

ÍONS DE CHUMBO ASSOCIADOS A ATERROS DOMÉSTICOS

METAL ION OF LEAD IN DOMESTIC LANDFILL

Claudia L. de Moura¹; Raphael Hypolito²; Sibeles Ezaki³; Marisa Santiago Pugas⁴; Janaína M. Fortunato⁵; Silvia Cremonez Nascimento⁶; Daniela Gamito⁷

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido em área que comporta três aterros domésticos onde se constatou que os sistemas água subterrânea, sedimento de fundo e solo encontram-se seriamente comprometidos por íons chumbo, especialmente por fontes oriundas aos aterros. Em alguns pontos amostrados, os resultados analíticos da água subterrânea, chegaram a ser quatro vezes superiores aos permitidos pelos órgãos oficiais. O solo, pelos seus atributos desfavoráveis para retenção do chumbo, é, desta forma, mais um fator de risco a colaborar para o comprometimento ambiental da área. As análises obtidas por Difração de Raios X mostram predominância de caulinita, gibbsita e illita que, associados aos baixos valores de capacidade de troca catiônica também não se mostra apto a adsorver íons metálicos.

PALAVRAS-CHAVE: Aterro sanitário, Resíduo sólido, Metais pesados.

ABSTRACT

This work was provided in an area in which there are three domestic landfills where the groundwater, sediments and soil are seriously damaged due to the ions of lead, most likely because of the landfill. In some points that were sampled, the results from the chemical analysis of the groundwater was four times greater than the criteria established by the governmental parties. The soil, due to its unfavorable capability to hold lead, is other the risk factor to environmental disturbance in the area. The analysis gathered by Diffraction of X ray show the tendency of caulinite, gibbsite and illite, which combined with a low valor of ionized change capability and organic matter, makes the soil not able to absorbed metal ion. On the other hands, to all these factors is added the activities performed in the neighborhood.

¹ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – claudiamoura@igc.usp.br

² Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – rhypo@igc.usp.br

³ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – sibeles@usp.br

⁴ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – mspugas@yahoo.com.br

⁵ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – janafortunato@globo.com

⁶ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – scremo@usp.br

⁷ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – dgamito@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado das sociedades consumistas, opostas ao desenvolvimento sustentável, tem contribuído de modo significativo para aumento da produção de resíduos que, por muitos anos, deixaram de ser descartados em locais apropriados formando ciclos de agressão ao meio ambiente.

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2004), cerca de 8 000 locais de disposição inadequada de resíduos estejam, de uma forma ou outra, contaminando o solo e o lençol freático. No Brasil, em 2004, a geração foi de cerca de 162 230 t dia⁻¹ de resíduos sólidos urbanos, número que vem crescendo a cada ano (ABRELPE *op. cit.*, 2004).

Quando se trata de resíduos, o objetivo maior é sua eliminação ou redução ainda na fonte; caso sua geração não possa ser evitada, são indicados reciclagem, reutilização ou recuperação (Straus & Meneses, 1994; Rhyner *et al.*, 1995).

No Brasil, devido o baixo custo, com exceção dos lixões, os aterros ainda são o destino mais comum de resíduos (Tenório & Espinosa, 2004). O aterro sanitário destinado aos resíduos não perigosos bem como aqueles destinados aos resíduos perigosos, quando construídos e gerenciados de forma apropriada, são boas soluções imediatas de descartes, entretanto, a longo prazo, podem gerar sérios problemas.

Independente da classificação do resíduo, a preocupação de monitoramento em áreas destinadas à sua disposição final, deve ter igual importância, visto que parte dos materiais perigosos continuam sendo dispostos de forma incorreta, muitos deles misturados aos não perigosos e destinados a aterros nem sempre adequados para receber esses materiais.

O estudo do comportamento de íons de metais pesados associados à locais de descarte de resíduos e seu entorno é imprescindível para detecção e controle da poluição ambiental. Inúmeros são os estudos que investigam a poluição por íons de metais pesados, em sistemas solo, sedimentos de fundo, águas subterrânea e superficial, averiguando comprometimento por descaso nos descartes desses materiais (Nascimento, 2006; Pugas, 2007; Marques, 2003).

Neste trabalho é estudado essencialmente o comportamento do chumbo, um dos metais pesados frequentemente associados aos locais de descartes de resíduos e que pode levar a sérios comprometimentos ao meio ambiente e à saúde das pessoas.

O comportamento do chumbo em água depende essencialmente das condições químicas e físico-químicas do meio como pH, Eh, presença de matéria orgânica, de agentes complexantes etc. Desta forma ele pode permanecer em solução, dissolvido ou precipitar-se como óxidos, hidróxidos ou carbonatos (ATSDR *op. cit.*, 1999).

No solo, de modo geral, as concentrações naturais de chumbo são baixas chegando aproximadamente até 30 ppm. Valores de referência para solos e águas subterrâneas foram sugeridos pela CETESB (2005), respectivamente 17 mg kg^{-1} e $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

O acúmulo de chumbo ocorre principalmente em função da taxa de deposição da atmosfera, ficando, em sua maior parte, retido nas camadas superficiais podendo, eventualmente, ser transportado para as águas superficiais e subterrâneas. Os fatores que podem auxiliar no transporte e disponibilidade do chumbo no solo são os valores de pH, composição mineral, matéria orgânica, presença de colóides, presença de óxidos de ferro e capacidade de troca iônica (WHO *op. cit.*, 1981).

Existem ainda os valores de intervenção que indicam existência de contaminação do solo ou água subterrânea e se baseiam na avaliação de risco, tendo um caráter corretivo. Os valores de intervenção para solos agrícolas, residenciais e industriais foram, respectivamente, estabelecidos em 180, 300 e 900 mg kg^{-1} .

Para sedimentos a CETESB utiliza valores internacionais de 35 e $91,3 \text{ mg kg}^{-1}$ Interim Sediment Quality Guideline (ISQG) e Probable Effect Level (PEL), respectivamente, sugeridos por Smith (1996).

2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no Município de Tremembé, Estado de São Paulo, pertencente à Região do Vale do Paraíba.

No contexto geológico, a área pertence à Bacia de Taubaté situada no Complexo Cristalino Pré-Cambriano do Leste Paulista, no Bloco Tectônico Paraíba do Sul, limitados pela Falha do Buquirá ao norte, e ao sul pela Falha do Alto da Fartura. Outras falhas de menor porte são reconhecidas nessa região, como as Falhas da Serra do Jambeiro, Bom Retiro, Pinheiros, Ronco, entre outras (Hasui *et al.*, 1978).

O tipo de solo predominante na região é classificado como Podzólicos e Latossolo Vermelho e Amarelo (EMBRAPA, 1981). Seu uso diz respeito à aquicultura e avicultura, pecuária, principalmente leiteira e rizicultura, sendo a maioria das propriedades de pequeno e médio portes.

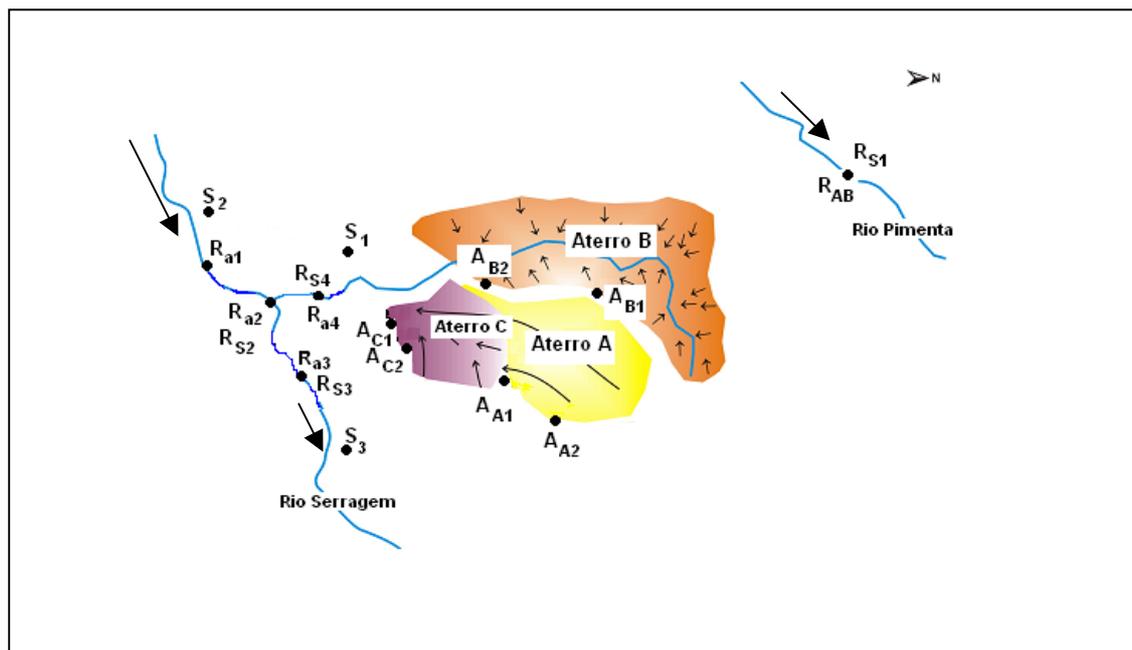
O regime hídrico é caracterizado como Perúdic (com muita chuva) e o regime térmico dos solos classifica-se como isoipertérmico com profundidade média de 50 cm. O índice pluviométrico anual está em torno de 1 430 mm (Wambeke, 1981).

O clima é considerado mesotérmico com temperaturas médias anuais inferiores à $18 \text{ }^\circ\text{C}$ nos meses frio (junho e julho) e superiores à $22 \text{ }^\circ\text{C}$ nos meses quentes (janeiro e fevereiro), resultando na média de $24,7 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos de campo consistiram em coletas de amostras de solos, sedimentos de fundo dos leitos dos Rios e águas subterrâneas e superficiais. Na Figura 1 tem-se o mapa esquemático da área de estudos, assim como localização dos pontos de amostragem e direção do fluxo da água subterrânea.

Figura 1 –Área de estudo com os pontos amostrados e indicação das direções de fluxo da água subterrânea



Os pontos amostrados abrangem três aterros que, segundo a atual classificação de resíduos (NBR 10 004, 2004), classificam-se como classe IIB (ATERROS A e B) e classe IIA (ATERRO C).

Em cada um deles foram perfurados poços de monitoramento cadastrados como A_{A1} , A_{A2} , A_{B1} , A_{B2} , A_{C1} e A_{C2} e coletadas águas subterrâneas.

Coletaram-se amostras de águas superficiais do Rio Serragem (R_{a1} , R_{a2} e R_{a3}) e de um de seus afluentes (R_{a4}). Também coletaram-se amostras do Rio Pimenta (R_{AB}) que se localiza cerca de 4 Km dos aterros que foram consideradas como branco por não sofrer interferência dos aterros.

A amostra S_1 corresponde a antigo leito de secagem de resíduos e as amostras S_2 e S_3 referem-se, respectivamente, a solos coletados em locais antes e depois da influência dos Aterros.

Nos Rios Pimenta (R_{S1}) e Serragem (R_{S2} , R_{S3} e R_{S4}) foram ainda coletadas amostras de sedimentos de fundo.

Durante as amostragens foram medidos *in situ* parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, Eh, Condutividade Elétrica (CE), Oxigênio Dissolvido e alcalinidade.

As amostras de solo foram coletadas em diferentes profundidades, utilizando trado manual tipo holandês (ϕ 3’’).

As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas utilizando tubos de PVC (ϕ 3’’) cravados nos leitos dos rios.

As amostras das águas foram filtradas (milipore de 0,45 μ m), acidificadas e destinadas às análises químicas por Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama, modelo 932 B Plus. As amostras de referência, bem como aquelas destinadas às análises químicas de ânions, foram mantidas sem preservantes, a temperaturas próximas de 4°C, em recipientes termoisolantes e analisadas por Cromatografia Líquida (Dionex 2010 i). As análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas (CEPAS) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc/USP).

As amostras de solo e sedimentos de fundo foram secas à temperatura ambiente, desterradas, quarteadas e peneiradas separando as frações finas inferiores a 2 mm.

As análises granulométricas qualitativas e quantitativas foram realizadas pelos métodos de peneiramento e pipetagem e os resultados projetados em diagrama triangular e classificados segundo Sherppard (1954).

As amostras de materiais sólidos foram analisadas quimica e mineralógicamente por Espectrofotometria por Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX), respectivamente. Foram realizadas também determinações de Capacidade de Troca Catiônica (CTC), pH e matéria orgânica do solo.

Das diferentes frações do perfil do solo, foram extraídos os íons metálicos com HNO₃ (extração total, 8 M), segundo trabalhos realizados por Marques (2003).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de águas subterrâneas apresentaram caráter ácido com pH médio 5,90 e potenciais de óxido-redução (Eh) sempre positivos, indicando ambientes oxidantes em todos os pontos de amostragem.

Os resultados analíticos das águas subterrâneas, nas estações de amostragem A_{A1}, A_{A2} e A_{C2}, indicaram para o chumbo concentrações acima dos limites permitidos pela CETESB. As concentrações, para este íon metálico, foram quatro vezes superiores aos limites máximos permitidos (Tabela 1). Este fato se reveste de grande preocupação de natureza ambiental, uma vez

que na região a grande maioria da população se serve de águas extraídas de poços do tipo cacimba e possuem intensa atividade de natureza hortifrutigranjeiras e agropecuárias, além de criação de rãs.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e dados analíticos das águas subterrâneas dos Aterros A, B e C

Pontos amostrados	Parâmetros					
	A _{A1}	A _{A2}	A _{B1}	A _{B2}	A _{C1}	A _{C2}
pH	5,64	5,95	5,92	6,08	6,73	6,44
Eh (V)	+0,16	+0,25	+0,23	+0,21	+0,12	+0,29
CE (mS cm ⁻¹)	62	89	50	19	45	18
Pb ²⁺ (mg dm ⁻³)	0,04	0,04	nd	nd	nd	0,04
Na ⁺ (mg dm ⁻³)	4,70	6,70	4,00	1,70	3,50	0,80
K ⁺ (mg dm ⁻³)	5,50	2,70	4,70	5,90	2,10	4,30
Ca ²⁺ (mg dm ⁻³)	2,90	11,75	3,70	0,65	1,95	9,95
Mg ²⁺ (mg dm ⁻³)	0,40	4,10	0,80	0,60	0,50	2,50
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	0,27	0,97	0,12	0,57	0,22	0,38
NO ₃ ⁻ (mg dm ⁻³)	1,57	7,23	1,34	2,0	5,48	0,96
SO ₄ ²⁻ (mg dm ⁻³)	68,89	1,34	0,25	0,25	0,17	2,31

nd = não detectado

As águas superficiais apresentaram caráter básico com pH médio 7,70 e potenciais de oxido-redução (Eh) positivos. A condutividade elétrica foi excepcionalmente elevada nos pontos mais próximos aos Aterros, R_{a2} e principalmente em R_{a4}, com concentrações elevadas de sódio, sulfatos e cloretos (Tabela 2).

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos e dados analíticos das águas superficiais dos Aterros A, B e C

Pontos amostrados	Parâmetros				
	R _{AB}	R _{a1}	R _{a2}	R _{a3}	R _{a4}
pH	8,52	8,25	8,42	5,80	7,30
Eh (V)	+0,17	+0,12	+0,19	+0,20	+0,12
CE (mS cm ⁻¹)	21	66	250	61	1 185
Pb ²⁺ (mg dm ⁻³)	nd	nd	nd	nd	nd
Na ⁺ (mg dm ⁻³)	2,20	2,40	28,60	2,30	32,60
K ⁺ (mg dm ⁻³)	2,00	1,80	3,80	1,30	3,60
Ca ²⁺ (mg dm ⁻³)	1,30	1,35	3,20	1,45	8,60
Mg ²⁺ (mg dm ⁻³)	0,45	0,55	0,45	1,50	1,95
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	0,65	1,38	24,91	0,96	23,36
NO ₃ ⁻ (mg dm ⁻³)	3,16	2,36	1,77	0,87	1,68
SO ₄ ²⁻ (mg dm ⁻³)	1,06	1,45	30,24	0,36	126,06

nd = não detectado

Os valores positivos de ΔpH do solo indicam presença predominante de cargas negativas nas partículas coloidais, aptas a adsorverem íons metálicos. A presença de caulinita nas amostras de

solo (S₁) justifica os baixos valores de CTC e a presença de gibbsita e illita explica a elevação desses valores para as demais amostras de solos (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3 – Resultados das determinações de CTC, Δ pH e matéria orgânica do solo

Pontos amostrados (Prof.)	S ₁ (0-20cm)	S ₁ (20-50cm)	S ₂ (0-20cm)	S ₂ (20-45cm)	S ₃ (0-20cm)	S ₃ (20-40cm)
pH (CaCl ₂)	4,10	4,10	6,40	4,90	6,00	5,30
pH (KCl)	4,00	3,90	6,10	4,70	5,70	5,00
Δ pH	+0,10	+0,20	+0,30	+0,20	+0,30	+0,30
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	3,50	4,10	55,30	31,00	34,90	30,50
Material orgânica (g dm ⁻³)	2	1	8	6	18	6

Tabela 4 – Resultados das determinações mineralógicas do solo

Pontos amostrados	Composição Mineralógica
S ₁	Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄);
S ₂	Caulinita; illita (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂); e Gibbsita (Al(OH) ₃);
S ₃	Caulinita; illita e Gibbsita;

Nos sedimentos de fundo constatou-se aumento de matéria orgânica nos sedimentos associados aos Aterros (Tabela 5).

Tabela 5 – Resultados das determinações de matéria orgânica. dos sedimentos de fundo

Pontos amostrados	R _{S1}	R _{S2}	R _{S3}	R _{S4}
Material orgânica (g dm ⁻³)	1	27	45	1

Os resultados das extrações totais dos materiais sólidos indicam baixa disponibilidade iônica para as espécies químicas, com exceção apenas para o chumbo que excede os valores permitidos em praticamente todas as amostras (Tabela 6).

Tabela 6 – Resultados das análises químicas de Pb dos solos e sedimentos de fundo, obtidas através da Espectrometria por Fluorescência de Raios X

Pontos amostrados	R _{S1}	R _{S2}	R _{S3}	R _{S4}	S ₁ (0-20cm)	S ₁ (20-50cm)	S ₂ (0-20cm)	S ₂ (20-45cm)	S ₃ (0-20cm)	S ₃ (20-40cm)
Pb (mg kg ⁻¹)	19	227	44	43	42	37	44	48	92	40

As projeções dos dados granulométricos em diagrama de Sheppard (Figura 2) das amostras de solo e sedimentos de fundo dos rios permitiram que se classificassem as maiorias das amostras como arenosas, areia argilosa e siltica.

Diante destes resultados e levando em conta que uma porção considerável da população da área se servem de água através de poços tipo cacimba, confirma-se necessidade de controle rigoroso dos agentes poluentes e ações no sentido de minimiza-los.

A falta rigorosa de triagem prévia dos resíduos lançados nos Aterros faz com que se tenham nesses pontos fontes contínua de íons poluentes liberados para o meio ambiente comprovado pelos resultados obtidos neste trabalho.

As características atribuídas aos solos da região, especialmente as mineralógicas e granulométricas, não oferecem condições apropriadas para retenção de íons metálicos, sendo, portanto, mais um fator de risco que contribui para o comprometimento da região.

6. REFERÊNCIAS

ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais: Panorama dos resíduos Sólidos no Brasil (2004). Disponível em <http://www.abrelpe.com.br>. 83 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10 004. Resíduos Sólidos: Classificação. 71 p. 2004.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for aluminium and compounds. Atlanta, Georgia. 136 p. 1999.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Parâmetros para Qualidade de Solo e Água Subterrânea. 2005.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Mapa de solos do Brasil. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. 1981.

Hasui, Y.; Ponçano, W. L. Organização Estrutural e Evolução da Bacia de Taubaté. Com. Brás. Geol., n. 30. Recife. Anais, SBG. P. 368-381. 1978.

Marques, J. F. Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, USP. 120 p.

Nascimento S. C.; Hypolito, R.; Ribeiro, A.A. Disponibilidade de Metais Pesados em Aterro de Indústria Siderúrgica. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol. 11 – nº 3 – Jul/Set. Rio de Janeiro. 2006.

Pugas, M. S. Íons de Metais Pesados Ni, Cu e Cr em Área Impactada por Resíduos de Galvanoplastia na Região Metropolitana de São Paulo – SP. 2007. Dissertação de Mestrado do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – IGc/USP. 85 p.

Shepard, F.P. Revised Nomenclature for Depositional Coastal Features. Ameri. Ass. Pet. Geol. Bull., Tulsa. V. 36, nº 10, p. 1902-1912. 1954.

Rhyner, C.; Schwartz, L.J.; Wenger, R.B.; Kohrell, M.G. Waste Management and Resource Recovery. Lewis Publishers. 524 p. 1995.

Smith, S.L., D.D. MacDonald, K.A. Keenleyside, C.G. Ingersoll, and L.J. Field. *A Preliminary Evaluation of sediment Quality Assessment Values for Freshwater Ecosystems*. Journal of great Lakes Research 22(3):624-638. 1996.

Straus, E.L. & Menezes, L.V.T. Minimização de Resíduos. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Natal. 1994.

Tenório, J.A.S.; Espinosa, D.C.R. Controle Ambiental de Resíduos In: Curso de Gestão Ambiental Philippi, A.Jr.; Roméro, M.A.; Bruna, G.C.; Universidade de São Paulo – Faculdade de Saúde Pública, Faculdade de Arquitetura e Urbanismo , Núcleo de Informações em Saúde Ambiental. 2004.

Wambeke, V.A. Calculated soil moisture and temperature regimes of South. 1981.

WHO – World Health Organization. Environmental Health Criteria, n.17 Manganese. Geneva. 110p. 1981.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), Departamento de Mineralogia e Geotectônica – Laboratórios de Fluorescência e Difração de Raios X, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.