

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**COMPORTAMENTO DE ÍONS Cu e Ni ASSOCIADOS  
A SOLOS UTILIZADOS EM ATERRO SANITÁRIO**

Deborah Guimarães Baré

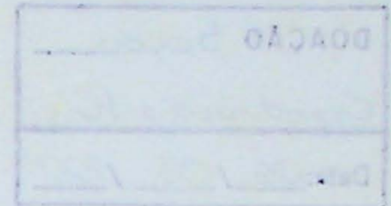
Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2003/18)

TF  
B248  
DG.c

SÃO PAULO  
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**COMPORTAMENTO DE ÍONS Cu e Ni  
ASSOCIADOS A SOLOS UTILIZADOS EM ATERRO  
SANITÁRIO**

Deborah Guimarães Baré



Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA**  
(TF – 2003 / 18)

SÃO PAULO  
2003

Tf  
8248  
DG.c

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DOAÇÃO Seção
Graduação-IGC
Data: 06/05/2004

COMPORTAMENTO DE IONS Cu e Ni  
ASSOCIADOS A SOLOS UTILIZADOS EM ATERRO  
SANITÁRIO



Dezora Gomes dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Ragnel H. H. H. H.

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FOMATURA  
Tf - 2002.1.12

SÃO PAULO  
2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014556

COMPORTAMENTO DE ÍONS CU E NI ASSOCIADOS  
AO SOLO UTILIZADO NO ATERRO SANITÁRIO

DEBORAH GUIMARÃES BARÉ



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Raphael Hypolito

Prof. Dr. Fábio Taioli

Prof. Dr. Maria Cristina Motta de Toledo

São Paulo

2003

## ÍNDICE

<b>Dedicatória</b> .....	<b>i</b>
<b>Agradecimentos</b> .....	<b>ii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>iii</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Objetivo</b> .....	<b>2</b>
<b>Justificativa</b> .....	<b>2</b>
<b>Fundamentação Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
Lixo.....	3
Aterro Sanitário.....	5
Chorume.....	6
Solos.....	7
Argilominerais.....	9
CTC.....	10
Metais Pesados .....	11
Cobre.....	12
Níquel.....	14
<b>Área de Estudo</b> .....	<b>16</b>
Localização da Área.....	16
Geologia.....	17
Características Climáticas.....	17
<b>Metodologia</b> .....	<b>17</b>
Trabalho de Campo.....	17
Trabalhos Laboratoriais.....	22
Preparação das Amostras.....	22
Caracterização do Solo.....	22
Análise Granulométrica.....	22
pH.....	24
Análises Químicas.....	24
Difração de Raios X.....	25
CTC.....	26
Análise Amostras de Chorume.....	26
Análise de Amostras de Solo Impactado.....	27

Adsorção de Cu e Ni.....	28
Preparação das Amostras.....	28
Experimentos.....	29
<b>Discussão.....</b>	<b>31</b>
<b>Conclusão.....</b>	<b>33</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>34</b>

AGRADECIMENTOS

Todo o meu amor para:

À minha mãe, Maria Luiza, sempre ao lado por um apoio, amor e cuidado que foram  
sempre essenciais.

À minha família (Fernando, Luíza, Sérgio, Ana, André, Mariana, Guilherme e  
Gabriela) por sua constante presença.

Ao professor Fernando Baptista, por sua dedicação e paciência em ensinar.

A Juliana, Sérgio e André, meus amigos, pela companhia e apoio durante este trabalho.

A todos, por sua paciência, compreensão e colaboração, especialmente durante os  
momentos de estresse.

A todos os meus, especialmente todos os meus, por todos os momentos de amor e  
atenção.

Ao Alex, meu amigo, sempre ao meu lado.

*Ao meu pai Paulo Antônio,  
meu tio Luiz Fernando e meu avô  
Michel, que estarão sempre comigo*

## AGRADECIMENTOS

Toda minha gratidão

À minha mãe, Maria Luiza e minha avó, Hilda por seu apoio, amor e carinho em todos os momentos

À minha família (Fernanda, Sandra, Celson, Artur, André, Solange, Guilherme e Gabriela) por seu carinho e incentivo

Ao professor Raphael Hypolito, que com dedicação e paciência me orientou

À Janaína, Silvia e José Coelho pelo inestimável auxílio na elaboração deste trabalho

À Sibebe, por sua amizade, entusiasmo e colaboração, fundamentais durante todo o trabalho

À Camila e Sueli, amigas de todas as horas, por todas as boas lembranças dos anos de faculdade

Ao Alex, pela amizade, apoio e por todo seu amor

## RESUMO

O fenômeno de crescimento das áreas urbanas brasileiras, acarreta impactos diretos na produção de lixo destas cidades que, em função do aumento da produção de resíduos, são obrigadas a criar políticas para sua coleta, tratamento e disposição.

Das 230 mil toneladas de lixo produzidas diariamente no Brasil, 76% são dispostos a céu aberto e apenas 10% em aterros sanitários.

A Região Metropolitana de São Paulo, onde se localiza a área de estudo, possui 39 municípios e cerca de 18 milhões de habitantes que produzem diariamente aproximadamente 83 mil toneladas de lixo, sendo 30% dispostos em Aterros Sanitários.

Os resíduos sólidos urbanos descartados na Região da Grande São Paulo, são constituídos basicamente por vidros, latas, papelão e matéria orgânica, entretanto também são descartadas pilhas, baterias, tintas etc que contém substâncias potencialmente tóxicas, entre elas cobre e níquel.

Análises químicas do chorume coletado no Aterro Sanitário estudado, apresentam teores muito baixos de metais pesados indicando que estes íons encontram-se fixados no solo utilizado na cobertura dos resíduos.

Amostras de solo intacto foram coletadas e classificadas textural, química e mineralogicamente. Este solo referência foi utilizado em experimentos para a determinação das características texturais mais apropriadas para potencializar a retenção de Cu e Ni.

Os resultados permitem concluir que solos mais adequados para retenção do Cu são os franco-argilo-siltosos enquanto solos com textura argilo-siltosa são mais adequados para reter o Ni.

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento das áreas urbanas brasileiras é um fenômeno que pode ser notado ao longo das últimas décadas; em 1960, 33% da população vivia nas cidades, atualmente chega a 50% (IPT, 2000). Este notável crescimento possui impactos diretos na produção de lixo destas cidades que, em função do aumento da produção de resíduos, são obrigadas a criar políticas para sua coleta, tratamento e disposição.

No Brasil, são produzidas diariamente cerca de 230 mil toneladas de lixo dispostos 76% a céu aberto, 13% em aterros controlados, 10% em aterros sanitários, 0,9% em usinas de compostagem e 0,1% em usinas de incineração (IPT, 2000; IBGE, 2000). A Região Metropolitana de São Paulo possui uma área de 8 051 km<sup>2</sup> sendo 2 130 km<sup>2</sup> divididos em 39 municípios. Cerca de 18 milhões de habitantes produzem diariamente aproximadamente 83 mil toneladas de lixo, sendo apenas 30% dispostos em Aterros Sanitários (EMPLASA, 2003).

A disposição de resíduos em Aterros Sanitários é considerada apropriada, uma vez que se trata de processo relativamente econômico, quando comparado a outras formas de tratamento e acondicionamento.

O aterro tem como principal objetivo a acomodação final dos resíduos na menor área possível em conformidade com normas técnicas que favorecem o controle ambiental.

O lixo é compactado e disposto em células cobertas por solo, que isola o material em decomposição, evitando proliferação de animais, vetores de doenças e mesmo de pessoas que vivem das sobras do lixo.

Durante a construção do aterro, importantes medidas de controle ambiental são tomadas como, por exemplo, a impermeabilização da base para evitar contaminação do solo e aquífero, instalação de drenos para captação do chorume e dos gases gerados.

Para a realização deste trabalho foram estabelecidos contatos com várias empresas responsáveis pela disposição de resíduos sólidos urbanos e, uma delas, mostrou interesse na investigação das propriedades do solo utilizado na cobertura do lixo, permitindo visitas para a coleta de amostras.

A área de estudo localiza-se na porção norte da Região Metropolitana de São Paulo e foi utilizada como lixão por dez anos pela Prefeitura Municipal. Suas atividades foram paralisadas há dois anos, devido a processo de Licenciamento Ambiental que avalia a possibilidade de transformar o lixão em aterro sanitário.

Na região do Aterro, a população é de aproximadamente 135 000 habitantes, produzindo cerca de 80 ton/dia de lixo,. Nota-se, portanto, a necessidade de um

sistema de gerenciamento de resíduos urbanos adequado, efetivo e com controle sistemático da poluição.

Ao se instalar um aterro sanitário, uma das preocupações, tem sido a qualidade e tratamento do solo utilizado como substrato. Entretanto, pouca ou nenhuma importância tem sido dada ao tipo de solo utilizado nas coberturas dos lixos para a construção das células e este é um dos objetivos deste trabalho.

Foram estudadas as características texturais, mineralógicas e químicas do solo utilizado no Aterro e sua interação com metais pesados presentes nos resíduos descartados que se constituem num dos principais agentes poluidores.

## **2. OBJETIVO**

- Estudar as características texturais, mineralógicas, e químicas do solo utilizado como cobertura em Aterro Sanitário;
- Determinar os mecanismos de fixação e mobilidade do cobre e níquel no solo utilizado.

## **3. JUSTIFICATIVA**

Devido à quantidade e natureza dos resíduos gerados, à falta de áreas apropriadas para seu descarte e aos riscos de contaminação associados à disposição final, as questões relacionadas à produção e ao destino do lixo urbano são de grande importância, especialmente em localidades do porte da Região Metropolitana de São Paulo,

Tomando como exemplo o Aterro Sanitário estudado, durante dez anos a área foi utilizada como lixão, recebendo resíduos sem controle quanto sua origem e nem dos danos causados pela sua disposição.

A área não possui impermeabilização na base e, desta forma, o chorume gerado pela decomposição do lixo não é captado nem destinado a tratamentos; infiltra-se no solo e/ou é disposto a céu aberto, contaminando a água subterrânea e o solo.

Tanto os resíduos industriais quanto os urbanos geram, como produtos de decomposição metais pesados como principais agentes poluidores. Por apresentarem grandes riscos à saúde devido sua elevada toxicidade, o estudo do comportamento de metais pesados no solo utilizado como cobertura nas células de aterro, reveste-se de grande importância para estudos das ciências ambientais.

#### 4. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

##### Lixo

Lixo é todo material proveniente de atividades humanas que é considerado indesejável ou descartável, podendo estar sob a forma sólida ou semi-sólida e mesmo conter fases líquidas (IPT, 2000).

Pode ser classificado quanto seu grau de periculosidade, estado físico e também em relação à sua fonte geradora.

Resíduos classe I, por serem reativos, inflamáveis, corrosivos, patogênicos e tóxicos, são considerados perigosos e apresentam sérios riscos à saúde pública e ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos inadequadamente. Como exemplo pode-se citar resíduos de indústrias químicas, farmacêuticas, da área de saúde e hospitalar, embalagens de pesticidas e herbicidas etc.

Os resíduos classe II são classificados como não inertes e apresentam propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água (lixo doméstico).

Os resíduos classe III são os inertes, não se degradam, são indecomponíveis; não apresentam componentes solúveis com concentração superior a potabilidade das águas (rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas).

Os resíduos classificados quanto sua origem, estão listados na Tabela 1 (IPT 2000).

CLASSIFICAÇÃO	LOCAL DE GERAÇÃO	COMPOSIÇÃO
Domiciliar	Residência da população	Restos de alimentos, garrafas, embalagens e componentes tóxicos (tintas, inseticidas, pilhas, lâmpadas etc).
Comercial	Estabelecimentos comerciais	Papel, plásticos, embalagens, papel higiênico etc.
Público	Limpeza urbana (varrição de ruas, praias, restos de podas de árvore etc).	Embalagens, restos vegetais, papéis etc.
Hospitalar	Hospitais, laboratórios, clínicas.	Agulhas, luvas descartáveis, remédios, seringas.
Portos, Aeroportos, Rodoviárias e Ferroviárias		Restos de alimentos, papel higiênico etc.
Industrial	Indústria química, metalúrgica, papelreira etc.	Resíduo tipo I – borracha, óleos, vidros etc.
Agrícola		Embalagens de fertilizantes, restos de colheitas etc.
Entulho	Construção civil	Restos de material de construção, solos, tintas, vernizes etc.

**Tabela 1- Classificação dos resíduos sólidos quanto sua origem (IPT, 2000).**

A composição do lixo está relacionada às características das cidades onde é coletado, variando segundo a quantidade e natureza das indústrias, comércio, nível sócio-econômico e com as características climáticas da região.

O lixo descartado na cidade de São Paulo, por exemplo, caracteriza-se por conter principalmente matéria orgânica, plástico, papelão, borracha, metais, vidros e couro, como mostra a Tabela 2 (IPT, 2000).

TIPO DE MATERIAL	ANO								
	1927	1947	1965	1969	1972	1989	1990	1993	1998
Papel e papelão	13,4	16,7	16,8	29,2	25,9	17	29,6	14,4	18,8
Trapo e couro	1,5	2,7	3,1	3,8	4,3	-	3,0	4,52	3,0
Plástico	-	-	-	1,9	4,3	7,5	9,0	12,0	22,9
Vidro	0,9	1,4	1,5	2,6	2,1	1,5	4,2,0	1,1	1,5
Metal e lata	1,7	22,0	2,2	7,8	4,2,0	3,2	5,3	3,2	3,0
Matéria orgânica	82,5	76,0	76	52,2	47,6	55,0	47,4	64,43	50,8

**Tabela 2- Composição (%) do lixo na cidade de São Paulo (IPT, 2000).**

Além dos constituintes citados acima, alguns componentes potencialmente perigosos podem estar contidos do resíduo sólido urbano, dentre eles:

- materiais de pintura – tintas, solventes, pigmentos e vernizes;
- Produtos de jardinagem – pesticidas, inseticidas, herbicidas e fertilizantes;
- Produtos para motores – óleos e baterias;
- Produtos de limpeza – desinfetantes e cera;
- Farmaceuticos – remédios e cosméticos;
- Outros – lâmpadas, pilhas e baterias.

Os íons metálicos de interesse neste trabalho, Cu e Ni, estão presentes no resíduo sólido urbano através do descarte de pilhas e baterias, herbicidas, inseticidas, fungicidas e óleos etc.

### **Aterro Sanitário**

Aterro sanitário é uma forma de disposição de resíduos sólidos no solo, confinando as camadas de lixo compactado e cobrindo-as com solo, de modo a evitar danos à saúde pública e ao meio ambiente (CETESB, 1997).

Após a escolha do local onde será implantado o aterro, é necessário efetuar drenagem onde o nível d'água encontra-se acima da superfície do terreno. Em seguida é necessário desmatar a área e aplainar o terreno, retirando solos que possam comprometer a estabilidade do aterro.

A seguir, é realizada impermeabilização, evitando contaminação do solo e aquíferos subjacentes. Inicialmente é preparada uma camada de argila e sobre ela uma manta sintética de polietileno de alta densidade (PEAD). Sobre a manta, é colocada uma camada de solo que possibilita o tráfego de pessoas e veículos.

O resíduo líquido gerado pela decomposição do lixo é captado por drenos que são tubos perfurados envoltos por brita, instalados em todos os patamares do aterro. A partir dos drenos, são instaladas tubulações verticais que favorecem o escape de gases das células. Através dos drenos, o resíduo líquido é direcionado às estações de tratamento, minimizando a possibilidade de contaminação do terreno.

Os resíduos são, diariamente, cobertos por camada de solo com cerca de 20 centímetros de espessura, minimizando os impactos ao meio ambiente (CETESB, 1997).

De modo geral são utilizados dois tipos principais de aterros - acima e abaixo do nível do terreno (CETESB, 1997). Aterros acima do nível podem ser executados tanto em locais acidentados quanto em áreas planas. Em locais acidentados, o aterro deve ser implantado próximo à base de um desnível já existente no terreno. A

compactação é efetuada em camadas com 40 centímetros de espessura, de modo que o trator empurre os resíduos de encontro a esse desnível, com movimentos ascendentes, formando uma rampa com inclinação aproximada de 1(V):3(H). A sobreposição dessas camadas de lixo tem forma prismática e, após o recobrimento com solo, forma uma célula sanitária com altura que varia entre 2 e 6 metros.

Em terrenos planos, são criados desníveis com o próprio lixo para a realização do aterro. Inicialmente, os resíduos são dispostos no local e compactados, formando uma elevação na forma de pirâmide que, finalmente, é coberta por terra. Esta célula inicial serve de base para a construção das demais.

Os aterros construídos abaixo do nível do terreno, podem aproveitar escavações já existentes, como áreas de empréstimo, pedreiras e locais com erosões profundas, ou de valas escavadas especialmente para receber os resíduos.

### **Chorume**

Trata-se de um líquido escuro, turvo e malcheiroso proveniente do armazenamento e decomposição do lixo. No aterro sanitário, sua origem está ligada a vários fatores, principalmente à umidade natural do lixo, a decomposição da matéria orgânica por ação microbiana e a água da chuva.

O processo de decomposição do lixo num aterro ocorre em três fases. A primeira fase é aeróbia, e inicia-se logo após o aterramento dos resíduos. Neste caso microorganismos utilizam oxigênio para consumir a matéria orgânica presente no lixo, contudo, como a quantidade de oxigênio é limitada, este processo é relativamente curto, durando aproximadamente um mês. Como consequência, são gerados gás carbônico e hidrogênio com liberação de calor.

Após a diminuição da quantidade de oxigênio, inicia-se a segunda fase, com predomínio de microorganismos anaeróbios que também decompõe matéria orgânica. Produzem compostos orgânicos solúveis e ácidos que se misturam com o líquido que percola o interior da célula, fazendo com que seu pH varie entre 4 e 6. O chorume produzido nesta etapa possui elevada concentração de matéria orgânica.

Na terceira fase, os compostos orgânicos gerados são consumidos por microorganismos estritamente anaeróbios, dando origem aos gases metano ( $\text{CH}_4$ ) e carbônico ( $\text{CO}_2$ ). Ocorre progressivo aumento dos valores de pH do meio, que passam de ácido, para neutro. Nessa etapa, o chorume produzido acumula substâncias de difícil degradação biológica (IPT, 2000).

Os principais constituintes do chorume são (Kjeldsen, 2002):

- matéria orgânica dissolvida;

- componentes inorgânicos:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;
- metais pesados:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ;
- componentes orgânicos mais persistentes, originados em processos industriais como fenóis e pesticidas.

A tabela a seguir, mostra alguns valores de metais pesados encontrados em chorumes de aterros.

Metal	Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
Ni	0,01 a 0,17
Cu	0,002 a 0,07
Zn	0,003 a 0,67
Pb	0,005 a 0,188

**Tabela 3 - Concentração de metais pesados em Chorume de aterros (adaptado de Kjeldsen, 2002).**

Os metais pesados estão presentes no chorume em baixa concentração. Isso se deve às condições químicas e físico-químicas que podem favorecer: a precipitação dos metais, principalmente em condições redutoras e a sorção à superfície de partículas do solo. Os íons dos metais podem também precipitar na forma de sulfatos e carbonatos pouco solúveis e, ocasionalmente, como fosfatos e hidróxidos (Kjeldsen, 2002).

## Solos

Solo é uma mistura sólida, porosa, composta por partículas inorgânicas, matéria orgânica e por fases líquidas em proporções variadas (Brady, 1968).

A parte inorgânica do solo é constituída essencialmente por materiais amorfos, óxidos/hidróxidos e argilominerais, produtos dos processos de alteração de rochas.

A porção líquida é composta principalmente por soluções aquosas, vapor d'água e constituintes gasosos da atmosfera.

A matéria orgânica presente no solo é acumulada através da deposição de restos vegetais e animais que são submetidos a intenso ataque microbiano. A quantidade é pequena, por volta de 5%, contudo tem papel importante no fornecimento de fósforo e nitrogênio aos vegetais.

Entre as propriedades morfológicas do solo, é importante destacar sua textura e estrutura. A estrutura é a agregação das partículas primárias do solo em unidades

estruturais compostas, com forma e tamanho definido, separadas entre si por superfícies de fraqueza. A textura está relacionada com o tamanho e proporção relativa das partículas que compõe o solo. (Lemos, 2002).

O processo através do qual as partículas do solo são separadas denomina-se análise mecânica e é utilizada para caracterizar a distribuição das partículas por tamanho ou fração granulométrica.

Foram estabelecidos intervalos de frações granulométricas do solo, sendo consideradas as principais as classificações do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (Soil Survey Staff, 1951) e da Sociedade Internacional de Ciências do Solo (proposta por Attenberg, 1912), apresentadas na Tabela 4.

Sistema Internacional		Departamento de Agricultura dos EUA	
Fração Granulométrica	Limite de diâmetro (mm)	Fração Granulométrica	Limite de diâmetro (mm)
Areia Grossa	2,0 – 0,2	Areia Muito Grossa	2,0 – 1,0
		Areia Grossa	1,0 – 0,5
		Areia Média	0,5 – 0,25
Areia Fina	2,0 – 0,02	Areia Fina	0,25 – 0,10
		Areia Muito Fina	0,10 – 0,05
Silte	0,05 – 0,002	Silte	0,02 – 0,002
Argila	< 0,002	Argila	< 0,002

**Tabela 4 - Classificação granulométrica das partículas do solo (Brady, 1968)**

Com as porcentagens de cada fração granulométrica, o solo pode ser classificado texturalmente; a Tabela 5 apresenta as classes texturais utilizadas para a classificação do solo segundo o sistema do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.

Textura	Classes de Textura
Grossa	Areia
	Areia Franca
Moderadamente Grossa	Franco-arenoso
Média	Franco
	Franco-siltoso
	Silte
Moderadamente Fina	Franco-argiloso
	Franco-argilo-arenoso
	Franco-argilo-siltoso
Fina	Argila-arenosa
	Argila-siltosa
	Argila

Tabela 5 - Texturas e classes texturais dos solos (Brady, 1968)

Considera-se solo arenoso aquele composto por fração areia com peso  $\geq 70\%$  e fração argila  $\leq 15\%$  do peso do material; solo argiloso constituído por mínimo 35% de fração argila e solos classificados como francos são compostos por mistura média de areia, silte e argila.

### Argilominerais

Argilominerais são silicatos hidratados de Al, Fe, K e Mg que se apresentam em estruturas compostas por camadas e folhas (filossilicatos) e são os principais constituintes da fração argila do solo.

São formados por duas unidades estruturais nas quais íons de oxigênio arranjam-se ao redor de cátions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  formando as folhas tetraédricas e íons hidroxila agrupam-se com  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  compondo as folhas octaédricas.

A formação das folhas tetraédricas ocorre quando os tetraedros de silício são ligados entre si, compartilhando três dos quatro oxigênios. Nos tetraedros, o cátion principal é o  $\text{Si}^{4+}$ , contudo, este pode ser substituído parcialmente por  $\text{Al}^{3+}$ . As folhas octaédricas são formadas com a união das hidroxilas que ocupam os vértices de cada octaédro e circundam um cátion divalente ou trivalente.

Os argilominerais são classificados de acordo com a proporção entre as folhas tetraédricas e octaédricas em sua estrutura. Minerais de duas camadas (1:1) são constituídos por uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica, como a caulinita e

haloisita; minerais de três camadas (2:1) são formados pelo empilhamento de duas folhas tetraédricas e uma octaédrica e entre as camadas há cátions intercalados como a montmorilonita, vermiculita e illita.

Além das estruturas citadas acima, algumas argilominerais possuem estruturas mistas, compostas pela intercalação de diferentes tipos de minerais de argila, que podem estar empilhados de forma regular ou irregular, sem respeitar repetição uniforme de camadas. Como a alternância das camadas ocorre de modo aleatório, os argilominerais interestratificados não recebem nomes específicos, são classificados pelos minerais que os compõe.

A formação dos argilominerais no solo depende do tipo dos minerais primários e das condições de intemperismo. Os minerais ferromagnesianos são os primeiros a se decompor, seguido pelos feldspatos e micas. Em condições de baixa lixiviação, são formadas motmorilonitas a partir de minerais ferromagnesianos, e caulim originado dos feldspatos.

A caulinita juntamente com óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio são os maiores constituintes do solo em regiões tropicais.

Por tratar-se de argilomineral 1:1, com estrutura compacta que permite troca catiônica apenas em sua superfície, a capacidade de troca catiônica da caulinita é baixa

## CTC

Os minerais de argila têm a propriedade de reter cátions de forma reversível - seus íons podem ser trocados por outros íons presentes em solução. A capacidade de troca catiônica é a quantidade de cátions adsorvidos por quilo de solo, expressa por  $\text{mmolc.kg}^{-1}$  (McBride, 1994).

Alguns fatores controlam a capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais, são eles (Grim, 1968):

- ligações rompidas nas margens dos argilominerais causam desequilíbrio de cargas, que podem compensadas por cátions adsorvidos, fixados na superfície do argilomineral. Na caulinita, illita e clorita as ligações rompidas é o principal fator que causa a CTC.
- Substituições estruturais do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Si}^{4+}$  na folha tetraédrica e na folha octaédrica, a substituição do  $\text{Al}^{3+}$  por íons de menor valência, em particular o  $\text{Mg}^{2+}$ , causando desequilíbrio de cargas nos argilominerais. Os íons adsorvidos para neutralizar o mineral são fixados na superfície dos planos basais dos argilominerais.

Cada grupo de argilominerais possui um intervalo de valores de CTC que depende de fatores como pH, natureza e raio do cátion, disponibilidade de sítios de troca etc. como mostra a Tabela 6.

Argilomineral	CTC (milimolc por 100 g )
Caulinita	3 - 15
Esmectita	80 - 150
Ilita	10 - 40
Vermiculita	100 - 150
Clorita	10 - 40

**Tabela 6 - Intervalo de CTC de alguns argilominerais (Grim, 1968)**

A reação de adsorção se dá quando cátions em solução se aproximam da superfície do solo negativamente carregada. O íon é imediatamente fixado, podendo ocupar sítios de troca específicos.

Depois de seu preenchimento, iniciam-se as reações de troca, e os íons passam a competir, tanto com os metais traço quanto com os íons maiores, para ocupar os sítios.

A Troca se dá preferencialmente com cátions com maior valência e menor raio iônico. A ordem de preferência de ligação é  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$  (McBride, 1994).

Com relação ao pH, a troca catiônica é mais intensa em pH mais elevados.

### **Metais Pesados**

Segundo Alloway (1995), o termo metal pesado, é usado para designar um grupo de elementos utilizados em diversos processos industriais e de grande importância biológica que apresenta densidade superior a  $6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Estes elementos são extremamente tóxicos, representando risco à saúde quando presentes em excesso. Alguns deles, entretanto, como Zn, Cu, são importantes devido ao seu papel como micronutrientes para plantas e animais.

Alguns elementos são tidos como metais pesados, apesar de não se enquadrarem neste grupo. O alumínio é um metal comum no meio ambiente, podendo ser tóxico, contudo apresenta baixa densidade ( $2,71 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Outro exemplo é o

arsênio, que apesar de possuir densidade elevada,  $5,73 \text{ g.cm}^{-3}$  e ser nocivo à saúde, é um semimetal (Hypolito, 2003).

Neste trabalho, serão considerados metais pesados aqueles que apresentarem densidade superior a  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

## Cobre

O cobre é 26º elemento mais abundante na litosfera, com cerca de  $70 \text{ mg.kg}^{-1}$  de rocha. É mais abundante em gabros e rochas basálticas, na forma de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), sendo o primeiro deles usado para a exploração do cobre metálico.

Sua origem está relacionada às características das rochas e dos processos que originaram o solo, além da aplicação de corretivos e fertilizantes e da proximidade com áreas industriais que emitam poluentes particulados com cobre.

Por ser bom condutor de calor e eletricidade é utilizado na fabricação de fios elétricos e ligas com o bronze (Cu e Sn). Também é utilizado como fungicida, aditivo em solos, na fabricação de vidros, cerâmicas e tintas.

Pode ocorrer em dois estados de oxidação, Cu (I) e Cu (II), no entanto a forma mais comum no solo é como  $\text{Cu}^{2+}$ . Ele pode encontrar-se também em solução, associado à matéria orgânica, adsorvido por óxidos/hidróxidos de Mn, Fe e Al etc.

O  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta grande afinidade com as substâncias coloidais do solo, formando complexos solúveis como, por exemplo, com hidroxila, carbonato e matéria orgânica.

Em ambiente oxidantes, o cobre encontra-se na forma iônica, sob condições de pH menores do que 6 e em condições alcalinas encontra-se precipitado como óxido/hidróxido de cobre (Figura 1).

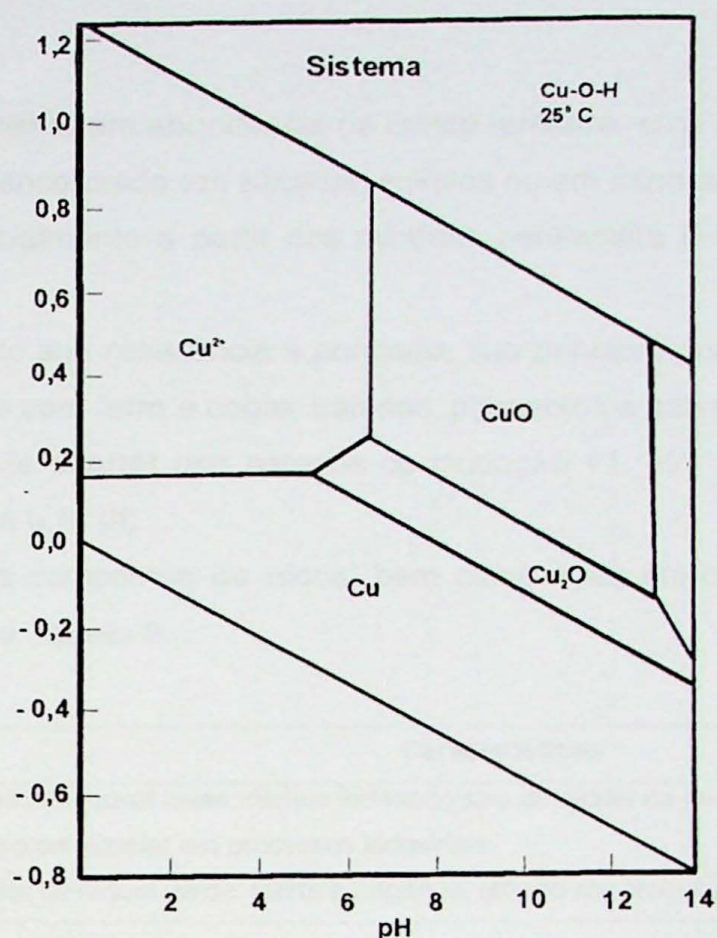


Figura 1 - Diagrama de estabilidade do Cu em relação às condições de pH e Eh (Brookins, 1988)

A concentração média de cobre no solo varia de 15 a 40  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Malavolta, 1994); valores orientadores adotados no Estado de São Paulo e em alguns países acham-se listados na Tabela 7.

Cobre ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Estado de São Paulo		EUA		Alemanha		Canadá	
	Resid.	Ind.	Resid.	Ind.	Resid.	Ind.	Resid.	Ind.
	500	700	-	-	-	-	100	500

Tabela 7– Comparação de valores orientadores para solos do Estado de São Paulo com valores internacionais (adaptado de CETESB, 2003)

O efeito cumulativo de cobre no organismo pode causar disfunção genética, conhecida como Doença de Wilson, que ataca o fígado e o cérebro, provocando hepatite e problemas neurológicos e psiquiátricos - tremores e descoordenação motora, dificuldade para andar, falar e engolir, infertilidade e abortos (Underwood, 1972).

Algumas evidências de teratogenia e carcinogenicidade são associadas a elevados níveis de cobre no organismo, contudo não são conclusivas.

## Níquel

É o 24º elemento em abundância na crosta terrestre, com cerca de  $75 \text{ mg.kg}^{-1}$  de rocha. Pode ser encontrado em silicatos, sulfetos ou em minerais contendo arsênio. É explorado comercialmente a partir dos minerais pentlandita  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  e garnierita  $(\text{Ni, Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ .

Em função de sua resistência à corrosão, sua principal aplicação corresponde à fabricação de ligas com ferro e cobre, baterias, pigmentos e galvanoplastia.

O níquel pode ocorrer nos estados de oxidação +1, +2, +3 e +4, contudo a forma mais comum é o Ni (II).

Os principais compostos de níquel bem como suas principais características são apresentados na Tabela 8.

Composto	Características
Óxido de Níquel (NiO)	Óxido de níquel preto: reativo formando sais de níquel na presença de ácidos, utilizado como catalizador em processos industriais. Óxido de níquel verde: inerte e refratário, utilizado em processos metalúrgicos.
Sulfato de Níquel (NiSO <sub>4</sub> )	Solúvel em água, utilizado em galvanoplastia.
Carbonato de Níquel (NiCO <sub>3</sub> )	Pouco solúvel em água, utilizado principalmente como corante em vidros.
Níquel Carbonila (Ni(CO) <sub>4</sub> )	Líquido incolor, volátil, formado pelo contato de monóxido de carbono com níquel metálico. Possui densidade quatro vezes maior do que o ar e é instável no ambiente.

Tabela 8 – Principais compostos de níquel (EPA, 1986)

No solo, o níquel encontra-se sob diversas formas, seja adsorvido, fixado em argilominerais, em sítios de troca iônica ou associados à matéria orgânica.

Em solução, com pH variando entre 5 e 9, o  $\text{Ni}^{2+}$  é a forma dominante, contudo também podem se formar complexos de níquel com ligantes orgânicos e inorgânicos, dentre eles  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3^+$ , ácidos húmicos e fúlvicos.

Carbonato ou hidróxido de níquel, são as formas mais comuns que se precipitam em condições de pH maior que 9 (Figura 2).

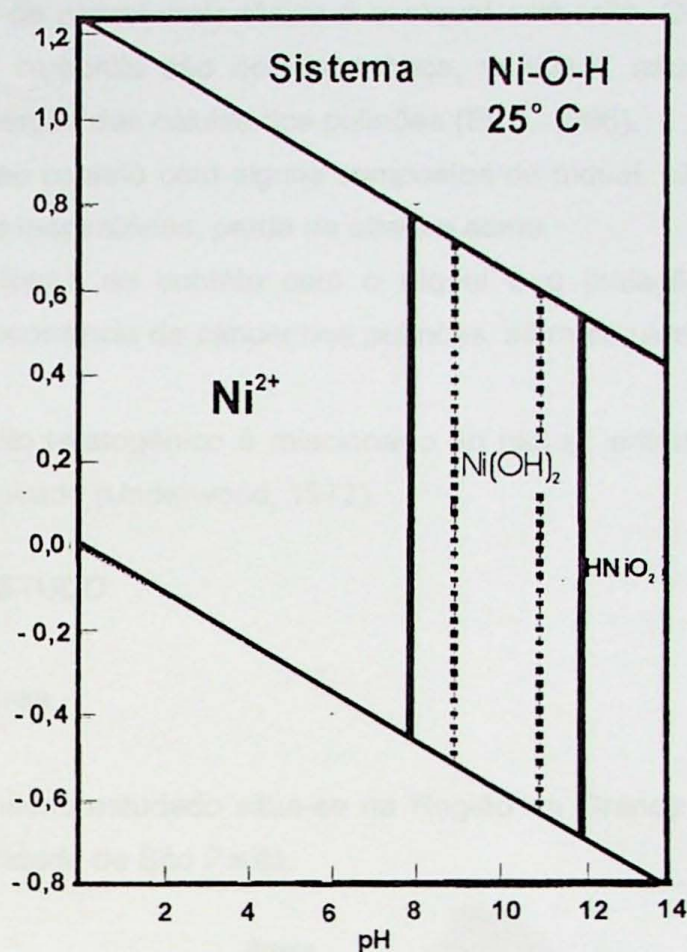


Figura 2 - Diagrama de estabilidade do Ni em relação às condições de pH e Eh (Brookins, 1988)

A concentração média do níquel nos solos varia de acordo com a composição da rocha que o originou. Sua concentração natural no solo varia de 5 a 500  $mg.dm^{-3}$ , entretanto, em solos derivados de serpentinitos, a concentração pode chegar a 6000  $mg.dm^{-3}$  (EPA, 1986).

As principais fontes antropogênicas de níquel no solo se dá por emissão de refinarias e fundições, disposição de lodo de esgoto e combustão de carvão e combustíveis fósseis.

Os valores orientadores adotados variam de acordo com o país conforme pode ser visto na (Tabela 9).

Níquel ( $mg.kg^{-1}$ )	Estado de São Paulo		EUA		Alemanha		Canadá	
	Resid.	Ind.	Resid.	Ind.	Resid.	Ind.	Resid.	Ind.
	200	300	1 600	41 000	140	900	100	500

Tabela 9 - Comparação de valores orientadores para solos do Estado de São Paulo com valores internacionais (adaptado de CETESB, 2003)

O composto de níquel mais tóxico é o níquel carbonila. Os efeitos agudos à exposição à níquel carbonila são dor de cabeça, vertigem, náusea, dor no peito, hemorragia e degeneração das células dos pulmões (EPA, 1986).

Associadas ao contato com alguns compostos de níquel, são comuns alergias na pele, olhos e vias respiratórias, perda de olfato e asma.

A principal forma de contato com o níquel é a inalação, o que acarreta elevados riscos de ocorrência de câncer nos pulmões, além de ulceração e perfuração nasal.

Possível efeito teratogênico é relacionado ao níquel, entretanto não foi ainda devidamente comprovado (Underwood, 1972).

## 5. ÁREA DE ESTUDO

### Localização da Área

O aterro sanitário estudado situa-se na Região da Grande São Paulo e dista cerca de 30 km da cidade de São Paulo.



Figura 3 – Mapa da Grande São Paulo com a localização de seus Municípios (EMPLASA, 2003)

A área estudada possui cerca de 80 000 m<sup>2</sup>, sendo apenas 40 000 m<sup>2</sup> utilizado como aterro. Não possui impermeabilização de base e os resíduos dispostos encontram-se em camadas com espessuras que variam de 4 a 11 metros, cobertas com aproximadamente 20 centímetros de solo.

## Geologia

A área insere-se no Complexo Amparo, atribuído ao Proterozóico Inferior (IPT, 1981), composto principalmente por biotita gnaisses com hornblenda e granada, associados a migmatitos, com intercalações de quartzitos, xistos, anfibolitos e metabásicas. Granulitos e rochas calciossilicáticas tem ocorrência localizada e estão associadas a migmatitos, gnaisses, xistos e quartzitos (Figura 4).

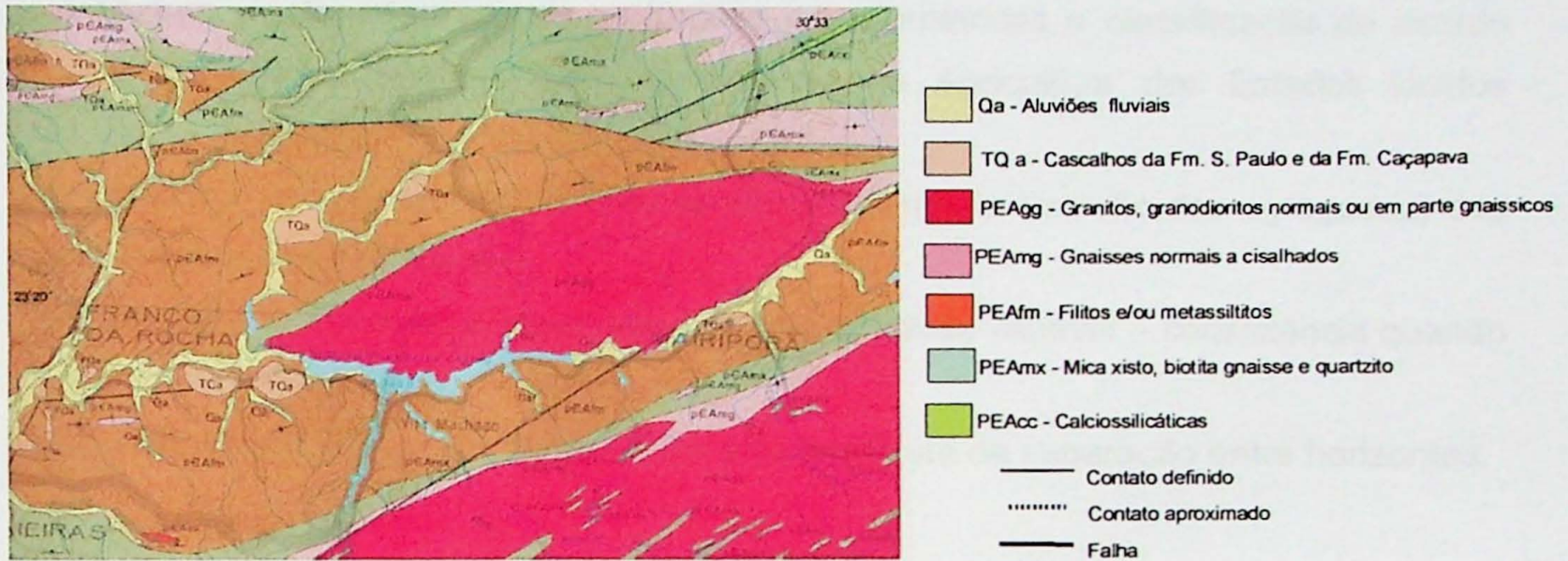


Figura 4 – Mapa Geológico da área do Aterro Sanitário (Emplasa, 1980)

## Características Climáticas

O clima da região, segundo a Classificação de Koeppen, aproxima-se do tipo  $C_{wb}$ , com período chuvoso no verão e seco no inverno. No mês mais quente do ano a temperatura não ultrapassa os  $22^{\circ} C$  e no mais frio, a máxima chega a  $18^{\circ} C$  (DAEE, 1975).

## 6. METODOLOGIA

### Trabalho de Campo

O trabalho de campo envolveu descrição de perfil e coletas de amostras de solo utilizado como cobertura dos resíduos no Aterro Sanitário.

Para a coleta e descrição das amostras de solo não contaminado, escolheu-se um local representativo do material utilizado pela empresa para cobrir os resíduos.

Num talude, com cerca de 2 metros de altura, obteve-se uma sequência com seis horizontes, descritos segundo o Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (Tabela 10), elaborado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (LEMOS, 2002). De cada horizonte foram coletadas amostras (cerca de 3 kg) e acondicionadas em sacos plásticos e etiquetadas.

A descrição morfológica do perfil (Figura 5) levou em conta as seguintes características de cada horizonte:

- Cor - determinada com solo úmido sendo comparado com a escala de Munsell;
- Textura - estimada segundo as frações granulométricas e classificação de acordo com as classes texturais do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (LEMOS, 2002);
- Estrutura - forma, tamanho e grau de desenvolvimento (coesão dos agregados) das unidades estruturais do solo;
- Consistência - coesão e adesão do solo com umidade variável – consistência quando seco, úmido e molhado;
- Transição entre os horizontes - nitidez e/ou contraste de separação entre horizontes.

Horizonte	Profundidade (cm)	Características	Descrição Morfológica
A	0 a 15	Solo marrom, silto-argiloso a arenoso fino.	<u>Cor:</u> (7,5YR 3/2, úmido) <u>Textura:</u> Franco argilo-arenoso. <u>Estrutura:</u> Moderada, pequena a média. Blocos subangulares e granular. <u>Consistência:</u> Ligeiramente duro; friável, plástico e ligeiramente pegajoso. Transição clara e plana.
BA	15 a 30	Solo vermelho-amarelado, argilo-siltoso.	<u>Cor:</u> (5YR 3/4, úmido) <u>Textura:</u> Argilo-arenoso. <u>Estrutura:</u> Moderada, pequena a média, blocos subangulares e granular. <u>Consistência:</u> Duro, friável; plástico e pegajoso. Transição gradual e plana.
Bt1	30 a 70	Solo vermelho-amarelado, argilo-siltoso.	<u>Cor:</u> (5YR 5/8, úmido) <u>Textura:</u> Argila. <u>Estrutura:</u> Fraca a moderada, pequena à média, blocos subangulares. <u>Consistência:</u> Duro, friável; plástico e pegajoso. Transição difusa e plana.
Bt2	70 a 130	Solo vermelho-amarelado, argilo-siltoso.	<u>Cor:</u> (5YR 5/6, úmido) <u>Textura:</u> Argiloso <u>Estrutura:</u> Fraco a moderado, pequena à média, blocos subangulares. <u>Consistência:</u> Duro; friável; plástico e pegajoso. Transição clara e ondulada.
B/C	130 a 160	Solo róseo, argilo-siltoso com fragmentos centimétricos de rocha alterada.	<u>Cor:</u> (2,5 YR 4/6, úmido) <u>Textura:</u> Franco argiloso <u>Estrutura:</u> Fraco a moderado, pequena à média, blocos subangulares. <u>Consistência:</u> Ligeiramente duro a duro, friável, plástico e pegajoso. Transição clara e ondulada.
Cr	160 a 200	Rocha alterada de granulação fina, finamente foliada e cor avermelhada. Biotita alterada (40%), feldspato alterado (40%), quartzo (20%).	Rocha alterada de granulação fina, finamente foliada e cor avermelhada. Biotita alterada (40%), feldspato alterado (40%), quartzo (20%).

Tabela 10- Descrição dos horizontes que compõe o perfil de solo utilizado no Aterro Sanitário.

Além de solo não contaminado, foram coletadas amostras de chorume e solo impactado em contato com os resíduos.

Para determinação dos teores de metais pesados no solo impactado, coletaram-se 500 mL do percolado próximo à superfície do Aterro (Figura 6). As amostras coletadas foram conservadas sob refrigeração à temperatura de 4° C.

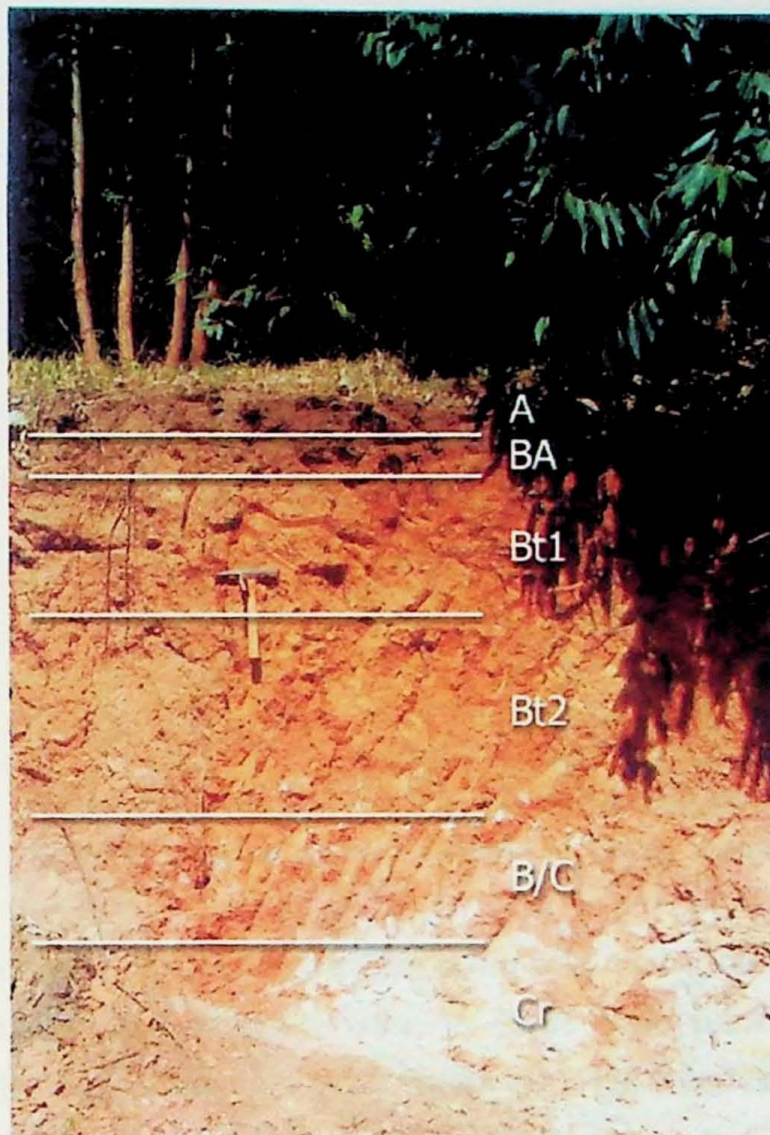


Figura 5- Perfil de solo do Aterro Sanitário.



**Figura 6 - Local de coleta do chorume no Aterro Sanitário**

A coleta do solo impactado foi realizada em três níveis; na porção superior, o solo em contato com o lixo e aquele utilizado como base para a disposição dos resíduos (Figura 7). As amostras coletadas (cerca de 2 kg) foram acondicionadas em sacos plásticos e etiquetadas.



Figura 7 - Local da coleta das amostras de solo contaminado.

## Trabalhos Laboratoriais

### Preparação das Amostras

As amostras de solo foram colocadas em tabuleiro de madeira para secagem a temperatura ambiente por mais de 48 horas em local livre de poeira, insetos e correntes de ar (Norma ABNT 1007, 1987).

Após a secagem, as amostras foram destorroadas e peneiradas, separando-se as frações menores que 2mm, 0,5mm e 0,062mm. As três frações foram pesadas e armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados.

A seguir, as amostras foram destinadas à análise mineralógica, granulométrica (fração menor que 2 mm) e química.

### Caracterização do Solo

#### Análise Granulométrica

Foram realizadas análises granulométricas para cada horizonte do perfil de solo e também para uma amostra composta (CP), obtida através de misturas proporcionais de cada horizonte (Tabela 11). Na Tabela 12 tem-se os resultados normalizados das análises granulométricas, que foram efetuadas no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc – USP (Método da Pipeta de Robson).

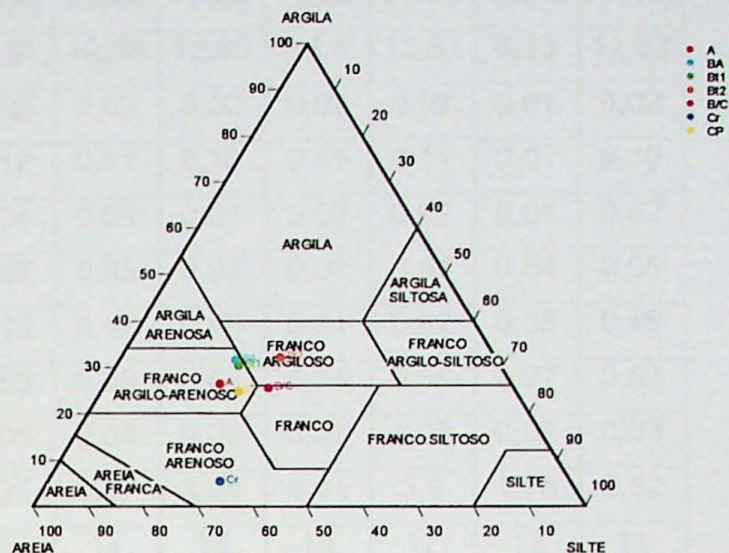
Amostra	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa
A	25,19	8,26	11,47	33,97	16,09
BA	31,11	7,85	13,13	36,73	9,69
Bt1	30,39	8,67	13,81	38,04	9,40
Bt2	35,29	18,56	13,55	35,26	7,93
B/C	26,11	16,21	14,58	37,11	8,16
Cr	5,30	11,73	19,64	54,66	8,52
CP	24,99	10,30	14,77	41,72	8,87

**Tabela 11 - Análise granulométrica (%) das amostras de solo coletadas no Aterro Sanitário.**

Amostra	Argila	Silte Fino	Silte Grosso	Areia Fina	Areia Grossa
A	26,52	8,70	12,08	35,77	16,94
BA	31,58	7,97	13,33	37,29	9,84
Bt1	30,30	8,64	13,77	37,92	9,37
Bt2	31,91	16,78	12,25	31,88	7,17
B/C	25,56	15,87	14,27	36,32	7,99
Cr	5,31	11,75	19,67	54,74	8,53
CP	24,83	10,23	14,67	41,45	8,81

**Tabela 12- Análise granulométrica (%) normalizada das amostras de solo coletadas no Aterro Sanitário.**

As amostras de solo foram classificadas texturalmente como franco-argilo-arenosa (A, BA, Bt1 e CP), franco (B/C), franco-argilosa (Bt2) e franco-arenosa (Cr) de acordo com a Classificação de Solos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (Figura 8).



**Figura 8– Diagrama de Classificação de Solo do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (Embrapa, 1979)**

## pH

O procedimento de determinação do pH dos solos foi executado no Laboratório de Hidrogeoquímica (III) – CEPAS/USP, usando o método da Embrapa (Embrapa, 1979) modificado por Hypolito (2003). Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Amostra	pH CaCl <sub>2</sub>	pH KCl	$\Delta\text{pH} = \text{pH CaCl}_2 - \text{pH KCl}$
A	3,70	3,56	+ 0,14
BA	3,89	3,85	+ 0,04
Bt1	4,07	3,98	+ 0,09
Bt2	4,76	4,73	+ 0,03
B/C	4,33	4,16	+ 0,17
Cr	4,29	4,28	+ 0,01
CP	4,23	4,08	+ 0,15

**Tabela 13- Valores de pH dos solos utilizados no Aterro Sanitário.**

## Análises Químicas

Na Tabela 14 são apresentados os resultados analíticos dos solos não impactados, determinados por Fluorescência de raios X.

%	A	BA	Bt1	Bt2	B/C	Cr	CP
SiO <sub>2</sub>	75,48	75,29	75,89	73,82	75,83	88,73	77,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,57	12,28	12,88	14,4	13,62	6,13	11,63
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
MgO	0,12	0,11	0,10	0,11	0,11	0,07	0,10
CaO	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,05	0,05	0,07	0,04	0,04	0,05
K <sub>2</sub> O	0,45	0,47	0,46	0,51	0,62	0,35	0,46
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,59	0,61	0,65	0,55	0,27	0,52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,34	3,87	3,94	4,41	3,9	1,78	3,52
Cu	16	14	15	14	12	12	11
Ni	18	22	23	23	24	28	22

Tabela 14 – Resultados da Fluorescência de raios X realizada no solo utilizado no Aterro Sanitário

### Difração de Raios X

As amostras foram preparadas segundo técnica utilizada pelo Laboratório de Difração de Raios X – IGc/USP, que consiste na dispersão da fração argila das amostras (A, BA, BT1, BT2, BC, Cr) em água destilada formando solução concentrada. A solução foi espalhada sobre lâmina de vidro com ajuda de bastão de vidro, obtendo-se uma película, que foi, a seguir, seca ao ar.

Os difratogramas destacam a presença dos picos, 7 Å, 14 Å e 26 Å. Visando confirmar a presença de caulinita, que correspondente ao pico de 7 Å e determinar os argilominerais correspondentes aos picos de 14 Å e 26 Å, as lâminas foram saturadas com etilenoglicol por 8 h, afim de expandir a distância interplanar basal. A difração de raios X demonstrou que os picos de 7 Å e 14 Å se mantiveram e o pico de 26 Å desapareceu, dando lugar a um novo pico de 10 Å.

Para distinguir a caulinita da clorita, efetuou-se aquecimento das lâminas a 550°C, extraindo toda a água presente na estrutura do mineral e novamente realizou-se a difração. Os dados confirmam a presença de caulinita e vermiculita e sugerem a presença de argilomineral interestratificado.

## CTC

A capacidade de troca catiônica ds amostras foi determinada no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas – ESALQ/USP; os resultados encontram-se na Tabela 15.

Amostra	Matéria Orgânica	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	Total
	g.dm <sup>-3</sup>	mmolc.kg <sup>-1</sup>					
A	54	1,4	6,0	1,0	24,0	95,0	103,4
BA	36	1,1	2,0	1,0	18,0	55,0	59,1
Bt1	10	1,4	2,0	1,0	6,0	12,0	16,4
Bt2	23	1,2	1,0	1,0	12,0	38,0	41,2
B/C	20	2,5	1,0	1,0	2,0	12,0	16,5
Cr	10	0,9	1,0	1,0	4,0	6,0	8,9
CP	26	1,4	1,0	1,0	8,0	29,0	32,4

**Tabela 15 – Resultados da capacidade de troca catiônica dos solos utilizados no Aterro Sanitário.**

O resultado pode ser correlacionado com a composição mineralógica do solo utilizado no Aterro Sanitário estudado.

De acordo com os resultados da difração de raios X, o principal argilomineral identificado foi caulinita, com valores baixos de CTC (3 – 15 milimolc/100g de solo). Também foi confirmada a presença de vermiculita, que apresenta valores de CTC mais elevados (100 – 150 milimolc/100g de solo).

## Análise de Amostras de Chorume

A eliminação da matéria orgânica do chorume foi efetuada utilizando método desenvolvido no Laboratório de Hidrogeoquímica III.

Depois de preparada, a amostra foi enviada ao Laboratório de Hidrogeoquímica II (CEPAS/IGc-USP) para análise química da solução por Espectrofotometria de Absorção Atômica CG AA7000 BC. Os resultados encontram-se na Tabela 16.

Cátion	Limite de Detecção (mg.L <sup>-1</sup> )	Amostra CNM (mg.L <sup>-1</sup> )
Co <sup>2+</sup>	0,05	0,42
Fe (t)	0,05	19,54
Mn <sup>2+</sup>	0,02	1,22
Al <sup>3+</sup>	0,55	5,1
Ba <sup>2+</sup>	0,18	0,38
Sr <sup>2+</sup>	0,05	0,86
Ni <sup>2+</sup>	0,04	0,78
Pb <sup>2+</sup>	0,05	0,72
Cu <sup>2+</sup>	0,025	0,18
Zn <sup>2+</sup>	0,008	0,74
Cd <sup>2+</sup>	0,009	0,06
Cr (t)	0,02	0,32

Tabela 16 - Análise química do chorume.

### Análise de Amostras de Solo Impactado

Foram coletadas amostras de solo contaminado pelo contato com chorume, em talude composto por resíduos/solos. Depois de secas ao ar e peneiradas separando-se a fração menor que 2 mm, procedeu-se à realização da extração com HNO<sub>3</sub> (Marques, J, 2003). Do solo peneirado e seco em estufa a 40° C durante três dias, foi separado 1,0000g de amostra e acondicionada em béquer de 50 mL. Acrescentou-se 50 mL de HNO<sub>3</sub> (8N), mantendo-se em contato por duas horas, com agitação a cada 30 minutos. Posteriormente as amostras foram filtradas (p.f.m.), acondicionadas em balão volumétrico e avolumadas a 100mL e destinadas às análises químicas (Tabela 17).

Cátion	L. D. (mg.L <sup>-1</sup> )	Branco (mg.L <sup>-1</sup> )	Acima do Lixo (mg.L <sup>-1</sup> )	Meio do Lixo (mg.L <sup>-1</sup> )	Abaixo do Lixo (mg.L <sup>-1</sup> )
Co <sup>2+</sup>	0,05	0,10	0,26	0,20	0,20
Fe(t)	0,05	12,44	28,72	85,38	32,66
Mn <sup>2+</sup>	0,02	0,08	0,16	1,20	0,64
Al <sup>3+</sup>	0,55	29,86	30,48	24,36	16,10
Ba <sup>2+</sup>	0,18	0,08	0,20	0,10	0,16
Sr <sup>2+</sup>	0,05	n.d.	1,76	0,10	0,026
Ni <sup>2+</sup>	0,04	0,18	0,24	0,26	0,10
Pb <sup>2+</sup>	0,05	0,30	0,50	0,44	0,36
Cu <sup>2+</sup>	0,025	0,04	0,32	0,12	0,04
Zn <sup>2+</sup>	0,01	0,08	0,36	0,70	0,22
Cd <sup>2+</sup>	0,01	0,04	0,02	0,06	0,02
Cr (t)	0,02	0,04	0,08	0,16	0,04

Tabela 17 - Resultado analítico das amostras de solo contaminado.

n.d. não detectado

### Adsorção de Cu e Ni

Como se sabe, pouco ou nenhum interesse tem-se dado às características do solo utilizado em aterros, a preocupação maior refere-se quase sempre ao tipo de solo que compõe o substrato do aterro.

A maior ou menor eficiência do solo utilizado como cobertura, depende de sua capacidade em isolar a célula de lixo e adsorver íons contaminantes.

O comportamento de íons Cu e Ni foi estudado em amostras representativas de solo não impactado utilizado em um Aterro Sanitário da Região Metropolitana de São Paulo.

Amostras separadas em diferentes frações granulométricas, foram submetidas a soluções com concentrações conhecidas dos íons metálicos Cu e Ni e avaliada sua capacidade de retenção.

### Preparação das amostras

Foram selecionadas três frações granulométricas de cada um dos seis horizontes e catalogadas como F1 (fração entre 2,00mm e 0,5 mm – areia grossa e areia média), F2 (fração entre 0,5mm e 0,062mm – areia fina e silte grosso) e F3 (fração < 0,062mm – silte fino e argila).

Optou-se agrupar a fração argila à fração silte fino devido às dificuldades de separação da argila, que poderia ser realizada utilizando procedimentos com água, o que não era desejado para este trabalho.

Cada fração granulométrica do solo foi misturada e passaram a constituir amostras compostas C1(fração entre 2,00mm e 0,5 mm), C2 (fração entre 0,5mm e 0,062mm) e C3 (fração < 0,062mm).

## Experimentos

Inicialmente o ensaio consistiu em dopar as amostras C1, C2 e C3 com concentrações conhecidas de Cu e Ni.

A escolha das concentrações baseou-se nos teores de Cu e Ni das amostras de solo do Aterro já impactadas. Tomando por base os resultados analíticos deste solo, escolheram-se três teores para os testes. A concentração mínima é semelhante ao menor teor de Cu e Ni no solo impactado e os teores médios e máximos são 10 e 100 vezes maiores que o teor mínimo.

Em béqueres de 50 mL, foram inseridos 1,0000g de amostra de solo e adicionados 25 mL de solução contendo  $0,1 \text{ mg.dm}^3$  de Cu e Ni  $0,1 \text{ mg.dm}^3$  separadamente. Durante duas horas as misturas foram mantidas em repouso à temperatura ambiente, sendo agitadas a cada meia hora.

Em seguida, as soluções foram filtradas em papel de filtração média e lavadas cinco vezes com água deionizada. O material foi avolumado a 25 mL e encaminhado a leitura da concentração de Cu e Ni por espectrofotometria de chama com equipamento de absorção atômica.

O mesmo procedimento foi repetido para as soluções com concentração de  $1,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  e  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Solução Cu e Ni (ppm)	Amostra	Resultado (mg.dm <sup>-3</sup> )	Quantidade Adsorvida (mg.dm <sup>-3</sup> )	Resultado (mg dm <sup>-3</sup> )	Quantidade Adsorvida (mg.dm <sup>-3</sup> )
		Cu		Ni	
0,1	C1	0,01	0,09	n.d.	0,1
	C2	0,01	0,09	n.d.	0,1
	C3	0,01	0,09	n.d.	0,1
1,0	C1	0,01	0,99	0,04	0,96
	C2	0,02	0,98	0,02	0,98
	C3	0,01	0,99	0,02	0,98
10,0	C1	0,04	9,96	4,51	5,49
	C2	2,24	7,76	4,9	5,1
	C3	1,36	8,64	3,91	6,09

**Tabela 18 - Resultado dos testes de adsorção realizados para cada fração**

Os resultados obtidos com os testes de adsorção, mostram que para soluções com teores menores (0,1 e 1,0 mg.dm<sup>-3</sup>) a adsorção é mais efetiva, obtendo-se valores próximos a 100%, tanto para o Cu quanto para o Ni.

Já nas soluções com 10 mg.dm<sup>-3</sup>, a adsorção apresentou comportamento variado, para cada fração testada. Desta forma, serão considerados apenas os resultados correspondentes à interação do solo com as soluções de 10 mg.dm<sup>-3</sup>.

Para o Cu, a amostra C1 (fração entre 2,0mm e 0,5 mm), obteve melhor resultado, adsorvendo cerca de 99%, enquanto que com C2 (fração 0,5 mm a 0,062 mm), a adsorção foi de 77% de Cu.

Os resultados do Ni mostram que a amostra C3 (fração < 0,062mm), reteve a maior quantidade do íon metálico, cerca de 60%, e a menor taxa de adsorção deu-se na amostra C2 (fração entre 0,5 mm e 0,062 mm).

Tomando por base os resultados obtidos na primeira etapa dos testes de adsorção, realizaram-se ensaios com misturas entre as frações que apresentaram melhor desempenho e aquelas com menores taxas de retenção, de forma a estabelecer uma mistura ideal, capaz de reter maiores quantidades de Cu e Ni do que o solo original.

Para as misturas foram efetuadas três proporções:

- Mistura 1 (relação 1:1) - 50% da fração com maior taxa de retenção e 50% da fração com menor capacidade de retenção;
- Mistura 2 (relação 2:1) - 33% da fração com maior taxa de retenção e 66% da fração com menor capacidade de retenção;
- Mistura 3 (relação 3:1) - 25% da fração com maior taxa de retenção e 75% da fração com menor capacidade de retenção.

Depois da mistura das frações, seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na etapa inicial dos testes de adsorção, utilizando solução com concentração de 10 mg.dm<sup>3</sup> de Cu e Ni. Os resultados são apresentados na Tabela 19.

Amostra	Proporção das Frações (g)	Solução	Resultado (mg.dm <sup>3</sup> )	Quantidade Adsorvida (mg.dm <sup>3</sup> )
1	0,5007g C1 0,5002g C2	Cu 10 mg.dm <sup>-3</sup>	2,62	7,38
2	0,3308g C1 0,6606g C2	Cu 10 mg.dm <sup>-3</sup>	2,46	7,54
3	0,2503g C1 0,7504g C2	Cu 10 mg.dm <sup>-3</sup>	2,01	7,99
4	0,5008g C3 0,5003g C2	Ni 10 mg.dm <sup>-3</sup>	3,49	6,51
5	0,3309g C3 0,6602g C2	Ni 10 mg.dm <sup>-3</sup>	3,81	6,19
6	0,2505g C3 0,7507g C2	Ni 10 mg.dm <sup>-3</sup>	3,94	6,06

**Tabela 19- Resultado dos testes de adsorção para Cu e Ni com variação das frações granulométricas.**

Os resultados indicam que os solos classificados como franco-argilo-siltosos possuem maior capacidade de reter o Cu enquanto aqueles classificados como argilo-siltosos apresentam maior capacidade de retenção do Ni.

## 8. DISCUSSÃO

Os solos utilizados na cobertura diária dos resíduos recebem pouca atenção, quanto suas características mineralógicas, químicas e texturas, que tem papel fundamental no isolamento do lixo e na atenuação dos metais presentes no percolado.

O material utilizado no Aterro Sanitário, selecionado para os experimentos deste trabalho, foi coletado em perfil de solo não impactado e caracterizado textural, química e mineralogicamente.

Análise granulométrica indica tratar-se de solo franco-argilo-arenoso, contendo 25% de argila, 25% de silte e 50% de areia, enquadrado-se na classe dos argissolos.

Determinações de CTC indicam que o solo apresenta elevada capacidade de troca catiônica, associada principalmente a vermiculita e a caulinita, predominantes na fração argila.

A CTC dos solos é determinada por diversos fatores, dentre eles o pH. Neste caso, os valores de  $\Delta\text{pH}$  do solo foram positivos, indicando predomínio de cargas negativas na superfície das partículas, propícias aos fenômenos de adsorção de cátions.

Íons de metais pesados são encontrados com baixos teores no chorume, indicando processo de atenuação relacionado à retenção destes íons no solo utilizado como cobertura.

O resíduo descartado no Aterro Sanitário é composto por diferentes materiais, como papelão, plásticos, restos de alimentos, embalagens etc entretanto, são dispostos também resíduos perigosos que apresentam componentes nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, como pilhas, baterias, lâmpadas, tintas etc.

A solução gerada pela decomposição dos resíduos, associada à água que infiltra nas porções do Aterro que contém detritos, carrega íons que estão adsorvidos aos constituintes do solo ou que se encontram em solução em seus interstícios, formando o percolado.

Esta solução de composição variada, movimenta-se pelo Aterro, interagindo com o chorume gerado pela degradação dos resíduos. Analisando os constituintes presentes no percolado, nota-se redução dos contaminantes através de precipitação, adsorção, complexação, troca iônica etc, que são controlados pelas características texturais, mineralógicas e físico-químicas do solo e pelo caráter químico da fase de decomposição dos resíduos.

Na primeira fase de decomposição dos resíduos, microorganismos utilizam o oxigênio para consumir a matéria orgânica presente no lixo, gerando principalmente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Com a diminuição da quantidade de oxigênio, inicia-se a fase anaeróbia, com transformação da matéria orgânica em compostos orgânicos solúveis e ácidos que se misturam com o líquido que percola o interior da célula, com diminuição do pH e aumentando a solubilização de substâncias orgânicas e inorgânicas. Nesta fase, metais pesados podem estar associados à matéria orgânica, na forma de íons complexos, adsorvidos em minerais constituintes do solo ou migrando em solução.

Na última fase, o pH do meio eleva-se e os compostos orgânicos são consumidos por microorganismos anaeróbios, originando gás carbônico e metano.

O comportamento dos íons Cu e Ni foi estudado em experimento utilizando solo não impactado do Aterro Sanitário. As amostras coletadas foram separadas em frações granulométricas distintas e misturadas à soluções com concentrações conhecidas de Cu e Ni.

Os resultados experimentais indicaram que o solo utilizado no Aterro Sanitário possui boa capacidade de adsorção dos íons Cu e Ni. Para concentrações baixas (0,1

mg.dm<sup>-3</sup> e 1,0 mg.dm<sup>-3</sup>) o solo adsorve totalmente os íons presentes em solução. Já para concentrações elevadas, o comportamento da adsorção é variado, dependendo da fração presente.

Solos com textura franco-argilo-siltos, compostos por 25% de areia e 75% de silte, apresentam maior capacidade de adsorção de Cu.

Quanto ao Ni, solos com textura argilo-siltosa (50% silte e 50% de argila) possuem maior capacidade de retenção deste metal.

## 9. CONCLUSÃO

O solo utilizado como cobertura de resíduos no Aterro Sanitário, insere-se na classe dos argissolos, constituído essencialmente por caulinita e vermiculita que conferem razoável capacidade de retenção de metais pesados. Este material retém contaminantes presentes no chorume, dentre eles Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>.

Comprovou-se que esta característica de retenção catiônica pode ser potencializada, utilizando-se solos com características semelhantes àsquelas determinadas experimentalmente, - solos franco-argilo-siltosos por possuir maior capacidade de retenção do Cu<sup>2+</sup> e solos argilo-siltosos que retém maiores quantidades de Ni.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. Glasgow, Blackie and Son, Ltd. 2ª ed. 368p.

BRADY, N.C. & BUCKMAN, H.O. 1968. Natureza e Propriedades dos Solos. New York, The Macmillan Company, 2ª ed.

BROOKINS, D. G. 1988. Eh – Ph Diagrams for Geochemistry. New York. Springer-Verlag. 2ª ed. 176 p.

CETESB, 1992. Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo, CETESB, 234p.

CETESB.1997. Aterro Sanitário. São Paulo, CETESB, 40 p.

CETESB, 2003. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo. (obtido no site [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br), em 18 de março de 2003).

DAEE, 1975. Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 1, Grande São Paulo. Resumo. Vol. 1. Secretaria de Obras e Meio ambiente. Governo do Estado de São Paulo.

EMBRAPA, 1979. Manual de Métodos de Análise de Solos. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro. Embrapa.

EMBRAPA, 1999. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, Embrapa Solos.

EMPLASA, 2003. Mapa da Região Metropolitana de São Paulo (obtido no site [www.emplasa.sp.gov.br](http://www.emplasa.sp.gov.br), em 21 de julho de 2003)

EMPLASA, 1980. Carta Geológica da Região Metropolitana de São Paulo. Escala 1:100.000.

EPA, 1986. Health Assessment Document for Nickel and Nickel Compounds. EPA / 600 / 8-83 / 012 FF – Filial Report.

EZAKI, S. 2001. Avaliação da Capacidade de Retenção de Metais Pesados (Pb e Cd) por Solos Utilizados na Cobertura de Resíduos Sólidos do Aterro dos Bandeirantes, Município de São Paulo – SP. Monografia de Trabalho de Formatura, São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.

GRIM, R.E. 1968. Clay Mineralogy. New York. McGraw-Hill. 3ª ed. 596 p.

HYPOLITO, R. 2003. "APOSTILA PARA ACOMPANHAMENTO EM AULA". Hypolito, R. "Geoquímica da Interação solo/rocha/água" (GGE-800) – Curso de Pós-Graduação - Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS - IGc-USP. Texto Didático, 67p., 2003.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2000. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1: 500.000. Texto Explicativo. Vol. 1. PROMOCET/ IPT.

KJELDSEN, P. 2002. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 32(4):297–336 (2002).

LEMOS, R. C. de, 2002. Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo. 3ª ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

MALAVOLTA., E. 1994. Fertilizantes e seu Impacto Ambiental. São Paulo. ProduQuímica, 153 p.

MARQUES, J.; HYPOLITO, R.; PUGAS, M.; NASCIMENTO, S.C.; SANTOS, H.L. 2003. Extração Sequencial e Total no Estudo do Comportamento de Íons Metálicos (Pb, Zn e Cu) em Solo Impactado por Resíduo Sólido Industrial Oriundo da Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 22, Joinville, 2003. Boletim dos Trabalhos Técnicos.

MCBRIDE, M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. New York, Oxford University Press. 2ª ed. 406 p.

MONIZ, A.C. 1972. Elementos de Pedologia. São Paulo, Polígono, EDUSP 459 p

SILVA, C.S. 2001. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 5. NEAMA, CRA, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia do Governo da Bahia.

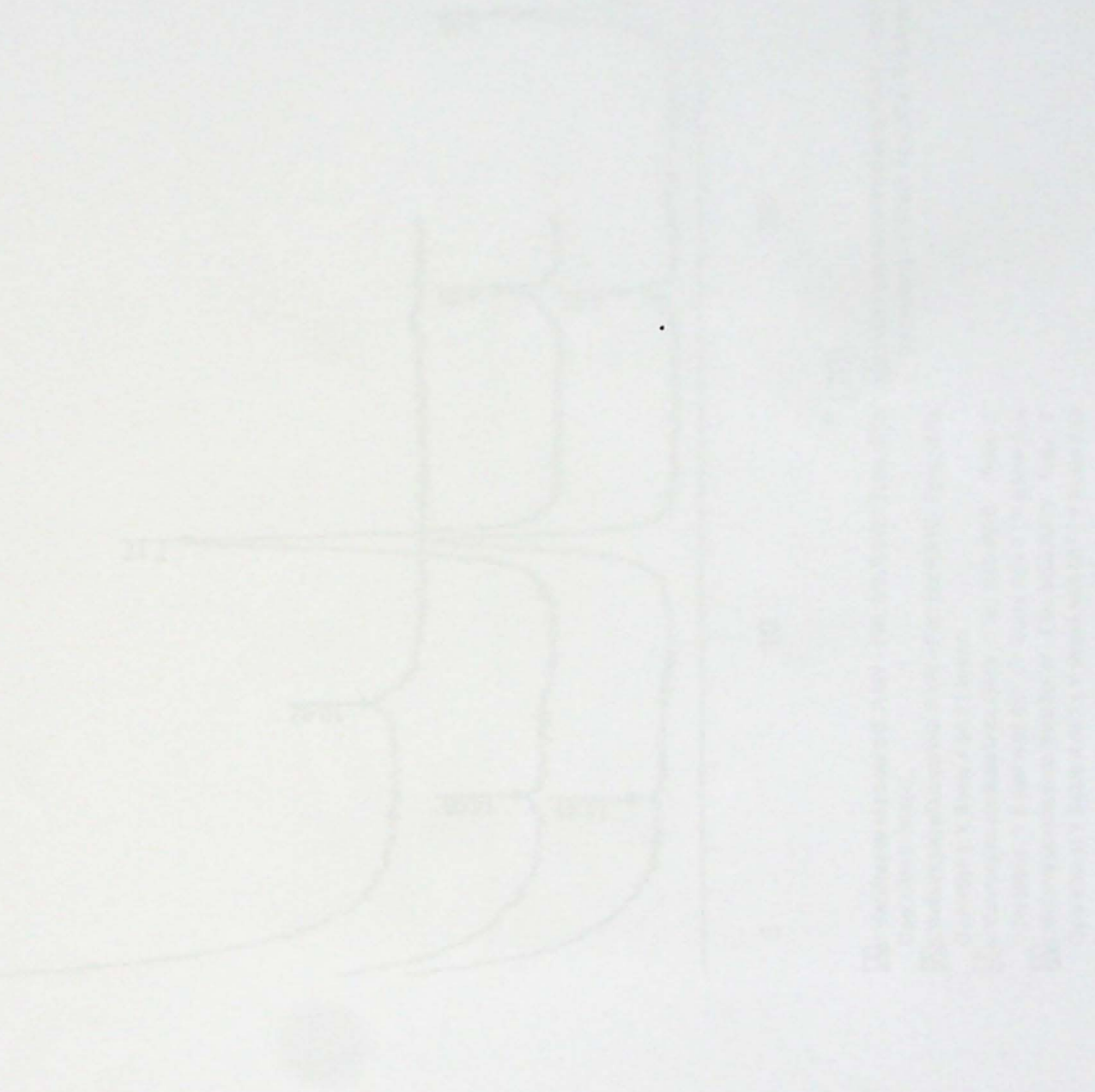
SCHOBENHAUS, C; QUEIROZ, E.T.; COELHO, C.E.S. 1997. Principais Depósitos Minerais do Brasil. v. 2. Brasília, Ministério das Minas e Energia, DNPM/ CPRM.

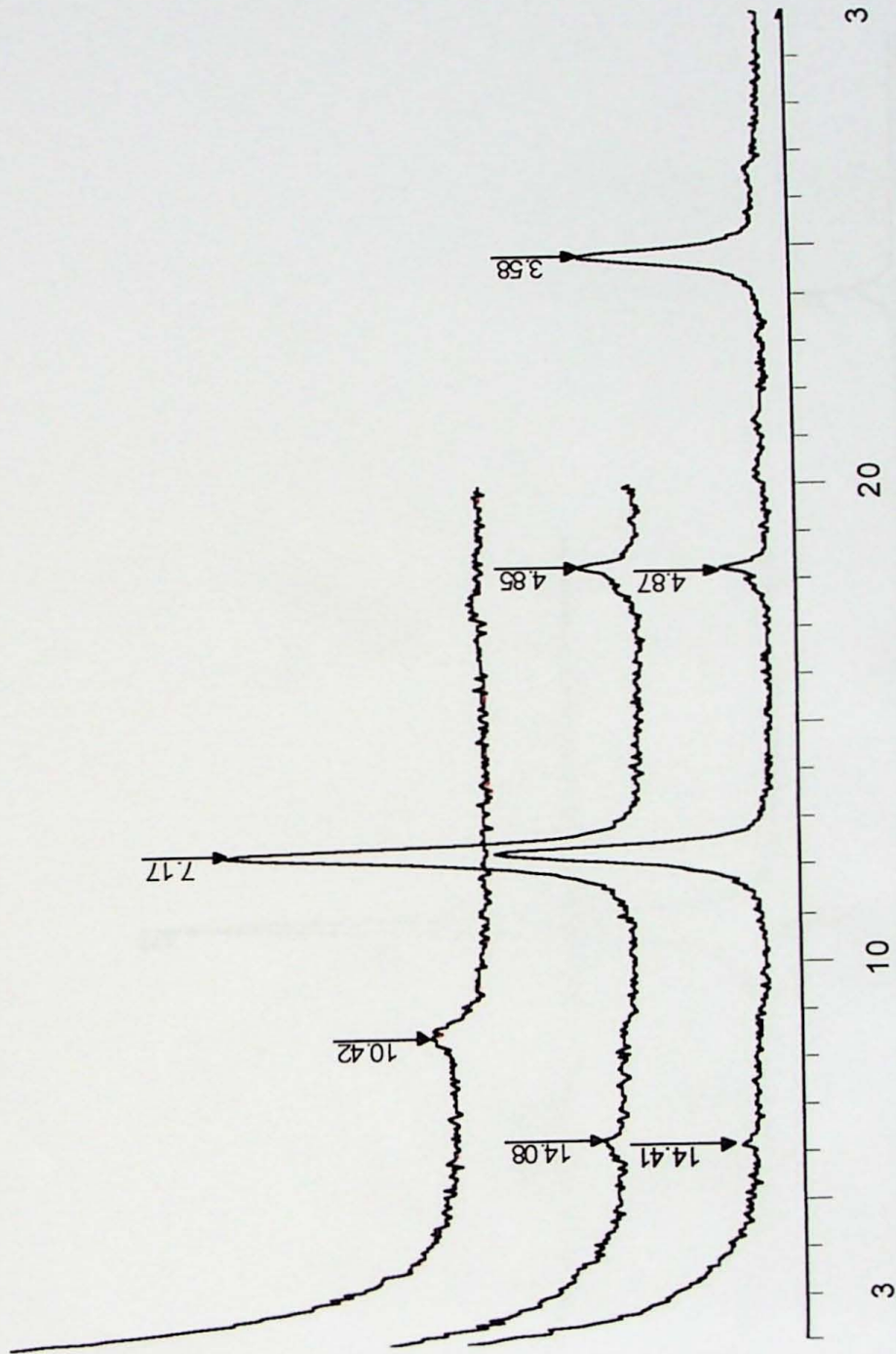
SMA – Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 1999. Projeto BRA/92/017-Gestão e Tecnologias de Tratamento de Resíduos. Modelos de Gestão de Resíduos Sólidos para a Ação Governamental na Região Metropolitana de São Paulo: Aspectos Institucionais, Legais e Financeiros. São Paulo – Secretaria do Meio Ambiente.

UNDERWOOD, E.J. 1971. Trace elements in human and animal nutrition. New York. Academic Press, 3ª ed. 545 p.

## Anexo

### **Difratogramas de raios X**



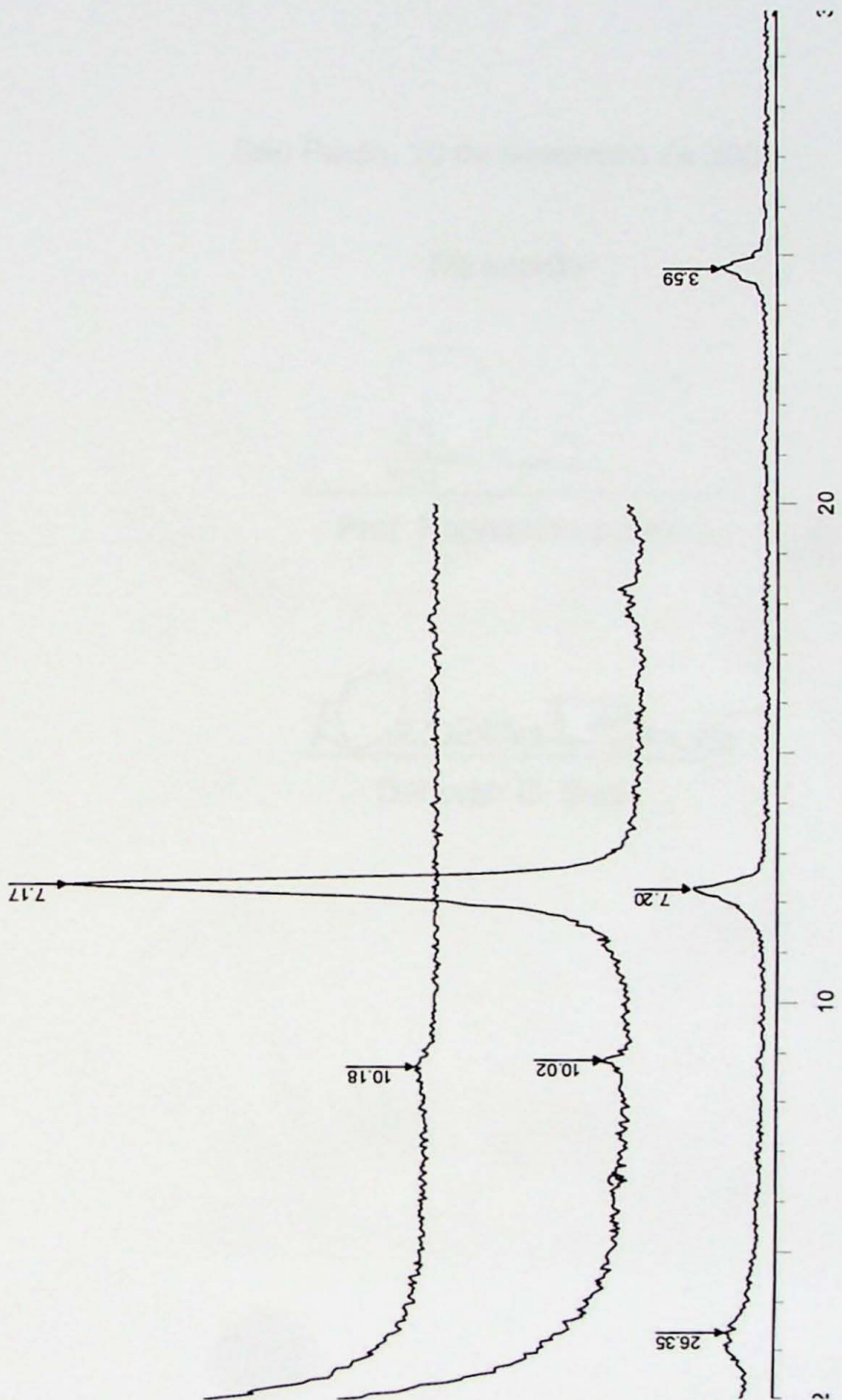


c:\data\ra pha e\lsibele\bt2.RAW - File: bt2.RAW - Type: 2 Th,  c:\data\ra pha e\lsibele\bt1g.RAW - File: bt1g.RAW - Type: 2  
 Operation s: Import      Operations: Y Scale Add 208 | Y Scale Add -167 | Y Scale /

c:\data\ra pha e\lsibele\bt2.RAW - File: bt2.RAW - Type: 2 Th,  
 Operation s: Y Scale Add 1 | Import

c:\data\ra pha e\lsibele\bt2a.RAW - File: bt2a.RAW - Type: 2'  
 Operation s: Y Scale Add 667 | Y Scale Add 1 | Y Scale Add

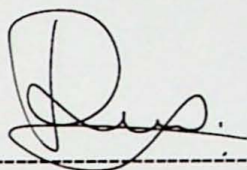
c:\data\ra pha e\lsibele\bt2a.RAW - File: bt2a.RAW - Type: 2'  
 Operation s: Y Scale Add 667 | Y Scale Add



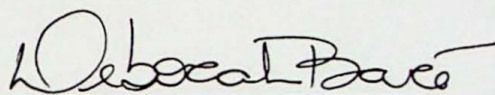
D:\data\raphaelisibels\cr.RAW - File: cr.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 18 s  
 Operations: Import  
 D:\data\raphaelisibels\cra.RAW - File: cra.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 20.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 18  
 Operations: Y Scale Add 833 | Y Scale Add 1000 | Import  
 D:\data\raphaelisibels\crg.RAW - File: crg.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 20.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 18  
 Operations: Y Scale Add 583 | Import

São Paulo, 10 de novembro de 2003

De acordo

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'R. Hypolito', written over a horizontal dashed line.

Prof. Raphael Hypolito

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Deborah G. Baré', written over a horizontal dashed line.

Deborah G. Baré

