

**CÁDMIO EM SOLOS E SEDIMENTOS DAS REGIÕES CARBOENERGÉTICAS DE  
CANDIOTA E DE CHARQUEADAS (RS)**

V.M. Morsch<sup>1</sup>, E. Menegotto<sup>2</sup>, A.F. Martins<sup>1</sup>

1. Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, RS

2. Departamento de Geociências da Universidade Federal de Santa Maria, RS

## ABSTRACT

In the state of Rio Grande do Sul, where the largest Brazilian coal reserves occur, there are two coal-mining & power generation centers, frequently reported of being a risk factor for the regional environment. In order to obtain additional qualified information about trace elements, the cadmium content of soils and sediments from this two great critical areas in our state have been determined.

The samples collected in the preferential wind direction were first submitted to a special acid digestion in water bath, and then the available fraction of the cadmium content was determined through Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS). The found cadmium concentrations in soil and sediment samples from Candiota and Charqueadas (range of 0.013-0.031 and 0.013-0.076  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), respectively, cannot be considered harmful to the economic primary activities in these regions.

## RESUMO

No Estado do Rio Grande do Sul, onde ocorrem as maiores reservas brasileiras de carvão, encontram-se dois centros carboenergéticos que vêm sendo apontados, freqüentemente, como fator de risco para o meio ambiente regional. A fim de obter informação analítica qualificada adicional sobre elementos-traço, foi determinada a concentração de cádmio em solos e sedimentos destas duas grandes áreas críticas de nosso Estado.

As amostras, coletadas na direção preferencial dos eventos, foram inicialmente submetidas a uma digestão ácida especial, em banho-maria, e, então, a concentração de cádmio foi determinada através de Espectroscopia de Absorção Atômica em Forno de Grafite (EAA-FG). As concentrações de cádmio encontradas para as amostras de solos e sedimentos de Candiota e de Charqueadas (intervalos de 0,013-0,031 e 0,013-0,076  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), respectivamente, não podem ser consideradas prejudiciais à atividade agro-pecuárias desenvolvidas nestas regiões.

## INTRODUÇÃO

O cádmio, elemento de reconhecida ecotoxicidade, encontra-se geologicamente associado ao zinco (Commission of the European Communities, 1978). A faixa de concentração média desse elemento, em solos não-contaminados (Kabata-Pendias & Pendias, 1984), estende-se de 0,07 a 1,1  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os componentes do solo responsáveis pela fixação de cádmio, via de regra, são os argilo minerais; dentre os fatores responsáveis por esta fixação, citam-se o clima, o tipo de solo e a composição mineralógica das argilas (Aubert & Pinta, 1977).

As principais fontes de emissão de cádmio para o meio ambiente são os processos de beneficiamento do zinco, da produção de fertilizantes fosfatados, do aproveitamento do lodo de estações de tratamento de efluentes e, em especial, da queima de combustíveis fósseis (Korcak, 1989; Lagerwerff, 1971).

Este trabalho é resultado do programa de estudos analítico-ambientais, que vem sendo desenvolvido desde 1986, em duas regiões carboelétricas do Estado do Rio

Grande do Sul: Candiota/Bagé, na área de influência da Usina Termoeletrica Presidente Médici (UTPM, 446 MW), e, Charqueadas, nos arredores da Usina Termoeletrica de Charqueadas (UTC, 72 MW) (Martins & Zanella, 1990) (Fig. 1).

As atividades de extração e de queima de carvão mineral ocasionam danos no meio ambiente (Sabbioni et al., 1984). Nos processos de combustão, em particular, ocorre elevada emissão de elementos tóxicos (Cd, Hg, Pb, entre outros), que se depositam sobre o solo e a vegetação das vizinhanças das usinas termoeletricas, contribuindo, posteriormente, para a contaminação dos recursos hídricos regionais (Klein, 1975; Smith et al., 1980).

A produção de informação analítica qualificada, portanto, é o primeiro passo para a avaliação da extensão do problema e, possivelmente, para a proposição de medidas minimizadoras do impacto ambiental.

## MATERIAL E MÉTODO

As amostras dos solos e dos sedimen-

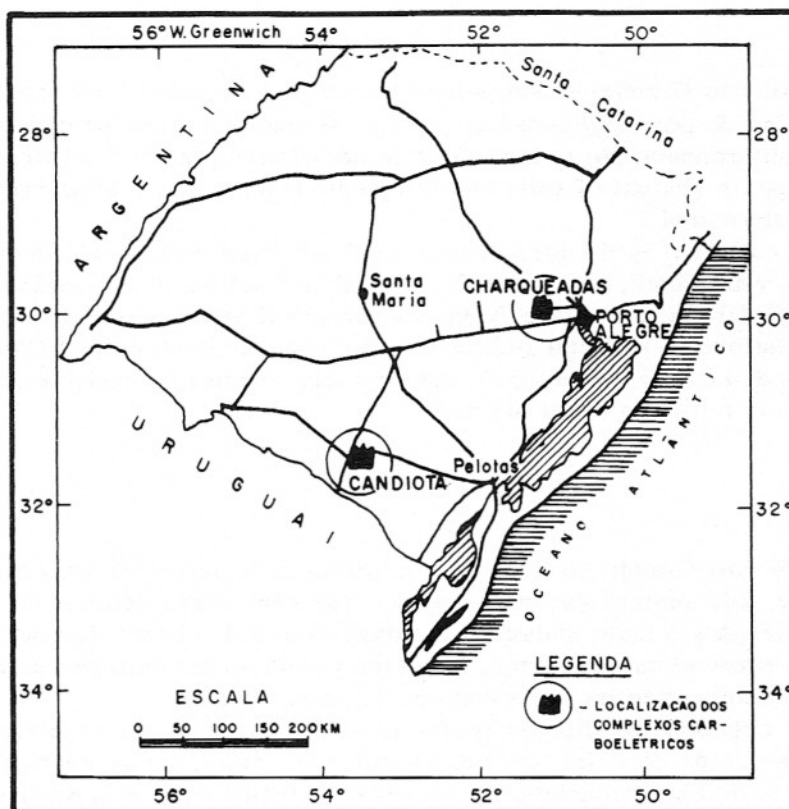


Figura 1 - Complexos carboelétricos de Candiota e de Charqueadas no Estado do Rio Grande do Sul.

tos foram coletadas em três épocas distintas, nas duas regiões de estudo, segundo a direção preferencial dos ventos (SW em Candiota e S/SW em Charqueadas), a partir das unidades de geração termoelétrica. Foi amostrado o horizonte A (0-18 cm) dos solos e os sedimentos foram coletados em margens de rios, barragens e açudes locais.

Após secagem em estufa (60°C/4h), o material foi peneirado (0,177 mm). A extração foi feita por digestão ácida em tubos de ensaio munidos de rolha de borracha (revestida com filme de polietileno), providos de capilar (para permitir a evolução de gases e vapores), em banho-maria (Montiel & Welte, 1984). Para tanto, utilizou-se a proporção de 5 g de amostra para 80 ml de HNO<sub>3</sub> 0,5 N + 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, deixando-se extrair sob agitação (80°C/6h). A seguir, as amostras foram filtradas e o volume final, aferido a 100 ml com HNO<sub>3</sub> 0,5%.

A determinação de cádmio (fração disponível) foi realizada por meio de Espectroscopia de Absorção Atômica em Forno de Grafite (EAA-FG/Espectrofotômetro Perkin Elmer 3030, HGA 400, AS-40 e PR-

100), utilizando-se temperaturas de pirólise e de atomização de 250 e 1650°C, respectivamente. Como modificador químico empregou-se solução de Pd (1000 ug.ml<sup>-1</sup>) + Mg (1000 ug.ml<sup>-1</sup>) em meio nítrico (Hinds et al., 1985). Adicionalmente, determinou-se a composição mineralógica das amostras através de Difractometria de Raios-X, método do pó (Difratômetro Shimadzu XD-7A).

Para a comprovação da exatidão do procedimento analítico para traços de cádmio em solos e sedimentos, concomitantemente, analisou-se uma amostra de padrão certificado (Estuarine Sediment, NIST No. 1646) (Krumgalz & Fainsheiten, 1989). Também foi utilizada técnica de adição de padrões. Amostras em branco foram lidas, em paralelo, no decorrer da série de determinações. Cada resultado fornecido representa a média de duas medidas em duplicata, com informações adicionais de desvio padrão e coeficiente de variação. O limite de detecção do método (IUPAC) foi de 3 ng.g<sup>-1</sup>. Toda água utilizada foi previamente destilada-desionizada; os reagentes empregados foram os de maior grau analítico disponível (suprapur, p.A.).

## RESULTADOS

A Tabela 1 reúne os parâmetros estatísticos estimados referentes à concentração de cádmio em amostras de solos das regiões de Candiota e de Charqueadas. As concentrações, máxima e mínima, referem-se ao maior e ao menor valor obtido para cádmio nos solos das duas áreas de estudo, respectivamente. Já a amplitude representa a faixa de variação entre os extremos de concentração. Ambas as regiões, Candiota e Charqueadas, apresentaram igual concentração média de cádmio em amostras de solo. O coeficiente de variação de Pearson (CVP) indica o grau de estabilidade dos resultados em relação à concentração média. O mais elevado CVP de Charqueadas demonstra a maior dispersão das concentrações de cádmio nesta região, em relação à Candiota. A concentração modal informa a concentração de cádmio que ocorre com maior frequência, ao passo que, a concentração mediana, significa que 50% dos valores medidos para o teor de cádmio são iguais ou inferiores ao valor  $0,02 \text{ ug.g}^{-1}$ , nas duas regiões.

As concentrações entre  $0,00$  e  $0,02 \text{ ug.g}^{-1}$ , encontradas no primeiro e no terceiro quartil (Q1 e Q3), indicam que entre 25 e 75% das informações obtidas para a concentração de cádmio, nas duas regiões, são, respectivamente, iguais ou inferiores a esses valores. A amplitude interquartil (A) representa a diferença entre os valores de Q3 e Q1. O desvio quartil reduzido (DQR) refere-se ao grau de estabilidade das concentrações obtidas em relação à concentração mediana; as duas regiões apresentaram o mesmo valor (50%) para este parâmetro estatístico. As Figuras 2 e 3 ilustram alguns desses resultados.

Constata-se a ocorrência de "outliers" para a concentração de cádmio em ambas as regiões, porém, com maior frequência em Charqueadas. O Erro Padrão verificado foi de  $3,04.10^3$  e de  $8,40.10^{-3} \text{ ug Cd.g}^{-1}$  para solos de Candiota e de Charqueadas, respectivamente. A precisão do método, avaliada através do coeficiente de variação, é de  $\pm 2,35 \text{ ug Cd.g}^{-1}$ , para solos de Charqueadas.

A Tabela 2 contém os resultados obtidos para a concentração de cádmio em se-

Tabela 1 – Resumo estatístico das concentrações de cádmio ( $\text{ug.g}^{-1}$ ) em solos de Candiota e de Charqueadas (RS).

Parâmetros Estatísticos	Candiota <sup>1</sup>	Charqueadas <sup>2</sup>
Concentração máxima	0,10	0,30
Concentração mínima	0,00*	0,00*
Amplitude	0,10	0,30
Concentração média	0,02	0,02
Desvio padrão	0,02	0,05
Coeficiente de variação de Pearson (%)	100,00	250,00
Moda	0,00*	0,02
Mediana	0,02	0,05
Primeiro quartil	0,00*	0,00*
Terceiro quartil	0,02	0,02
Amplitude interquartil	0,02	0,02
Desvio quartil reduzido	50,00	50,00

<sup>1</sup> Amostras coletadas em agosto de 1988, janeiro de 1989 e agosto de 1989 (total: 51 amostras).

<sup>2</sup> Amostras coletadas em dezembro de 1988, junho de 1989 e janeiro de 1990 (total: 38 amostras).

\* Valores abaixo do limite de detecção do procedimento analítico e considerados zero para fins de análise estatística.



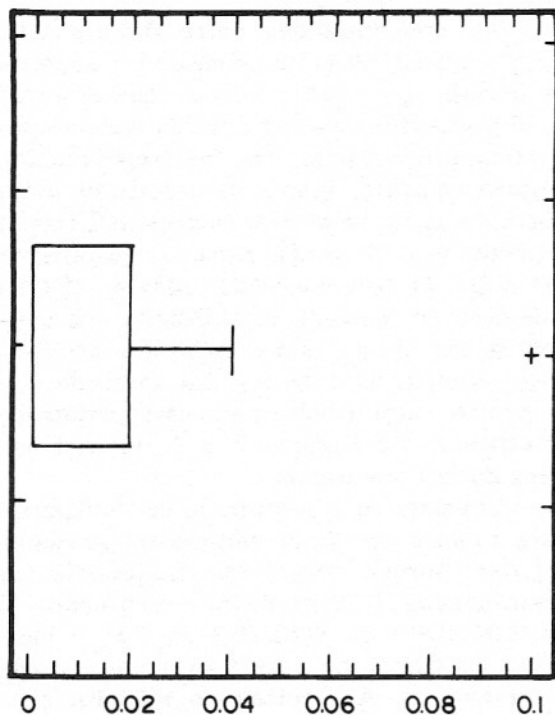


Figura 2 - Concentração de cádmio em solos de Candiota, Bagé, RS. ( $\mu\text{g Cd.g}^{-1}$ ).

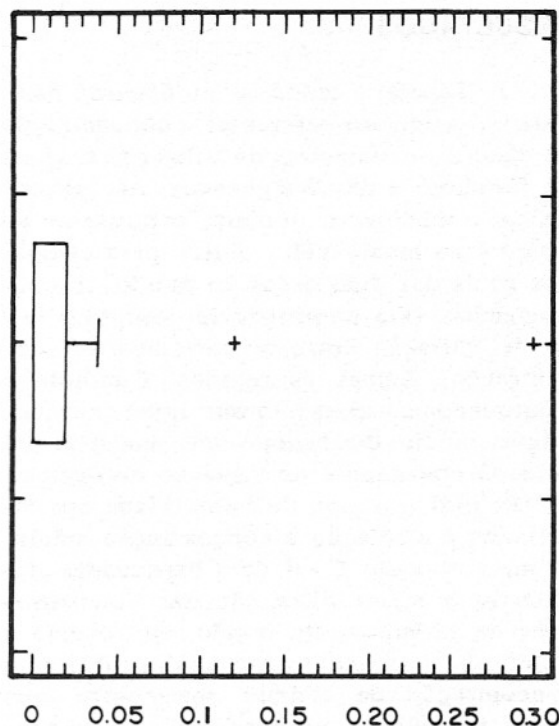


Figura 3 - Concentração de cádmio em solos de Charqueadas, RS. ( $\mu\text{g Cd.g}^{-1}$ ).

Tabela 2 - Teor de cádmio ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) em sedimentos das regiões de Candiota e de Charqueadas em função da época de amostragem.

Regiões	Datas de Amostragem		
	Candiota	Agosto/1988 $0,013 \pm 0,00$	Janeiro/1989 $0,031 \pm 0,00$
Charqueadas	Dezembro/1988 $0,026 \pm 0,00$	Junho/1989 $0,045 \pm 0,00$	Janeiro/1990 $0,076 \pm 0,01$

dimentos de Candiota e de Charqueadas em função da época de amostragem. Em comparação com a região de Candiota, os sedimentos de Charqueadas encontram-se levemente enriquecidos em cádmio. Em ambas as regiões observou-se um incremento na concentração de cádmio no intervalo de tempo de amostragem.

A análise de amostra padrão Estuarine Sediment forneceu valor muito próximo daquele referido pelo NIST:  $0,35 \mu\text{g Cd.g}^{-1}$

encontrado, contra  $0,36 \mu\text{g Cd.g}^{-1}$ , indicado.

Quanto à concentração média de cádmio em amostras de solos, tomadas como referência, coletadas à distâncias de 50 km da UTPM e de 20 km da UTC, respectivamente, na direção contrária à preferencial dos ventos dominantes (em ambas as regiões), encontrou-se o valor de  $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ . A análise mineralógica das amostras de solos e de sedimentos das duas regiões, por

outro lado, demonstrou a predominância de minerais do grupo da caolinita, associados à illita. Feldspato e quartzo foram observa-

dos igualmente no material analisado (Fig. 4).

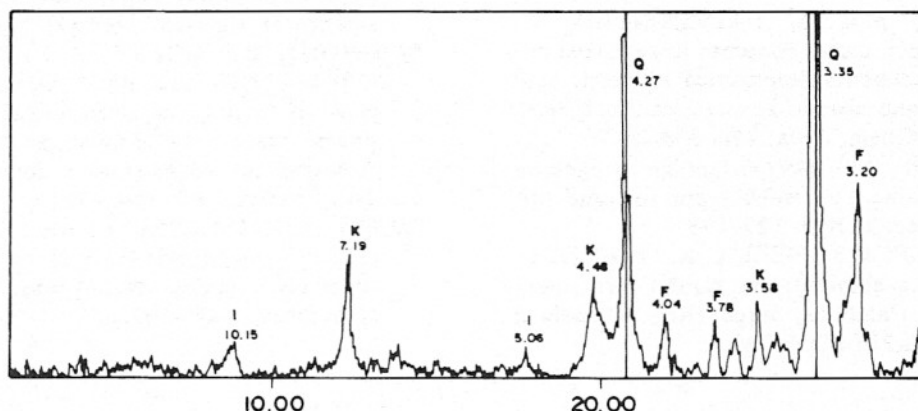


Figura 4 - Análise mineralógica de solo da região de Candiota, Bagé, RS. (K = caolinita; Q = quartzo; F = feldspato; I = illita).

## CONCLUSÃO

A boa concordância entre os valores referidos e os obtidos para a concentração de cádmio em amostra de Estuarine Sediment/NIST evidencia a qualidade dos resultados obtidos.

Com relação aos valores referidos na literatura, para solos não-contaminados, as amostras das matrizes ambientais provenientes de Candiota e de Charqueadas encontram-se com valores abaixo do valor médio mundial. A composição mineralógica das argilas de ambas as regiões, com predominância de minerais do grupo da caolinita, que apresenta baixa capacidade de fixação de elementos-traço, como também o clima característico (subtropical, com esta-

ções térmicas definidas), são fatores que podem ter influência na concentração média de cádmio no horizonte de estudo.

Ademais, as amostras de solo tomadas como referência, provenientes de zonas livres de influência das usinas, em ambas as regiões, apresentam concentração média de cádmio muito próxima daquelas das amostras coletadas nas áreas de estudo.

Conclui-se, então, que frente ao nível de tolerância de espécies sensíveis de legumes à concentração de cádmio em solos, referido na literatura (Purves, 1985), pode-se afirmar que os solos, e também os sedimentos, de ambas as regiões estudadas, não podem ser considerados como contaminados e/ou impróprios para as atividades agropecuárias, aí desenvolvidas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUBERT, H. & PINTA, M. (1977) Trace elements in soils. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, p. 115-117.
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1978) Criteria (Dose/Effect Relationships) for cadmium. Pergamon Press, Oxford, p. 1-2.
- HINDS, M.W.; JACKSON, K.W.; NEWMAN, A.P. (1985) Eletrothermal atomisation atomic-absorption spectroscopy with the direct introduction of slurries. Determination of trace metals in soil. *Analyst*, **110**: 947-950.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (1984) Trace elements in soils and plants.

- CRC Press, Florida, p. 109-111.
- KLEIN, D.H. (1975) Trace element discharges from coal combustion for power production. *Water, Air and Soil Pollution*, **5**: 71-77.
- KORCAK, R.F. (1989) Cadmium distribution in field-grown fruit trees. *J. Environ. Qual.*, **18**: 519-522.
- KRUMGALZ, B.S. & FAINSHEITEN, G. (1989) Trace metal contents in certified reference sediments determined by nitric acid digestion and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta*, **218**: 335-340.
- LAGERWERFF, J.V. (1971) Uptake of cadmium, lead and zinc by radish from soil and air. *Soil Science*, **111**(2): 129-133.
- MARTINS, A.F. & ZANELLA, R. (1990) Estudo analítico-ambiental na região carboenergética de Candiota, Bagé (RS). *Ciência e Cultura*, **42**(3/4): 262-270.
- MONTIEL, A. & WELTE, B. (1984) Comparaison des différentes méthodes d'attaque lors de la détermination des micropolluants dans les sédiments. *Spectra 2000*, **13**: 57-61.
- PURVES, D. (1985) Trace element contamination of the environment. (Fundamental aspects of pollution control and environmental science 7), Elsevier, Netherlands, p.117.
- SABBIONI, E.; GOETZ, L.; BIGNOLI, G. (1984) Health and environmental implications of trace metal released from coal-fired power plants: an assessment study of the situation in the European community. *Sci. Tot. Environ.*, **40**: 1603-1613.
- SMITH, R.D.; CAMPBELL, J.A.; FELIX, W.D. (1980) Atmospheric trace element pollutants from coal combustion. *Mining Engineering*, November, 1603-1613.