>Mercúrio</i> .....	26
3.2.8	<i>Molibdênio</i> .....	27
3.2.9	<i>Vanádio</i> .....	27
3.2.10	<i>Zinco</i> .....	27
3.3	<b>Química Verde</b> .....	28
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1	<b>Preparação das amostras</b> .....	32
4.2	<b>Biodigestor Milestone Ethos</b> .....	34
4.3	<b>ICP - OES</b> .....	37
4.3.1	<i>Introdução da amostra</i> .....	38
4.3.2	<i>Plasma</i> .....	39
4.3.3	<i>Formação do Espectro</i> .....	41
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

Os solos são um bem de uso comum, sendo de uso diverso para a sociedade. O solo pode ser utilizado para a agricultura, silvicultura, para facilitar os transportes e habitação. Cada uma dessas atividades possui uma parcela de culpa na degradação e contaminação do solo. O solo atua normalmente como um filtro, captando as impurezas que nele são depositadas.

A má utilização do solo pode acarretar em mudanças climáticas, perda de elementos essenciais do solo, poluição dos lençóis freáticos entre outros. O homem vem poluindo o solo gradativamente durante a história, tendo como seu ápice a revolução industrial. Pois, a medida que se produzia os descartes dos processos químicos eram jogados em aterros ou nos rios ou até mesmo vindo da atmosfera, através da chuva que carregava impurezas presentes na atmosfera. Isso fez com que houvesse contaminação direta de metais e outras substâncias tóxicas no meio ambiente.

Os poluentes produzidos são divididos em dois grupos: poluentes que causam mudanças no meio e poluentes que são tóxicos. No primeiro grupo se encontram as substâncias que mesmo em concentrações elevadas não possuem interações diretas com os seres vivos, mas em contrapartida afetam a estabilidade do ecossistema alterando o equilíbrio do meio que se encontra. Um exemplo bastante pertinente é quando existe uma abundância de fósforo, cálcio e potássio. Quando em concentrações consideráveis são nutrientes para plantas, facilitando assim seu crescimento. No outro grupo, estão presentes as substâncias que afetam diretamente a saúde dos organismos vivos, que podem apresentar efeitos carcinogênicos, mutagênicos ou anomalias genéticas, a toxicidade dos poluentes está diretamente relacionada a sua concentração, forma química e persistência no meio.

Devido ao aumento da produção e conseqüentemente nos resíduos produzidos pela indústria o debate sobre o descarte de resíduos veio ganhando mais importância. A sociedade pode exercer um papel importante no descarte ajudando na reciclagem dos materiais e as indústrias aplicarem processos químicos menos nocivos ao ambiente.

A química verde surgiu para servir de medida para combater essa poluição gerada nos processos industriais. É um idéia que vem ganhando força recentemente. A química verde é um conjunto de doze conceitos que visam a conservação do meio ambiente e sua manutenção. É uma área da química focada em processos que minimizam a utilização de solventes e substâncias tóxicas, em processos tecnológicos visados na redução dos poluentes e reduzir o consumo de bens não renováveis.

Para auxiliar no combate da poluição dos solos algumas medidas foram impostas pelo estado para regulamentar e reduzir os impactos ambientais, tal como a CONAMA nº 420, que Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Essa resolução dispõe de critérios para a prevenção da contaminação de solo e gerenciamentos das áreas contaminadas.

Portanto, neste trabalho, foram analisadas amostras de solos coletadas em diferentes locais do Ceará afim de verificar sua composição e a adequação dos parâmetros em valores de concentrações em concordância com a norma CONAMA nº 420.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O objetivo deste trabalho é analisar amostras de solos coletadas em diferentes regiões e verificar a presença e concentrações reais dos principais metais presentes e sua adequação a norma brasileira CONAMA N°420.

### **2.2 Objetivos Específicos**

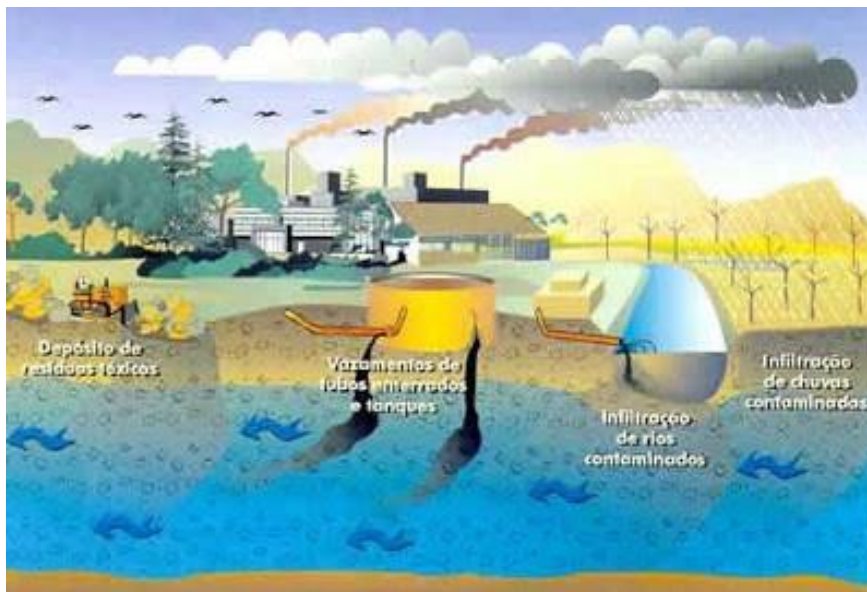
- a) Acompanhar o procedimento de qualidade desde a chegada da amostra ao laboratório até a elaboração de relatórios e laudos;
- b) Analisar amostras de solos de diferentes localidades;
- c) Acompanhar e realizar os procedimentos de tratamento da amostra para realização da medida de concentração;
- d) Fazer uso da espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado – ICP-OES para determinar os teores dos metais presentes das amostras;
- e) Comparar os resultados das concentrações obtidas dos solos em análise com a norma brasileira CONAMA n° 420 a fim de estabelecer resultados e discussões confiáveis.

### 3 REVOLUÇÃO INDUSTRIAL E MEIO AMBIENTE

Com o início da revolução industrial o mundo foi deixando de lado o trabalho manual e começando a utilizar máquinas. Isso fez com que a produção de insumos aumentasse e consequentemente os mercados se ampliaram.

Com essa rápida transformação dos meios de produção e urbanização, a revolução industrial também trouxe uma degradação maior do meio ambiente. As áreas de maior concentração industrial, são aquelas onde apresentam os maiores problemas relacionados ao meio ambiente. O nível de poluição está relacionado diretamente com os tipos de indústria, medidas de controle adotadas e tamanho da população. A Figura 1 ilustra como ocorre a poluição do solos e das águas pelas indústrias.

Figura 1 – Principais Fontes de Poluição Industrial.



Fonte: NATURALI (2010).

A intensificação de alguns ramos na indústria como a química, petroquímica, metalomecânica, madeira, papel, celulose, materiais de transporte e minerais, gerou um impacto bastante forte no meio ambiente, da retirada de matéria prima ao descarte de subprodutos no processo.

A principal causa para a poluição é definitivamente o descarte de resíduos produzidos no processo, esses resíduos podem contaminar o solo e posteriormente os lençóis freáticos, devido a toxicidade dos materiais produzidos. Citando como exemplo a indústria de fertilizantes, que possuem em seus descartes uma grande quantidade de metais (GUO *et al.*, 2020).

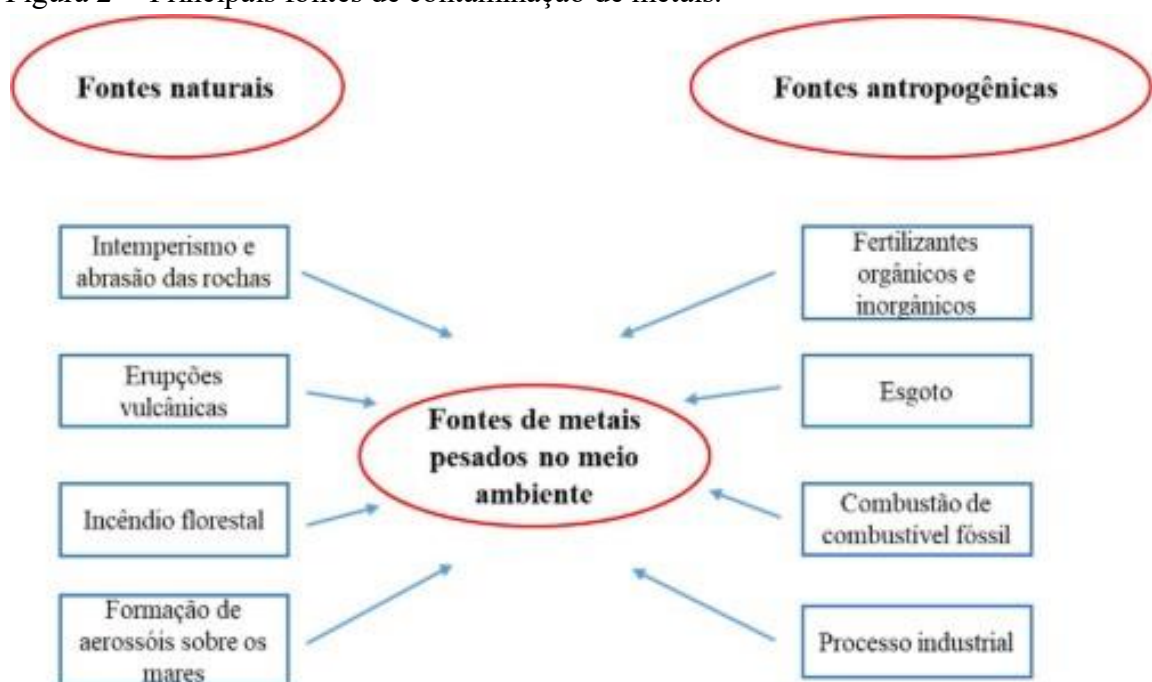
O lançamento indevido desses efluentes industriais de diferentes fontes causa modificações nas características do solo, podendo contribuir para a poluição do meio ambiente. Essa poluição ocorre quando há modificações nos aspectos estéticos, na composição ou a forma do meio físico. Dependendo do tipo de poluição, ela pode interagir com outros elementos potencializando sua toxicidade.

A presença de metais em baixas concentrações como cobre e zinco pode ser crucial para o crescimento de plantas e servir de nutrientes para o solo. Em contrapartida o arsênio, cádmio, cromo e chumbo, mesmo em concentrações baixas são contaminantes devido a sua grande toxicidade, pois esses metais podem ser acumulados no solo e ocasionalmente entrar na cadeia alimentar humana, gerando acumulação de metais no corpo (ZHAO *et al.*, 2021; HOU *et al.*, 2017; ADEDEJI *et al.*, 2020).

Entre as fontes de poluição mais comuns pode-se citar: tanques de combustíveis enterrados, depósitos de resíduos sólidos urbanos, lagoas de tratamentos de resíduos industriais, esgotos, rejeitos de atividades mineradoras, erupções vulcânicas, intemperismo e abrasão de rochas, incêndios florestais, esgotos e fertilizantes (FERNÁNDEZ, 2017). A contaminação dos solos em geral se deve a uma série de fatores que ao longo da história vem se acumulando.

A Figura 2 ilustra como é feita a separação das fontes mais usuais de contaminação.

Figura 2 – Principais fontes de contaminação de metais.



Fonte: FERNÁNDEZ (2017).



Em áreas próximas a parques industriais o ecossistema tem sofrido bastante devido ao descarte de efluentes dessas fábricas, provocando mudanças drásticas na estética local. As Figuras 3, 4 e 5 ilustram rios que sofreram de contaminação.

Figura 3 – Rio Tietê contaminado por dejetos em Parnaíba.



Fonte: ANHANGUERA (2020).

Figura 4 – Arroio estância velha atingido por derramamento de produtos químicos.



Fonte: POVO (2018).

Figura 5 – Rio doce contaminado por rejeitos da mineradora Samarco.



Fonte: DRD (2020).

Existem diversos parâmetros para medir a qualidade e nível de poluição do solo causada pela indústria podem ser utilizados indicadores químicos e físicos. Os indicadores químicos apresentam informações sobre o equilíbrio que a água tem com os nutrientes do solo. Eles podem ser :

- **Ciclagem de nutrientes** : O solo armazena, libera e faz a ciclagem de elementos e nutrientes. Durante esse processo nutrientes ou toxinas podem ser agregados as plantas ou deixados no solo.
- **Fertilidade** : Neste processo os indicadores apresentam a quantidade de sódio, potássio, nitrogênio, boro, magnésio e zinco presentes no solo.
- **Quantidade de matéria orgânica** : Apresenta uma razão entre a quantidade de nitrogênio e carbono no solo, a decomposição da biomassa e a quantidade de matéria orgânica presente
- **Indicadores de pH** : Apresenta o caráter do solo, ácido ou básico, levando em consideração de que cada solo apresenta um tipo de caráter ideal diferente.
- **Indicadores de Toxina** : Como o nome já diz, indica a quantidade de toxinas presentes no solo.

A outra classe de indicador apresenta as características físicas do solo, podem ser:

- **Quantidade de água disponível** : Informa a quantidade de água no solo, a absorção de água das chuvas, capacidade de armazenamento e quanto o solo pode fornecer para plantações
- **Densidade do solo** : Mostram o grau de compactação do solo. Essa densidade é calculada

pela quantidade de volume seco e o volume do solo.

- **Taxa de infiltração:** Representa a quantidade de água entra no solo, quanto maior a taxa maior a absorção feita pelo solo.
- **Indicador de estrutura do solo :** O solo pode possuir diversas camadas, fino, aerado, particulado entre outros. Esse indicador nos diz a estrutura do solo em questão.

Dentre os parâmetros propostos o que se tem destaque para esse trabalho é o de fertilidade. A partir dele se mede a quantidade de metais que podem ser tóxicos ou não dependendo da quantidade presente no solo. As técnicas utilizadas para medir a quantidade de metais presentes é o ICP-OES e biodigestão da amostra.

### 3.1 Legislação

A importância de garantir a preservação de nosso meio ambiente tem levado a necessidade de monitorar e controlar o nível de poluição de contaminantes no meio ambiente. Dentre os contaminantes pode-se destacar o grupo chamado de metais pesados, pois eles atuam diretamente na contaminação de solos e rios. É necessário que haja um controle no descarte desses metais, pois eles são altamente reativos e tem a característica de se acumularem durante a cadeia alimentar.

Ao longo dos anos as indústrias vem exercendo uma grande parcela na contaminação de rios e solos. Os descartes industriais eram despejados diretamente em rios e lagos ou até mesmo enterrados em aterros sanitários, contaminando assim toda uma cadeia alimentar.

A contaminação de metais pesados não ocorrem somente do despejo incorreto de descartes industriais, eles podem vir de produtos industrializados como pilhas, lâmpadas e baterias. Sendo assim é necessário que haja uma conscientização vindo do cidadão para que haja o descarte correto desses materiais.

O Brasil conta com vários instrumentos legais para a proteção dos solos e dos recursos hídricos, mas algumas vezes essas leis não são seguidas por motivos de má conduta ou até mesmo do desconhecimento delas. Dentre algumas leis as que têm destaque são :

- Constituição Federal de 1988 Capítulo IV, Art 225 expressa que :

Todos tem direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo essencial a sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder Publico e à coletividade do dever de defende-lo de preserva-lo para as presentes futuras gerações.

- Lei 7.347(BRASIL,1985) diz que :

Pode ser instrumento da Ação Civil Pública de responsabilidade por danos causados ao meio ambiente, bem como pode ser usada como mecanismo de responsabilização do causador da poluição do solo e da água subterrânea pelo Ministério Público se for comprovada a responsabilidade do causador da poluição.

- Lei 9.605(BRASIL,1998), diz que:

Tem como preâmbulo a possibilidade de aplicação de sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

- Resolução CONAMA nº 420(BRASIL,2009), diz que :

Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Dentre alguns artigos presentes na legislação do CONAMA nº 420 valem a pena citar :

Art. 3º A proteção do solo deve ser realizada de maneira preventiva, a fim de garantir a manutenção da sua funcionalidade ou, de maneira corretiva, visando restaurar sua qualidade ou recuperá-la de forma compatível com os usos previstos.

Art. 4º As diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas abrangem o solo e o subsolo, com todos seus componentes sólidos, líquidos e gasosos.

Parágrafo único. Na ocorrência comprovada de concentrações naturais de substâncias químicas que possam causar risco à saúde humana, os órgãos competentes deverão desenvolver ações específicas para a proteção da população exposta.

O CONAMA nº 420 regulamenta a quantidade de metais que podem estar presentes no solo e na água. Estas quantidades podem variar dependendo do tipo de solo e o meio onde ele se encontra. A Figura 6 mostra as quantidades de metais permitidas em determinadas áreas .

Apesar de todo aparato legislativo que regulamenta o descarte de resíduos protegendo o meio ambiente, no Brasil ainda se vê vários casos de empresas e serviços municipais de saneamento lançando os resíduos de esgotos sanitários, sem tratamento, nos cursos de rios e lagos. Desobedecendo a lei da mesma forma, o descarte de lixo em lixões e em terrenos baldios continuam sendo uma prática bastante comum em municípios brasileiros.

Figura 6 – Tabela de concentrações de metais permitidas CONAMA nº 420.

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea (µg.L-1)
		Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
<b>Inorgânicos</b>							
Alumínio	7429-90-5	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*
Boro	7440-42-8	E	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2.000*
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50*
Ferro	7439-89-6	E	-	-	-	-	2.450**
Manganês	7439-96-5	E	-	-	-	-	400**
Mercurio	7439-97-6	E	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	7439-98-7	E	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	7440-62-2	E	-	-	-	1000	-
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1.000	2.000	1.050**

Fonte: CONAMA-CONSELHONACIONAL (2011).

### 3.2 Metais

Os metais foram de extrema importância para o desenvolvimento da sociedade no curso da história. Com o passar do tempo a necessidade pelo uso de metais ficou mais evidente, e com isso as consequências da poluição começaram a ganhar destaque. Porém dependendo da concentração alguns metais podem ser considerados benéficos para o crescimento de plantas por exemplo, pois são metais essenciais para o ciclo de desenvolvimento dela.

Os metais são elementos que compõem grande parte da tabela periódica. Tem como característica de serem bastante densos e apresentarem a tendência a formar cátions. São elementos caracterizados pelo seu brilho, alta condutibilidade térmica e elétrica, maleabilidade. Por essas características são utilizados em diversos processos industriais.

Alguns metais apesar de serem considerados tóxicos, não apresentam real perigo para os seres vivos pois são encontrados de maneira escassa ou são insolúveis, não oferecendo real perigo à saúde pública e para o meio ambiente. Porém, devido a ação do homem a circulação

de metais no solo aumentou consideravelmente, fazendo assim com que ele se acumule durante a cadeia alimentar. Esses metais podem ser classificados em :

- **Elementos essenciais** : Sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
- **Micro – Contaminantes ambientais** : Arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
- **Elementos essenciais e micro – contaminantes** : Cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Há uma categoria de metais que apresentam sérios riscos para a saúde, denominada metais pesados. Esses metais podem variar de definições de acordo com o ramo da ciência em que se trata, mas geralmente são metais que possuem a capacidade de reagirem com facilidade com outros átomos. Além de não serem facilmente modificados e destruídos, por esse motivo pode-se dizer que eles são bioacumulativos. São encontrados na natureza associados a outros elementos químicos.

Do ponto de vista ambiental, pode-se dizer que metais pesados são aqueles que em determinada exposição e concentração apresentam riscos a saúde humana e ao meio ambiente. Os principais elementos que se enquadram nesse quesito são: Prata, Arsênio, Cádmio, Cobre, Cromo, Cobalto, Mercúrio, Níquel, Chumbo, Antimônio, Selênio e Zinco. Dentre eles pode-se destacar Chumbo, Cádmio, Zinco, Níquel e cobre pela toxicidade em potencial (WANG *et al.*, 2020; GUJRE *et al.*, 2021).

Todos os metais citados acima apresentam grande grau de toxicidade quando encontrados em concentrações elevadas, podendo entrar na cadeia alimentar aglomerando em tecidos e desenvolvendo posteriormente doenças crônicas e agudas nos animais e seres humanos.

A toxicidade de um metal no solo depende diretamente de sua biodisponibilidade, que pode ser traduzida como a capacidade de um metal presente no solo se mover através da cadeia até um ser vivo. A biodisponibilidade de um metal não está ligada somente com a sua concentração, fatores físico químicos (pH, Potencial redox) e biológicos (bioacumulação, bioabsorção e solubilização) também contribuem para o processo.

Os metais pesados chegam no solo de várias maneiras sendo elas as mais relevantes : metalurgia, queima de combustíveis, mineração, deposição atmosférica, tratamento de resíduos ,utilização de defensivos agrícolas e adubos, utilização de água contaminada e o crescimento populacional.

O aumento da produção industrial tem se intensificado e com ele vem o problema da



poluição do meio ambiente. A quantidade de metais pesados presentes em resíduos industriais normalmente é maior do que aquela permitida por lei.

Os metais podem agir bloqueando as atividades biológicas dos seres vivos, inativando as enzimas. A presença desses metais é um problema que interfere nos processos biológicos de tratamentos de resíduos produzidos pelas indústrias, posteriormente terá impacto na saúde pública e economia local.

A Tabela 1 mostra os principais metais contaminantes em determinadas áreas na indústria.

Tabela 1 – Principais poluentes em diversos setores industriais.

<b>Industria</b>	<b>Metais</b>
Mineração	Cu, Pb, Mn, V, Cr, As, Se, V
Eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento de Metais	Cu, Zn, Mn
Geração de Energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Operações Especiais	Hg, Au e outros

Cada tipo de metal tem suas características específicas e consequências no meio ambiente. Nesta pequena introdução iremos exemplificar alguns destes metais e suas contribuições para poluir o meio ambiente.

### **3.2.1 Alumínio**

O alumínio é o metal com maior concentração na crosta terrestre 8%. Ele é produzido através da decomposição de metais primários como feldspatos, micas, anfibólios, piroxênios e metais secundários como argilominerais entre outros. O alumínio contido na estrutura desses minerais pode ser decomposto e ter vários destinos, combinando com a sílica e formar minerais secundários, ser complexado por compostos orgânicos ou precipitar na forma de hidróxido de alumínio.

O alumínio puro é bastante dúctil, mas ele normalmente é combinado para formar ligas que apresentam características mais desejadas. As ligas produzidas de alumínio são utilizadas para a fabricação de aviões e foguetes, devido a seu peso ser relativamente leve e sua ductilidade.

Quando se evapora o alumínio no vácuo, pode-se formar um material capaz de refletir tanto a luz visível quanto a infravermelha, fazendo assim com que seja um ótimo material para a

confeção de refletores automotivos. O alumínio produz uma capa de óxido de alumínio que reduz a corrosão, sendo assim ele é utilizado para a fabricação de janelas.

O alumínio em baixas concentrações não se torna um problema no corpo humano, porém há alguns casos de pessoas que apresentaram alergias causando dermatites quando entraram em contato com o alumínio e desordens digestivas quando ingeriam alimentos que eram cozinhados em panelas de alumínio. Em alguns casos onde há um excesso na concentração de alumínio pode inibir a absorção de cálcio, fosfato e flúor. Em pacientes com disfunção renal o alumínio pode acarretar em problemas neurológicos como distúrbios na fala, demência e espasmos musculares (SHUQAIR, 2002).

O alumínio é um dos metais essenciais para o crescimento das plantas, porém em solos ácidos eles reduzem o seu crescimento. Isso ocorre por que a concentração de íons  $Al^{+3}$  em solos ácidos aumenta o nível de cátions no meio e atrapalha o crescimento das raízes.

### **3.2.2 Bário**

O Bário é um elemento natural encontrado no meio ambiente fruto de erosões e intemperismo oriundo de feldspatos e baritas. Pode ser introduzido no meio ambiente através do descarte de resíduos proveniente da produção de fogos de artifícios, pigmentos, vidros e uso de defensivos agrícolas.(SAVAZZI, 2008)

Os efeitos da saúde provocadas pelo Bário está diretamente relacionadas a sua solubilidade em água e no ácido estomacal. Como por exemplo o sulfeto de bário que é solúvel em água, porém não causa nenhum efeito nocivo a saúde. O mecanismo por trás da toxicidade do bário no corpo está relacionado com a hipocalcemia, pois a presença do bário na corrente sanguínea diminui a concentração de Potássio (K) no sangue podendo levar a taquicardia ventricular, hipertensão ou hipotensão arterial, fraqueza muscular e paralisia. Associados a esses efeitos podem ocorrer distúrbios gastrointestinais, como vômitos, diarreias e cólicas intestinais. O bário mesmo em baixas concentrações no corpo humano pode se tornar nocivo ao sistema cardiovascular.

### **3.2.3 Cádmio**

O Cádmio é um elemento químico encontrado na natureza na sua forma associada com oxigênio, cloro ou enxofre. Representado pelo símbolo Cd, de número atômico 48 e peso atômico 112. A sua principal espécie é o  $Cd^{2+}$ , mas também pode formar o seguintes íons



complexos :  $\text{CdCl}^+$  ,  $\text{CdOH}^+$  ,  $\text{CdHCO}_3^+$  ,  $\text{CdCl}_3^-$  ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd(OH)}_3^-$  e  $\text{Cd(OH)}_4^{2-}$  juntamente com outras substâncias orgânicas. Em solos contaminados, as espécies que predominam são o íon  $\text{Cd}^{+2}$  e as espécies neutras o cloreto de cádmio( $\text{CdCl}_2$ ) ou sulfato de cádmio( $\text{CdSO}_4$ ), presentes de maneira crescente em solos com pH maior que 6,5. O Cádmio não tem função biológica essencial, ele é altamente tóxico para plantas e animais.

A principal via de consumo de Cádmio é através de alimentos, com a exposição do cádmio no solo por diversas fontes, como a adição de fertilizantes e de despejos incorretos de lixo industrial.

É um dos elementos mais perigosos de todos os metais contaminantes no ambiente, não só pela sua toxicidade, mas pela sua larga utilização em indústrias. Ele também está presente em baterias, pilhas, borrachas e óleos de motor que podem poluir o meio ambiente se não houvero descarte correto. Ele também é empregado como cobertura para a prevenção de corrosão, como pigmento, processos de galvanoplastia, soldas, estabilizadores de PVC e etc. Sendo o setor que mais utiliza o cádmio é a galvanoplastia.

A exposição prolongada ao Cádmio pode acarretar em problemas sérios nos rins, fígado, pâncreas e tireóide e com o passar do tempo ele é lentamente liberado. Provoca alterações no sistema nervoso central e respiratório. Nos seres humanos causa, diarreia, fratura nos ossos, vômitos, dor no estômago, câncer, desordens psicológicas e danos no sistema imunológico (AMBIENTAL, 2012).

### 3.2.4 *Chumbo*

Dos metais pesados existentes o chumbo é o que apresenta maior abundância na crosta terrestre. Pode ser encontrado na natureza na forma de Galena(  $\text{PbS}$ ), Cerussita ( $\text{PbCO}_3$ ) e sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ). Por apresentar características de ser maleável e dúctil, pode ser utilizado na fabricação de baterias, ligas, cabos, fertilizantes, processos químicos, mineração, fundições e canos de esgotos.

Encontra-se presente no meio ambiente devido a descargas de efluentes industriais, como por exemplo indústrias de fabricação de baterias e siderúrgicas , bem como o uso indevido de tintas e tubulações à base de chumbo.

A exposição dos chumbo aos seres humanos pode apresentar uma variedade de efeitos dependendo do nível e duração.

Altos níveis de exposição podem causar efeitos no trato gastrointestinal, síntese

de hemoglobina, rins, sistema reprodutor, lesões agudas no sistema nervoso central, perda de memória, deficiência dos músculos extensores e etc. A exposição aguda ao chumbo é caracterizada por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreia. Em alguns casos provocam alterações no sangue e urina podendo futuramente ocasionar na invalidez do indivíduo (PANTALEÃO; CHASIN, ; CHASIN, 2014; SAVAZZI, 2008).

### 3.2.5 Cobre

O cobre pode ser encontrado em seu estado oxidativo +1, +2, +3. É comumente encontrado na forma de sulfato, carbonato, sulfeto de ferro e cobre ou calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), cuprite (óxido de cobre), malaquita e azurita (carbonatos de cobre). Ele é encontrado no solo devido a contaminação das águas pelos canos feitos de cobre. O cobre pode ser utilizado para a fabricação de canos, cabos, fios, interruptores e caldeiras.

Ele pode ser utilizado na agricultura como inseticida, algicida na purificação de água e como um antibacteriano. Ele é mais utilizado para a fabricação de cabos para a condução elétrica e na fabricação das ligas bronze e latão.

Cobre é um elemento que é essencial para a vida humana, mas em grandes concentrações podem ocasionar lesões no corpo. Em grandes concentrações ele causa anemia, lesões no fígado e nos rins, irritação do estômago e intestino. Pessoas que apresentam o distúrbio chamado doença de Wilson, são mais susceptíveis aos efeitos da contaminação por cobre. Outros problemas que o cobre pode causar no corpo humano são alguns distúrbios no sistema nervoso central e no sistema cardiovascular (RIBEIRO *et al.*, 2013).

### 3.2.6 Cromo

É um metal do grupo 6 da tabela periódica, empregado comumente no ramo da metalurgia em processos de eletrodeposição. Pode ser utilizado também na síntese de corantes específicos. O cromo apresenta dois estados de oxidação, sendo eles +2 e +6. No estado VI o cromo apresenta maior nível de toxicidade, devido a sua maior capacidade oxidante. Em meio ácido ele é encontrado na forma do íon dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e tem uma elevada característica oxidante.

É encontrado no meio ambiente produto de descarga de efluentes de diversas indústrias como, produção de aço, galvanoplastia, química, plástico, papel, papelão, carros, aviões, vidros, têxteis, couro, pigmentos, tintas, cerâmicas, fungicidas e outros (SAVAZZI, 2008).

As principais utilizações industriais do cromo está no processamento metalúrgico do ferro-cromo, bem como na produção do aço inoxidável. Em outros processos ele é utilizado na produção de tijolos a base de cromo e processos químicos para obtenção de ácidos.

A toxicidade do Cromo depende diretamente do estado de oxidação que ele se encontra. Pode-se encontra-lo em sua forma trivalente e hexavalente. O cromo (III) é um elemento essencial que auxilia o organismo a utilizar açúcar, gorduras e proteínas. O cromo (VI) é altamente tóxico, podendo causar mutações no DNA e incorporação errada de nucleotídeos na transcrição de DNA. Além disso pode causar vários tipos de câncer.(SAVAZZI, 2008)

A sua exposição por um tempo prolongado pode causar danos nos rins e no fígado, e um tempo de exposição maior pode acarretar em problemas no tecido nervoso e na circulação sanguínea.

### **3.2.7 Mercúrio**

O mercúrio é um metal pesado encontrado em baixas concentrações no meio ambiente. Ele é comumente liberado no meio ambiente devido a processos erosivos e erupções vulcânicas. É um elemento de número atômico 80 e de massa atômica de 200,5u. É encontrado em três estados de oxidação (0,+1,+2).É obtido a partir do sulfeto de mercúrio, obtido a partir do minério cinábrio encontrado em grande reservas na Espanha. É um metal que em temperatura ambiente encontra-se no estado líquido. Ele forma ligas metálicas com uma certa facilidade com ouro e prata produzindo amálgamas.

A contaminação por mercúrio se dá muito pela ação humana na queima de carvão, petróleo e madeira. O descarte incorreto de materiais que utilizam mercúrio em sua composição como lâmpadas e termômetros. Na mineração de ouro, o mercúrio é utilizado para facilitar a separação das partículas

Quando o vapor de mercúrio é inalado pode causar dor de barriga, diarreia, tremores, dentes moles, sangramento na gengiva, falhas na memória, fraqueza muscular, mudanças de humor, agressividade e até demência . Quando ocorre a ingestão do mercúrio os efeitos são ainda piores, podendo ocorrer lesões no sistema nervoso podendo deixar o indivíduo em estado vegetativo e até a morte.

### 3.2.8 Molibdênio

Como citado em (SHUQAIR, 2002), o molibdênio está entre os 53 elementos mais abundantes na crosta terrestre. Possui cinco estados de oxidação 2+, 3+, 4+, 5+ e 6+, sendo os estados 4+ e 6+ os mais frequentes e estáveis nas condições da superfície terrestre. É encontrado predominantemente na sua forma de molibdenita. Ocupando posições específicas na composição da titanomagnetita e do esfeno.

O excesso desse metal pode aumentar a atividade da enzima xantino – oxidase, ocasionando no aumento da produção de ácido úrico provocando posteriormente a doença da gota. O excesso de ácido úrico pode acarretar em problemas renais, como a maior possibilidade de ocorrer cálculos renais prejudicando o funcionamento e a possibilidade de avançar para uma insuficiência renal. Outra consequência da infecção pelo metal consiste em vômitos, diarreias e distúrbios neurológicos (SHUQAIR, 2002).

### 3.2.9 Vanádio

O Vanádio é encontrado em baixas concentrações no corpo humano. O lugar de maior concentração é nos tecidos mamários. O vanádio é liberado no meio através da queima de matéria orgânica e óleo combustível.

Efeitos da exposição aguda, mesmo por um breve período de tempo, podem ocasionar lacrimejamento intenso, sensação de queimação na conjuntiva dos olhos, rinite com secreção mucosa ou 26 hemorrágica, irritação na garganta, tosse, bronquite, expectoração, língua verde e dor torácica (SHUQAIR, 2002).

A exposição durante um grande período de tempo ao Vanádio pode induzir câncer na traquéia e no pulmão, lesões pulmonares, falência dos rins e distúrbios neurológicos. Podem gerar problemas de pele e falhas no sistema imunológico (HAO *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2020).

### 3.2.10 Zinco

O zinco é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Sua principal fonte é o sulfeto de zinco (ZnS) do qual faz parte da esfalerite e wurtzite. É encontrado em menores quantidades nos seguintes compostos : smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>), willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), zincite (ZnO), cincosita (ZnSO<sub>4</sub>), franklinite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e a hopeite (Zn<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O). O zinco é divalente

em seus vários compostos. O íon  $Zn^{+2}$  é normalmente incolor e existe na sua forma hidratada, em soluções neutras e ácidas, na solução básica ele precipita na forma de hidróxido.

Devido a capacidade anfótera do zinco ele é capaz de formar uma grande variedade de sais; cloratos, cloretos, sulfatos e nitratos que são solúveis em água enquanto os seus óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfuretos não são.

O zinco na sua forma metálica ou de sal é utilizado em diversos processos industriais como : revestimento para diminuir a corrosão, fabricação de ligas como latão e bronze , na produção de papel, vidro, porcelana, cerâmica e esmaltes. Também pode ser utilizado na agricultura na forma de inseticidas a base de zinco (RIBEIRO *et al.*, 2013).

O zinco é um elemento essencial para o bom funcionamento das células, sendo um componente de metaloenzimas envolvidas no metabolismo de ácido nucleico e na síntese de proteínas, mas quando em altas doses provoca irritação nos olhos, nariz e garganta , também pode acarretar em vômitos e diarreia. São efeitos bastante atenuados quando comparados ao infecção de outros metais no organismo (SHUQAIR, 2002).

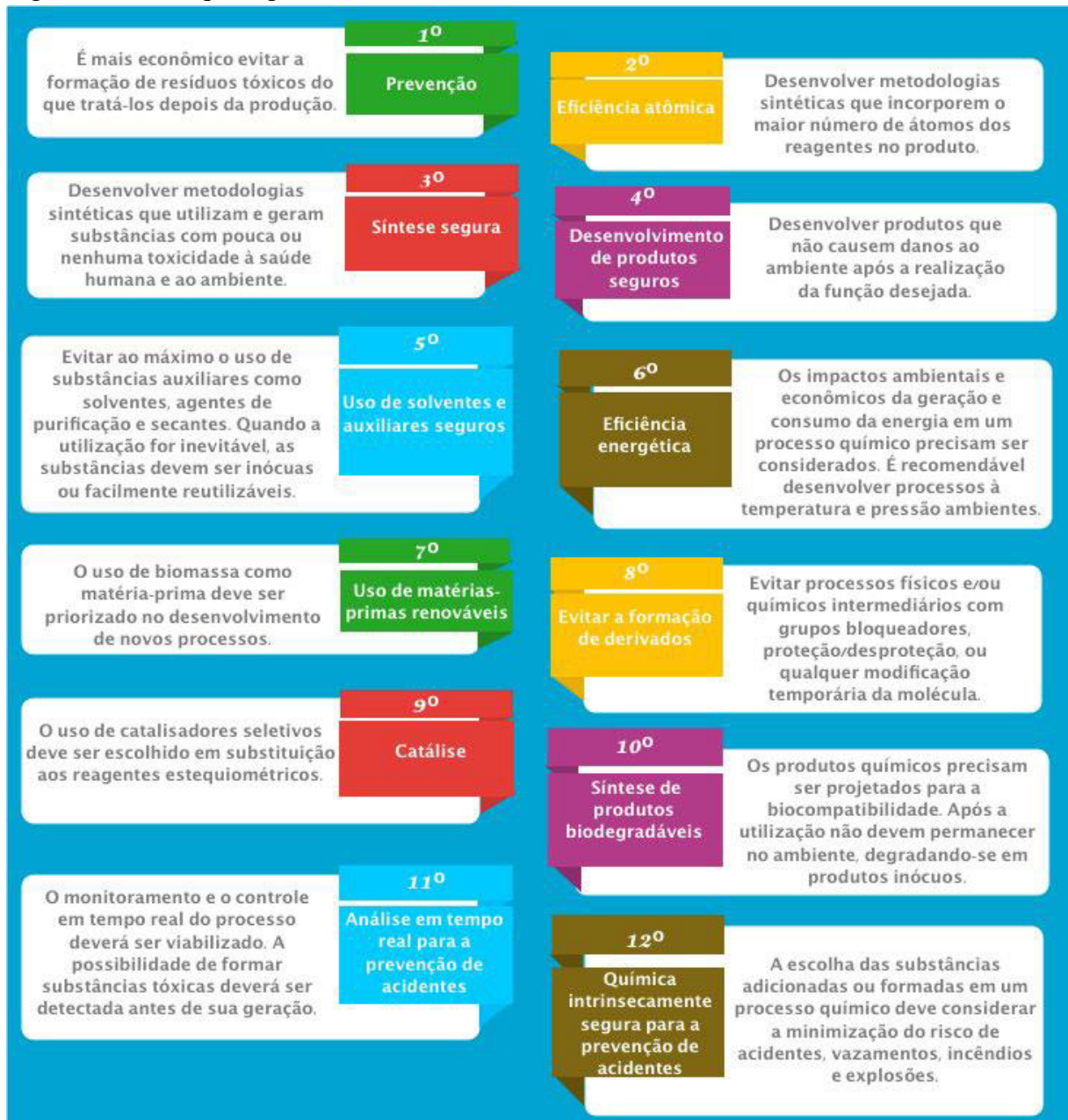
### 3.3 Química Verde

O termo química verde passou a ser bastante utilizado nas ultimas décadas. Se pudéssemos resumi-lo seria algo como química sustentável. É um termo que um cientista chamado Paul Anastas começou a utilizar. Ele definiu um conjunto de regras para essa nova filosofia no ramo da química que visa diminuir os impactos ambientais propondo ideias para novas rotas sintéticas que utilizem reagentes menos tóxicos e para o descarte correto dos materiais.

O conceito central para química verde pode tratado como a utilização de habilidades e conhecimentos químicos para reduzir ou eliminar substâncias tóxicas durante o planejamento, preparação e aplicação de produtos com a finalidade de diminuir os riscos a saúde de quem entra em contato e o meio ambiente.

A química verde possui um conjunto de 12 princípios que são seguidos afim de minimizar os danos aos ambientes e seres vivos (Figura 7). São princípios baseados da não utilização ou diminuição do uso de solventes tóxicos nos processos químicos e análises, também visam a não geração de resíduos tóxicos durante os processos. Outra preocupação da química verde é com o desenvolvimento sustentável de produtos químicos, para que após a vida útil, ele possa se decompor e tornar produtos de degradação inofensivos ao meio ambiente, evitando também a bioacumulação (LENOIR *et al.*, 2020; NOWAK *et al.*, 2021).

Figura 7 – Os 12 princípios da Química Verde.



Fonte: Bastos *et al.* (2019).

Os princípios propostos por Paul são os seguintes :

- **Prevenção** : Este conceito visa a prevenção da produção de resíduos . Pois é mais viável não produzir materiais tóxicos, pois futuramente será necessário trata-los para efetuar o descarte no meio ambiente;
- **Economia atômica**: É necessário que haja um planejamento bem feito da rota sintética para que o produto final incorpore o máximo de reagentes possível. Esse processo é de suma importância para que a produção de resíduos seja minimizada;
- **Síntese química segura** : Rotas sintéticas designadas para que se produza substâncias de

baixa ou nula toxicidade. É de salientar que é necessário a utilização de solventes que tenham baixa toxicidade;

- **Produção de produtos seguros** : Produtos químicos tem que ser projetados para que cumpram sua função, mas também apresentem uma baixa toxicidade;
- **Uso de solventes mais seguros** : Deve-se procurar a não utilização de solventes. Quando se faz necessária sua utilização, essas substâncias necessitam ser inócuas;
- **Busca pela eficiência energética** : Deve-se procurar processo químicos que busquem a menor quantidade de energia possível. Se possível, a utilização de processos químicos que ocorrem a temperatura e pressão ambientes.
- **Fontes renováveis de matéria prima** : Sempre que for economicamente viável, a utilização de matérias primas renováveis devem ganhar prioridade em relação das matérias primas não renováveis;
- **Redução de derivados** : Processos desnecessários de derivação devem ser evitados(uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos), pois essas etapas requerem mais reagentes que significa na produção de mais resíduos;
- **Catálise** : É preferível a utilização de reagentes catalíticos em detrimento dos reagentes estequiométricos;
- **Desenho de degradação** : Produtos químicos precisam ser desenhados para que no final de sua vida útil eles sejam decompostos em produtos que sejam inócuos e não persistam no meio ambiente;
- **Análise em tempo real para a prevenção da poluição** : É necessário que haja a análise em tempo real de métodos analíticos, afim de evitar a produção de resíduos tóxicos;
- **Prevenção de acidentes** : É necessário que se escolha bem os produtos utilizados e o método de síntese em questão, para que se diminua os possíveis acidentes que possam ocorrer, incluindo vazamentos e explosões por exemplo.

A Figura 7 e a Figura 8 ilustram melhor os princípios da química verde e a classificação de alguns solventes mais utilizados, respectivamente.

Figura 8 – Classificação de solventes quanto a toxicidade.

Recomendado	Recomendado Problemático	Problemático	Problemático Perigoso	Perigoso	Extremamente Perigoso
-Água -Etanol -Álcool isopropílico -Butil acetato -Isopropil acetato	-Metanol -Terc-butanol -Etileno glicol -Acetona -Butanona	-Heptano -Toluleno -Xileno -Clorobenzeno -Acetonitrilas	-Tetrahidrofurano -Ciclohexanos -Ácido Fórmico -Piridina -Diclorometano	-Pentano -Hexano -Trietanolamina -1,4-dioxano	-Dietil éter -Benzeno -Clorofórmio -Nitrometano

Menos tóxico Mais tóxico



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Esses conjuntos de medidas visam a diminuição de resíduos tóxicos no meio ambiente e posteriormente diminuem a contaminação de metais pelos seres humanos. A química verde tem que ser vista como uma maneira sustentável de se produzir, e se as empresas adotarem suas medidas será benéfico para todas as partes. Existem alguns ramos das indústrias que aplicam os conceitos da química verde como por exemplo o setor têxtil, que implementou a utilização de corantes naturais ao invés de sintéticos, visando o menor impacto ao meio ambiente. (NAMBELA *et al.*, 2020)

Outro ramo da indústria que está aos poucos implementando as ideias da química verde é o farmacêutico, mudanças na escolha dos solventes e até da rota sintética são feitas para que haja uma diminuição do impacto no meio ambiente possa ser realizado. (MARCO *et al.*, 2019)



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para solos está baseada na Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. As amostras foram retiradas de diferentes locais, para que se haja uma maior abrangência nos resultados obtidos.

O procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Ensaio Químicos (LEQ), localizado no Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC).

Os reagentes e solventes empregados para as análises são compostos de pureza analítica (Aldrich) e utilizados sem purificação prévia.

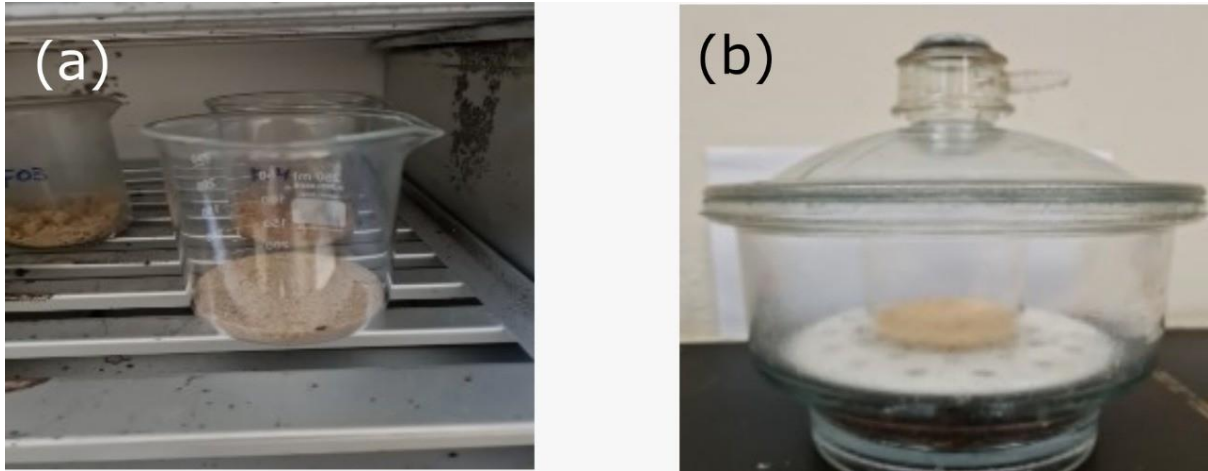
Foram utilizados três tipos de amostras de solo de diferentes locais para este trabalho a que chamamos de amostra I, II e III. As amostras passaram por um tratamento prévio em um biodigestor de micro-ondas. Para a análise quantitativa foi utilizado o Plasma por Acoplamento Indutivo usando o princípio de espectrometria de emissão óptica (ICP-OES).

### 4.1 Preparação das amostras

As amostras analisadas foram coletadas de diversos locais e tipos de solos. Portanto, apresentam diferentes características. Para este trabalho foram analisadas três amostras que chamaremos de amostras I, II e III. Essas amostras foram entregues ao NUTEC em sacos fechados que continham significativas quantidade de umidade e impurezas, devido a isso se fez necessário uma preparação dessa amostra antes de levá-la para a análise dos metais no equipamento de ICP – OES.

Logo que recebidas, as amostras foram dispostas em uma estufa (Figura 9a) para que seja feita a retirada da umidade e, posteriormente, postas para resfriar em um dessecador (Figura 9b) até a temperatura ambiente.

Figura 9 – Aquecimento e resfriamento da amostra. (a) Aquecimento da amostra em estufa. (b) Resfriamento da amostra até a temperatura ambiente em um dessecador.

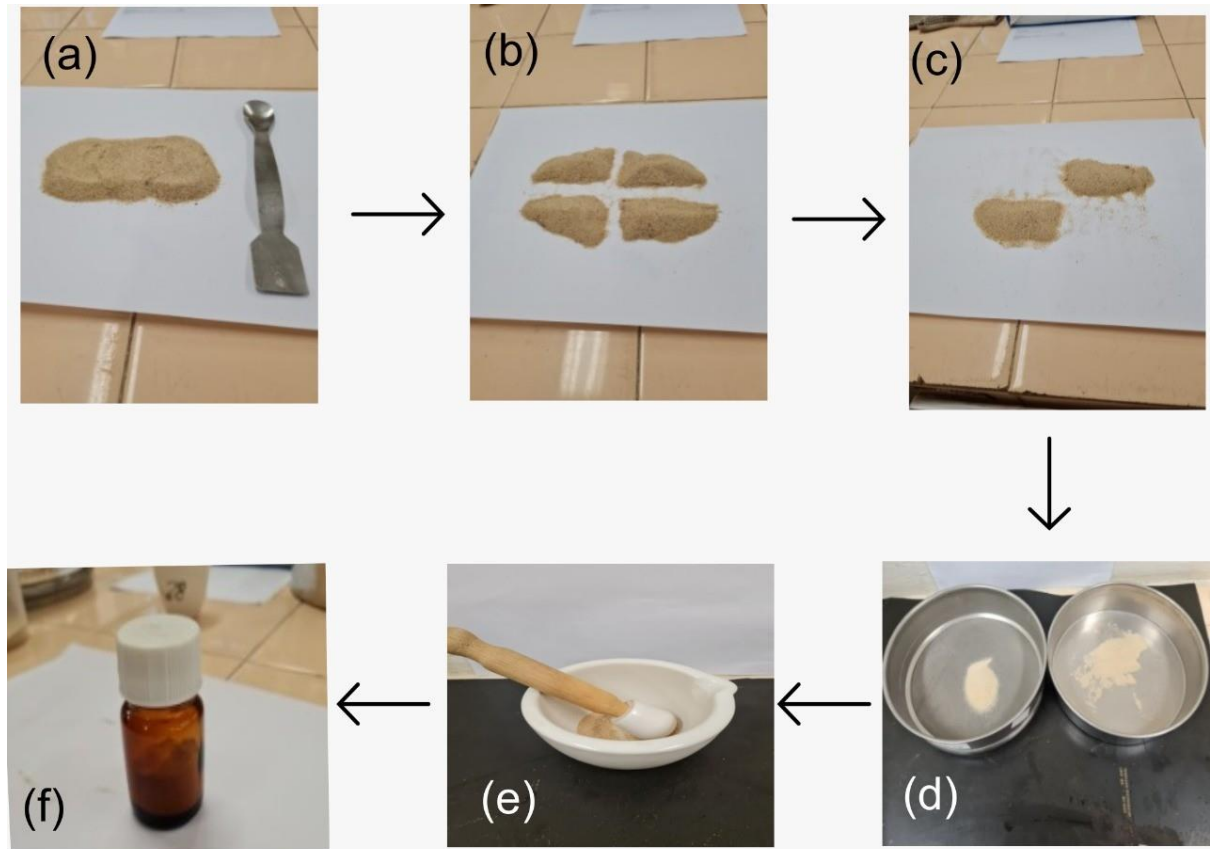


Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A amostra resfriada é colocada em uma superfície plana (Figura 10a) e dividida em quatro partes iguais afim de realizar o quarteamento da amostra (Figura 10b). Foi feita a divisão em quatro partes e descartadas duas porções da amostra de modo aleatório e as duas partes restantes foram separadas (Figura 10c).

As partes amostrais restantes passaram por um processo de peneiramento para diminuição da granulometria e maior contato superficial (Figura 10d). Os grãos maiores que ficam na peneira são macerados para que haja a diminuição de seu tamanho (Figura 10e). O processo é repetido até que se obtenha uma massa de aproximadamente 0,5 g. Por fim, a amostra, que agora está em forma de pequenos grãos, é guardada em um recipiente lacrado e levada para a próxima etapa (Figura 10f).

Figura 10 – Etapas de preparação e armazenamento da amostra. (a) Amostra bruta conforme retirada do dessecador. (b) Amostra quarteadada. (c) Amostra restante depois do descarte. (d) Peneiramento das duas porções amostrais. (e) Maceramento da amostra retida na peneira após o método de separação. (f) Envase da amostra.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

## 4.2 Biodigestor Milestone Ethos

Foi necessário um método para a digestão prévia das amostras, visando um melhor comportamento analítico. Para a digestão dessas amostras de solo foi utilizado o método baseado na US EPA 3051. É um método que faz uso da digestão ácida da amostra em um ambiente fechado, utilizando um micro-ondas que controle a temperatura para a determinação de metais por métodos espectroscópicos.

Antes da etapa de abertura da amostra utilizando o biodigestor são necessárias algumas etapas. Primeiramente é realizada a pesagem da amostra (Figura 11a) devendo ser obtida uma massa total de 0,5g do material. Esta etapa deve ser efetuada em duplicata para evitar os erros que podem ocorrer durante o procedimento.

Como proposto pela norma da USEPA 3051, a digestão da amostra é feita pela adição de 10 ml de ácido nítrico 65% (Figura 11b) o adicionando gota a gota na amostra e sempre agitando o recipiente para que haja a homogeneização da mistura (Figura 11c). Depois de

adicionado o ácido, é feito o preparo do recipiente para introduzir no biodigestor. Esse preparo é feito de acordo como mostrado na Figura 12.

Figura 11 – Etapas de preparação para o tratamento ácido da amostra. (a) Pesagem da amostra que deve ser obtida em uma massa total de 0,5 g. (b) Alíquota de 10 ml de ácido nítrico 65%. (c) Adição gota a gota de 10 ml do ácido em constante agitação.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Depois que o recipiente é inserido no suporte do biodigestor, ele é levado para ser introduzido no equipamento. Depois de introduzida a amostra é necessário programar o equipamento (Figura 13), a norma USEPA 3051 propõe a seguinte programação (Tabela 2):

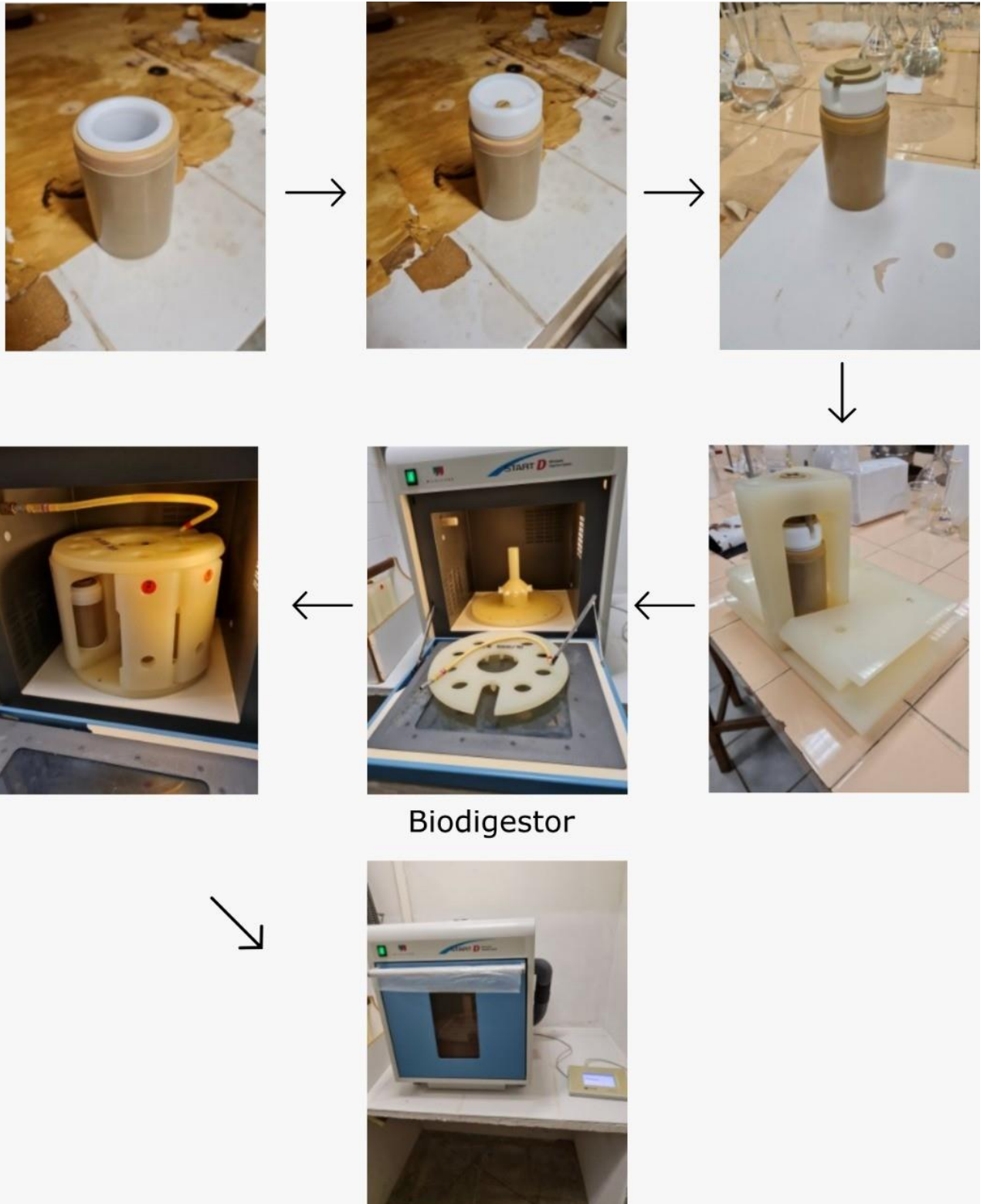
Tabela 2 – Parâmetros programáveis do biodigestor estabelecidos pela norma USEPA 3051.

<b>Passos</b>	<b>Tempo</b>	<b>Temperatura 1 (°C)</b>	<b>Temperatura 2 (°C)</b>	<b>Pressão (bar)</b>	<b>Potência (W)</b>
1	00:15:00	175	100	45 b	1500
2	00:15:00	175	100	45	1500

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

A amostra que sai do digestor é passada por um processo de filtração antes de ser levada para o ICP, é necessária esta etapa pois ainda existem resquícios de amostra sólida no recipiente. Note que o interior do recipiente se encontra com uma cor vermelho tijolo, isso se dá pelos gases de ácido nítrico formado durante o processo.

Figura 12 – Preparo do recipiente contendo a amostra a ser analisada seguido da sua introduzido no biodigestor.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

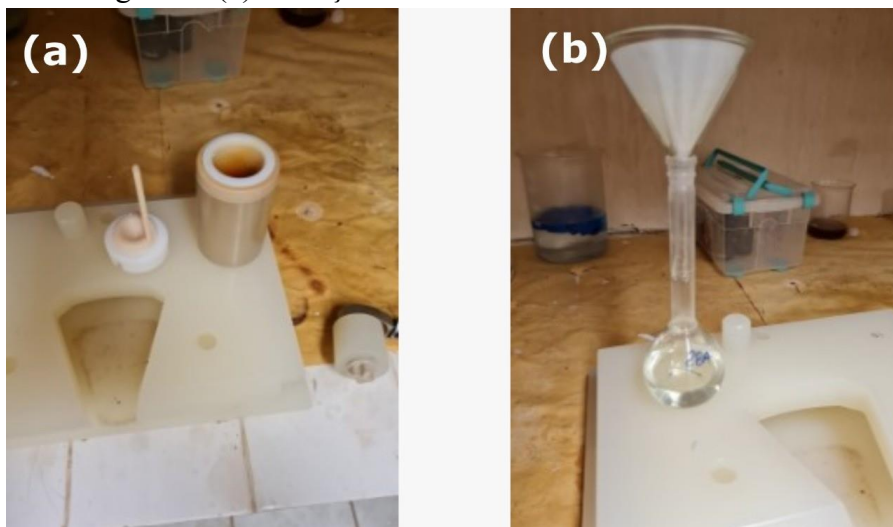


Figura 13 – Interface do painel programável do biodigestor.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Figura 14 – Processo de filtração da amostra após a finalização do procedimento pelo biodigestor. (a) Retirada da amostra após o processo de biodigestão. (b) Filtração da amostra.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

### 4.3 ICP - OES

O princípio da técnica baseia-se na medida da radiação emitida quando átomos e moléculas são excitados por um plasma e retornam ao seu estado fundamental. A energia do plasma serve tanto para os processos de atomização e ionização como para a excitação de átomos e íons gasosos. Cada elemento possui linhas de transmissão características, que são originadas de diferentes tipos de transição quando o átomo ou íon absorve a radiação do plasma. Essa técnica consegue ser bastante efetiva para uma grande variedade de elementos, mas tem alguns que a

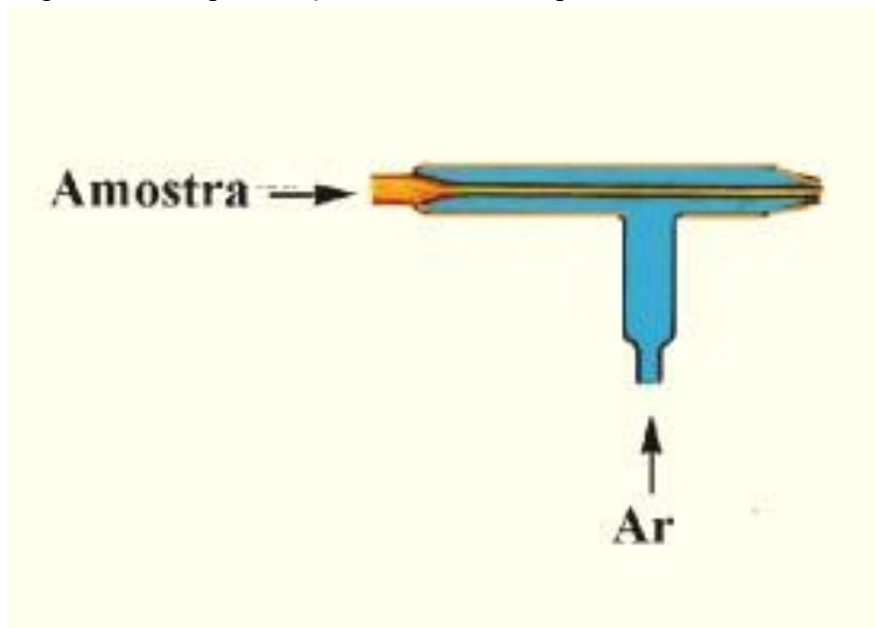
técnica não consegue. Quando o elemento presente no plasma for o mesmo que se deseja fazer a medida por exemplo, elementos bastante presentes na atmosfera (C,N,H,O) e elementos que tem sua energia de excitação bastante elevadas

#### 4.3.1 *Introdução da amostra*

A amostra é inserida no sistema, depois de secada ela é atomizada e excitada no plasma podendo ocorrer a ionização de alguns átomos. A luz policromática emitida do sistema é separada pelo conjunto óptico e analisada posteriormente. A amostra pode ser inserida em seu estado líquido, sólido e gasoso.

No estado líquido utiliza-se um nebulizador pneumático, que consiste em dois tubos finos por onde passam um gás, geralmente de argônio, e a amostra líquida. Com a passagem do gás, ocorre uma constrição e expansão, ocasionando em uma região onde se têm vácuo fazendo assim com que a amostra seja aspirada. Além de aspirar a amostra os nebulizadores permitem a formação de um aerossol da amostra.

Figura 15 – Representação do nebulizador pneumático de feixe cruzado.

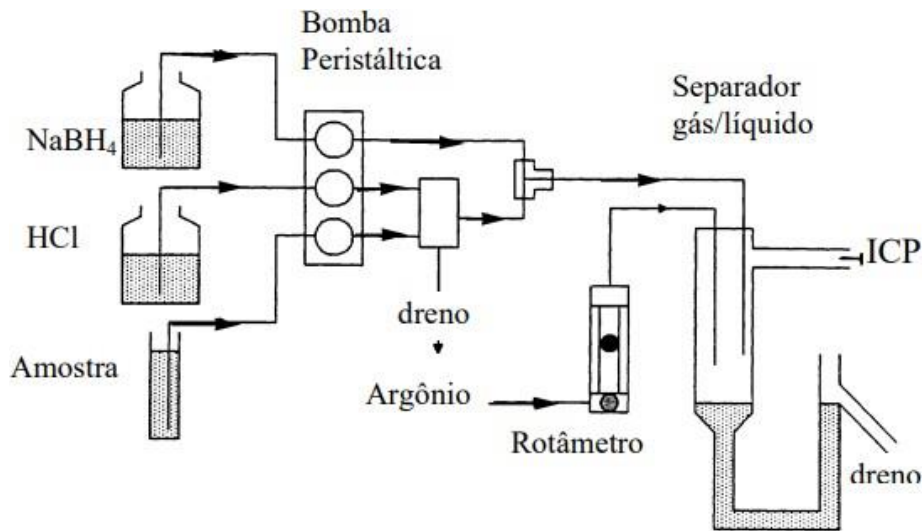


Fonte: adaptada de Giné-Rosias (1998).

Quando a amostra se encontra no estado gasoso utiliza-se o método de geração de hidretos. Esse método utiliza-se do princípio de que quando no seu estado de valência alguns elementos podem ser reduzidos a hidretos voláteis. Esse método permite que ocorra a separação desses hidretos com a amostra e posteriormente são adicionados para o argônio. Afim

de manter a estabilidade do plasma, o líquido não deve ser adicionado e sim somente o gás argônio incorporado dos hidretos. Um separador de fases precisa ser construído de forma que mantenha o nível constante da coluna de líquido do tubo em U, caso o contrário as pressões precisam ser compensadas para que o líquido não seja arrastado pelo plasma.

Figura 16 – Esquemática do mecanismo de geração de hidretos.



Fonte: Giné-Rosias (1998).

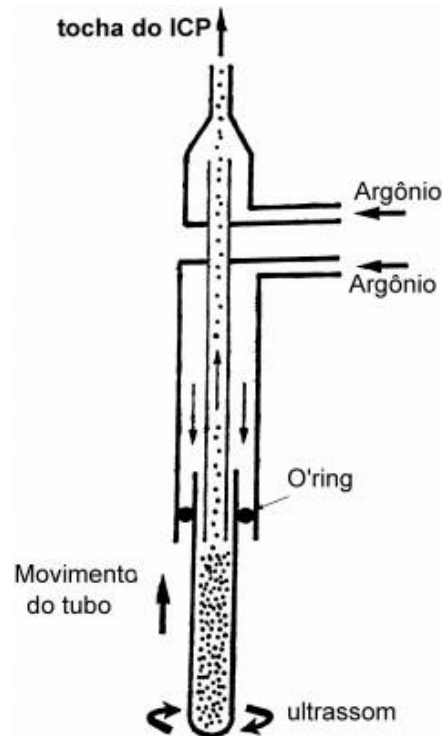
Para o caso de amostras sólidas, o método é de introdução direta. A amostra é colocada em um recipiente de grafite, esse recipiente é colocado na ponta de uma haste e introduzida na tocha até chegar no plasma. Outro método a ser utilizado seria o de ultrassom, onde a amostra sólida finamente dividida é introduzida em um tubo através de um ultrassom. O tubo é submetido a um sistema onde recebe Argônio para que haja a formação de um aerossol sólido/gás que é transportado para o plasma.

#### 4.3.2 Plasma

O plasma é um estado físico da matéria que se assemelha bastante ao gás, mas com a diferença que existem nele partículas ionizadas como elétrons livres e íons positivos em movimento. A forma mais simples de se produzir o plasma é fornecendo energia, pode ser ela descargas elétricas ou através de aquecimento, isso faz com que haja a ionização das moléculas presentes no gás transformando em plasma contendo partículas positivas e negativas. O plasma tem como finalidade, ionizar, dessolvatar, vaporiza e atomiza a amostra. O mais utilizado para equipamentos eletrônicos é o plasma de argônio.



Figura 17 – Esquemática do método de introdução de amostras sólidas por ultrassom.



Fonte: Giné-Rosias (1998).

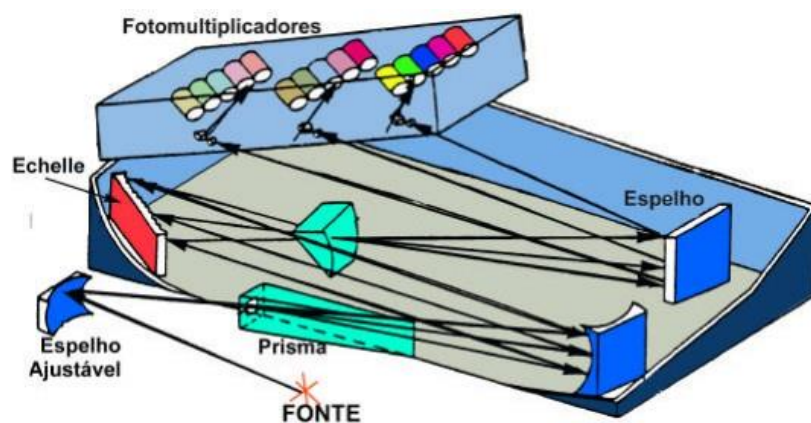
O ponto chave da utilização do plasma para fins analíticos é a transferência de energia dos elétrons que são acelerados com as outras partículas presentes no meio. Em um meio que apresenta baixa pressão, os elétrons que são acelerados percorrem um caminho grande até se chocar com o átomo em questão. Durante esse trajeto o elétron ganha energia de um campo magnético para que excite o átomo que colidiu. Quando o átomo decai para o estado fundamental ele libera uma energia. O plasma produzido a baixas pressões não apresentam grandes temperaturas pois o número de colisões é pequeno. O plasma produzido com altas pressões atinge temperaturas mais elevadas pois apresentam um caminho menor para que o elétron se choque com átomo, como o caminho a se percorrer é menor o número de colisões será de certa forma maior gerando assim mais energia para o plasma. O plasma produzido na pressão atmosférica consegue atingir temperaturas de até 10000K, e são mais utilizados para fins analíticos devido a sua maior facilidade de introdução de amostra.

A posição que o plasma se encontra garante vantagens e desvantagens para o aparelho em questão. Quando o plasma se encontra na posição vertical favorece o depósito de resíduos da queima da amostra, já o plasma que se encontra na posição horizontal apresenta uma menor estabilidade quando se é introduzida a amostra pelo tubo central.

### 4.3.3 Formação do Espectro

Os átomos excitados pelo plasma apresentam vários comprimentos de onda, é necessário que haja uma separação dessa luz policromática obtida para a análise analítica da amostra. É necessário que se faça o vácuo para a análise, pois o oxigênio absorve no comprimento de onda entre 160-190nm. A luz que sai do plasma vai direto para a parte ótica do aparelho através de um espelho colocado em direção do eixo da tocha. A luz que chega passa por um obturador que regula o tempo de exposição e depois para um colimador, que gera um feixe paralelo que atinge uma grade de difração. Na parte ótica do sistema utiliza-se um policromador do tipo Echelle, que permitem separar as radiações nas diferentes ordens, fazendo assim que diminua as superposições espectrais. Um dos fatores que aumentam a efetividade do método é a densidade e o ângulo das ranhuras, que permitem que ampliem a faixa de comprimento de onda desejado. A determinação de todos os comprimentos de onda é feita de forma simultânea, por isso o tempo de formação do espectro independe do número de ondas desejado. Segue abaixo uma figura evidenciando o espectrômetro em formato Echelle.

Figura 18 – Espectrômetro com rede Echelle.



Fonte: Giné-Rosias (1998).

Espectroscopia de emissão atômica por plasma induzido é uma técnica analítica que utiliza o plasma de argônio para excitar átomos presentes no aerossol a estados mais excitados e emitir radiação específica de seu comprimento de onda. É uma técnica bastante utilizada na determinação de metais devido a sua sensibilidade e a capacidade de detectar diversos metais.

Depois das amostras dos solos I, II e III serem preparadas pelo digestor foram levadas para a análise do ICP. Foi utilizado um aparelho da marca Thermo Fisher modelo Icap 6000. As

configurações do aparelho estão presentes na Tabela 3:

Tabela 3 – Configurações do ICP.

<b>Especificações</b>	
Tipo de Nebulizador	Concêntrico
Visão	Axial
RF Power	1150 W
Vazão do Gás Auxiliar	0,5 L/min
Vazão do Nebulizador	0,45 L/min
Vazão do Gás Cooler	12 L/min

Fonte: elaborada pelo autor (2021).

Figura 19 – Modelo do ICP utilizado.



Fonte: elaborada pelo autor (2021).

## REFERÊNCIAS

- ADEDEJI, O.; OLAYINKA, O.; TOPE-AJAYI, O.; ADEKOYA, A. Assessing spatial distribution, potential ecological and human health risks of soil heavy metals contamination around a trailer park in nigeria. **Scientific African**, Elsevier, v. 10, p. e00650, 2020.
- AMBIENTAL, C. d. T. de S. Cádmió e seus compostos. **São Paulo: CETESB**, 2012.
- ANHANGUERA, O. **Rio Tietê contaminado por dejetos em Parnaíba**. 2020. Disponível em: <https://www.oanhanguera.com.br/noticias/1542-rio-tiete-em-parnaiba-e-mais-poluido-que-em-pirapora-do-bom-jesus>. Acesso em: 19 abr. 2021.
- BASTOS, J. B. V.; GOULART, A. K.; COUTINHO, P. L. d. A.; ALIJÓ, P. H. R. *et al.* Intensificação de processos e química verde: importância para as indústrias farmacêutica, cosméticos, alimentícia e biorrefinarias. Fundação Oswaldo Cruz. Farmanguinhos. Núcleo de Gestão em Biodiversidade e . . . , 2019.
- CHASIN, F. Sustainability: are we all talking about the same thing state-of-the-art and proposals for an integrative definition of sustainability in information systems. In: ATLANTIS PRESS. **ICT for Sustainability 2014 (ICT4S-14)**. [S. l.], 2014.
- CONAMA-CONSELHONACIONAL, D. M. A. **Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. 2011.
- DRD. **Rio doce contaminado por rejeitos da mineradora Samarco**. 2020. Disponível em: <https://drd.com.br/consequencias-no-rio-doce-cinco-anos-depois-do-rompimento-da-barragem-em-mariana/#:~:text=Consequ%C3%Aancias%20no%20rio%20Doce%20cinco%20anos%20depois%20do%20rompimento%20da%20barragem%20em%20Mariana,-por%20Eduardo%20Lima&text=O%20desastre%20de%20Mariana%20ocasionou,de%20diversas%20esp%C3%A9cies%20de%20peixes>. Acesso em: 19 abr. 2021.
- FERNÁNDEZ, Z. H. Análise de metais pesados em solos de pernambuco com diferentes atividades antrópicas. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- GINÉ-ROSIAS, M. F. G. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente: (ICP-AES)**. [S. l.]: CENA/USP, 1998.
- GUJRE, N.; MITRA, S.; SONI, A.; AGNIHOTRI, R.; RANGAN, L.; RENE, E. R.; SHARMA, M. P. Speciation, contamination, ecological and human health risks assessment of heavy metals in soils dumped with municipal solid wastes. **Chemosphere**, Elsevier, v. 262, p. 128013, 2021.
- GUO, J.; MUHAMMAD, H.; LV, X.; WEI, T.; REN, X.; JIA, H.; ATIF, S.; HUA, L. Prospects and applications of plant growth promoting rhizobacteria to mitigate soil metal contamination: A review. **Chemosphere**, Elsevier, v. 246, p. 125823, 2020.
- HAO, L.; ZHANG, B.; FENG, C.; ZHANG, Z.; LEI, Z.; SHIMIZU, K. Human health risk of vanadium in farmland soils near various vanadium ore mining areas and bioremediation assessment. **Chemosphere**, Elsevier, v. 263, p. 128246, 2021.

HOU, D.; O'CONNOR, D.; NATHANAIL, P.; TIAN, L.; MA, Y. Integrated gis and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review. **Environmental Pollution**, Elsevier, v. 231, p. 1188–1200, 2017.

LENOIR, D.; SCHRAMM, K.-W.; LALAH, J. O. Green chemistry: Some important forerunners and current issues. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, Elsevier, v. 18, p. 100313, 2020.

MARCO, B. A. de; RECHELO, B. S.; TÓTOLI, E. G.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi pharmaceutical journal**, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 1–8, 2019.

NAMBELA, L.; HAULE, L. V.; MGANI, Q. A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 246, p. 119036, 2020.

NATURALI, K. **Principais Fontes de Poluição Industrial**. 2010. Disponível em: <http://www.klimanaturali.org/2010/02/degradacao-do-meio-ambiente-e-poluicao.html>. Acesso em: 19 abr. 2021.

NOWAK, P. M.; WIETECHKA-POŚLUSZNY, R.; PAWLISZYN, J. White analytical chemistry: An approach to reconcile the principles of green analytical chemistry and functionality. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Elsevier, p. 116223, 2021.

PANTALEÃO, S. Q.; CHASIN, A. A. d. M. O chumbo como agente contaminante do meio ambiente.

POVO, C. D. **Arroio estância velha atingido por derramamento de produtos químicos**. 2018. Disponível em: <https://www.correiodopovo.com.br/not%C3%ADcias/cidades/vazamento-de-produtos-qu%C3%ADmicos-atinge-arroio-em-est%C3%A2ncia-velha-1.271505>. Acesso em: 19 abr. 2021.

RIBEIRO, M. A. d. C. *et al.* **Contaminação do solo por metais pesados**. Dissertação (Mestrado), 2013.

SAVAZZI, E. A. **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2008.

SHUQAIR, S. M. S. Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de figueira no estado do paraná. **Universidade de São Paulo, IPEN: São Paulo**, 2002.

WANG, X.; DAN, Z.; CUI, X.; ZHANG, R.; ZHOU, S.; WENGA, T.; YAN, B.; CHEN, G.; ZHANG, Q.; ZHONG, L. Contamination, ecological and health risks of trace elements in soil of landfill and geothermal sites in tibet. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 715, p. 136639, 2020.

ZHANG, B.; LIU, Z.; WANG, S.; YAO, J.; BORTHWICK, A. G. *et al.* Vanadium contamination and associated health risk of farmland soil near smelters throughout china. **Environmental Pollution**, Elsevier, v. 263, p. 114540, 2020.

ZHAO, Q.; BAI, J.; GAO, Y.; ZHANG, G.; LU, Q.; JIA, J. Heavy metal contamination in soils from freshwater wetlands to salt marshes in the yellow river estuary, china. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 774, p. 145072, 2021.

