

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO SOLO DA REGIÃO DO LIXÃO DE ILHABELA – SP

EVALUATION OF THE GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SOIL FROM THE ILHABELA (SP) LANDFILL REGION

Eneas Yosaburo Suzuki¹; Fábio Taioli¹ e Cristiane Lorena Rodrigues¹

Recebido em 25/06/2004, Aceito em 11/07/2005

RESUMO O presente trabalho estuda o comportamento do solo da região do lixão de Ilhabela (SP), frente ao contato com o chorume contendo metais pesados. Para tal, foram feitos testes de adsorção nas frações menores que 0,075 mm com soluções de Pb e Ni, e na fração menor que 2 mm, utilizando-se o chorume produzido no Aterro São João (município de São Paulo). Foram montadas colunas pelas quais se percolou as soluções controladas de Pb e Ni e também o chorume coletado no Aterro São João. O solo utilizado para os testes foi aquele não impactado amostrado no lixão de Ilhabela, que é utilizado como cobertura dos resíduos gerados no município. Observou-se que os metais são adsorvidos no solo, em sua maioria na fração argilosa e que quando em contato com a fração menor que 2 mm, a quantidade de metais adsorvida é menor que na fração menor que 0,075 mm. O solo da região do lixão de Ilhabela é classificado como areia siltosa, evidenciando a possibilidade de que os metais possam estar chegando à água subterrânea da região, alterando e comprometendo sua qualidade.

Palavras Chave: aterro sanitário, lixão, solo, chorume, metais, adsorção, percolação.

ABSTRACT This work presents the behavior of the soil of the Ilhabela landfill region (São Paulo – Brazil) under heavy metals presence in the garbage. It was carried out through a percolation column filled with the local non-impacted soil that was previously fractionated in smaller than 0.075 mm grain size particles and subjected to the artificial solution of lead (Pb) and nickel (Ni). Another portion of the soil (grain size smaller than 2.0 mm) was tested using the urban garbage leachate. For both tests the leachate used was collected at the Aterro São João – São Paulo. The results of the adsorption tests showed that the heavy metals were more concentrated in the soil particles smaller than 0.075 mm than in the smaller than 2.0 mm grain size. The results allowed to conclude that the studied material, which is classified as a silty sand soil, where is located the domestic garbage dump of the Ilhabela region, is unsuitable for an efficient retention of heavy metals present in contaminated leachates.

Keywords: landfill, garbage landfill, soil, leachate, metals, adsorption, percolation.

INTRODUÇÃO

A grande quantidade de lixo gerada no Brasil opriados para sua disposição. Tal problema é particularmente importante no município de Ilhabela - SP (RODRIGUES, 2002). Outro problema é a existência de grande número de lixões como o estudado, que recebe lixo doméstico diariamente da cidade de Ilhabela, sem qualquer tipo de tratamento do terreno, deixando o solo e o aquífero freático vulneráveis à contaminação pelo chorume gerado a partir da decomposição do lixo e percolação de água através do mesmo.

Dentre os contaminantes presentes no chorume, destacam-se os metais pesados que, dependendo da sua concentração, poluem o solo, podendo inibir a atividade de enzimas microbóticas e reduzir a diversidade da população da sua fauna e flora. Estes metais podem chegar até os seres humanos por meio do consumo de plantas contaminadas ou pelo

atualmente tem ocasionado problemas devido à escassez de novos locais apr consumo de leite ou carne de animais de criação que se alimentem de tais plantas (ALLEN et al., 1994).

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o estudo geoquímico do solo em um lixão na cidade de Ilhabela - SP perante uma possível contaminação por metais pesados, devido ao chorume gerado a partir dos resíduos sólidos, visto que a análise da capacidade de retenção de metais pesados no solo é um indicador da vulnerabilidade do aquífero freático.

Além disso, este estudo poderá servir de subsídio para que medidas de prevenção sejam tomadas a fim de se evitar a contaminação do solo e do aquífero freático.

¹Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo
(*ey_suzuki@yahoo.com.br*), (*ftaioli@usp.com.br*), (*c.lorena@servmarunipetro.com.br*)

ÁREA DE ESTUDO

Localização

A cidade de Ilhabela situa-se no litoral norte do estado de São Paulo, a 220Km da capital. Sua posição geográfica é definida pelos paralelos 23° 42' e 23° 56' S e meridianos 45° 41' e 45° 28' W.

O lixão encontra-se na planície do Perequê, aproximadamente a 5 Km do centro da cidade, através da rodovia SP 131. Sua área é de 65.000 m² e dista aproximadamente 1000m do Oceano Atlântico.

Geologia e Pedologia Regional

A Ilha de São Sebastião caracteriza-se, a grosso modo, como um maciço alcalino encaixado em estruturas gnáissicas. Ela é constituída por rochas granitóides de idade Pré-Cambriana, diques básicos e diques de composição ultrabásica e alcalina de dimensões menores, três stocks de rochas alcalinas e um corpo menor de natureza básico-alcalina e depósitos sedimentares recentes derivados das rochas mais antigas e que estão associados às encostas, rede de drenagem e à zona costeira (HENNIES; HASUI 1977). A Figura 1 apresenta o mapa geológico da Ilha de São Sebastião.

Com base no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos da EMBRAPA (1999) e adotadas em Oliveira (1999), o solo da ilha de São Sebastião é caracterizado como um Cambissolo Háplico, sendo constituído por material mineral, que apresenta horizonte A ou hístico com espessura menor que 40 cm seguido de horizonte B incipiente e satisfazendo os seguintes requisitos: B incipiente não coincidente com horizonte glei dentro de 50 cm da superfície do solo; B incipiente não coincidente com horizonte plúntico; B incipiente não coincidente com o horizonte vértico dentro de 100 cm da superfície do solo; e não apresentar a conjugação de horizonte A chernozênico e horizonte B incipiente com alta saturação por bases e argila de atividade alta.

MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada envolveu uma primeira etapa que compreendeu os trabalhos de

campo com coletas de amostra de solo não impactado na área do lixão de Ilhabela e amostras de chorume tanto do lixão de Ilhabela como também do aterro sanitário Sítio São João, este localizado na cidade de São Paulo. A segunda etapa compreendeu as análises e ensaios laboratoriais das amostras de solo e chorume. A terceira etapa abrangeu o tratamento dos dados e a quarta etapa a apresentação e discussão dos resultados obtidos.

Solo

Após preparação do solo, por meio de secagem, destorroamento e quarteamento, o mesmo foi submetido a análises granulométrica e química no Laboratório de Sedimentologia e Laboratório de Química do DGG respectivamente, ambos do Instituto de Geociências da USP.

Foi realizada ainda Difratometria de Raios-X, também no Laboratório de Química do DGG, utilizando-se o Método do Pó com a fração argila do solo.

Chorume

Devido ao potencial poluidor relativamente baixo do chorume do lixão de Ilhabela, optou-se por utilizar o chorume do aterro São João nos ataques químicos e ensaios de percolação, uma vez que as características dos resíduos depositados em ambos locais são semelhantes. O chorume foi coletado em uma das lagoas de armazenamento do aterro São João e acondicionado em frascos plásticos. Em seguida foi armazenado sob refrigeração a aproximadamente 4 °C e encaminhado para o laboratório.

As análises químicas do chorume do lixão de Ilhabela foram realizadas por Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido ICP – AES modelo ARL – 3410 da *Applied Research Laboratories*. Após os ensaios de percolação, adsorção e ataques com chorume (aterro São João) o mesmo foi analisado por Espectrofotometria de Absorção Atômica com forno de grafite.

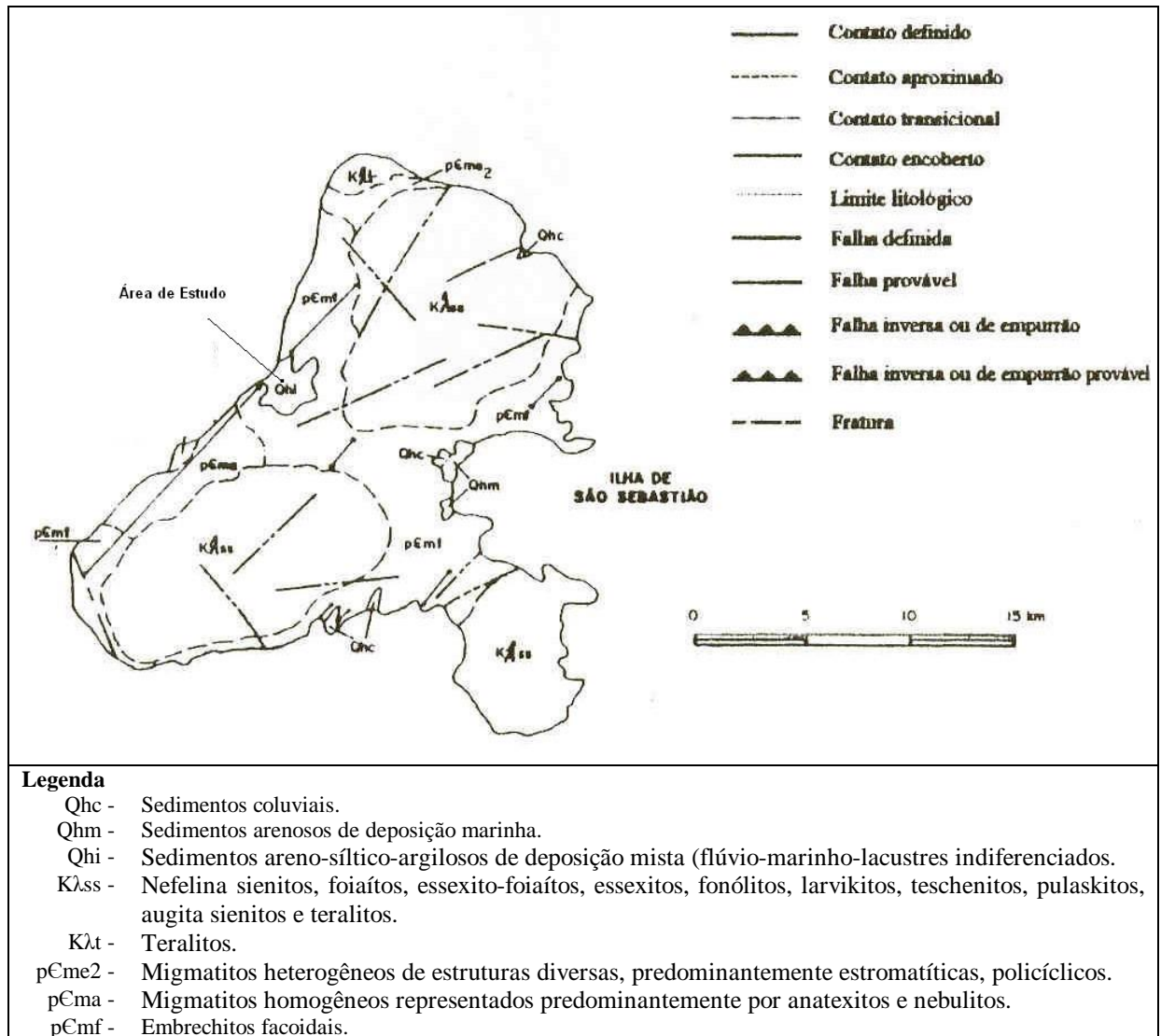


Figura 1- Mapa geológico da Ilha de São Sebastião (GARDA, 1995).
 Figure 1 – Geological map of the São Sebastião island (GARDA., 1995).

Ensaio de Adsorção

Geralmente, estudos de adsorção em laboratório *batch test* são usados para determinar a capacidade do solo em reter um elemento específico.

O procedimento consistiu no peneiramento, quarteamento e preparação de amostras com a fração até 0,075 mm do solo. Para cada metal a ser estudado foram preparadas 7 amostras com 15,000 g e denominadas da seguinte maneira:

-Para o Pb: Bt-Pb 1, Bt-Pb 2, Bt-Pb 3, Bt-Pb 4, Bt-Pb 5, Bt-Pb 6 e Bt-Pb 7;

-Para o Ni: Bt-Ni 1, Bt-Ni 2, Bt-Ni 3, Bt-Ni 4, Bt-Ni 5, Bt-Ni 6 e Bt-Ni 7.

A partir de uma solução *stock* de 1000 ppm foram preparados padrões de 0,5, 1, 2, 4, 5, 10 e 20 ppm de Ni e Pb, foram analisadas da seguinte maneira: as de níquel por ICP-AES e as de Pb pelo método de absorção atômica, determinando-se assim os valores reais das concentrações iniciais para o teste de adsorção.

A cada amostra do solo foram adicionados 200 mL da solução. As soluções permaneceram em contato com o solo por 7 dias, com agitação eventual. Após este período o solo foi separado da solução por filtração e a concentração do filtrado foi determinada novamente por meio de absorção atômica (para o Pb) e por ICP-AES para o Ni obtendo-se as concentrações finais. A massa adsorvida foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e final, normalizada pelo volume utilizado de acordo com a equação 1 (Fetter, 1994) e o resultado expresso como a massa adsorvida pela massa de solo utilizada no teste.

$$C^* = [(C_i - C_f) \times V_s] / M, \text{ equação 1}$$

onde:

- C_i : concentração inicial da solução (mg/L);

- C_f : concentração final da solução (mg/L);

- V_s : volume da solução (mL);

- M : massa da amostra (g);

- C^* : quantidade adsorvida ($\mu\text{g/g}$).

De acordo com Fetter (1994) foram plotados gráficos de C^* versus C_f tanto para chumbo como para níquel.

Um segundo teste de adsorção foi elaborado utilizando-se massas de solo conhecidas (aproximadamente 15 g) e de granulometria até 2,0 mm, colocados em 8 beakers de 400 mL aos quais foram adicionadas alíquotas de 50 mL de chorume.

As amostras foram designadas de ATCH 1, ATCH 3, ATCH 5, ATCH 7, ATCH 10, ATCH 15, ATCH 20 e ATCH 30. O número da amostra corresponde ao número de dias que esta permaneceu em contato com o chorume.

Após o número de dias determinado, a solução foi separada do solo por meio de filtros de papel de filtração lenta. A solução foi acidulada com HNO_3 até atingir pH inferior a 2 e avolumada para 100 mL. As soluções filtradas foram analisadas por absorção atômica.

Ataque Químico

Para determinação da concentração dos metais de interesse nas amostras ATCH 1, ATCH 7, ATCH 15 e ATCH 30 após os ensaios de adsorção, as mesmas foram secas a temperatura ambiente e separadas 1,0000 g de cada amostra, pesadas em balança analítica e atacadas com ácido nítrico a quente; as soluções geradas foram encaminhadas para análise química.

Ensaio de Percolação

Para o ensaio de percolação foi utilizado um extrator tipo *soxhlet* cuja coluna de vidro possui 30,0 cm de comprimento por 7,0 cm de diâmetro, com um sifão a 14,5 cm de altura.

Foram realizados 3 ensaios de percolação: um utilizando-se chorume como percolante e outros dois utilizando-se soluções de chumbo e níquel, de concentrações 1,297 ppm e 2,038 ppm respectivamente. Todos os ensaios foram conduzidos com os mesmos procedimentos.

Uma amostra de solo com cerca de 50 g e granulometria até 2,0 mm foi acondicionada em um cartucho permeável de algodão que foi colocado dentro da coluna de vidro do extrator tipo *soxhlet*. Um volume de líquido (chorume ou solução de Pb ou Ni) de 600 mL foi gotejado dentro da coluna de vidro a um fluxo constante (50 mL/h). O volume de 600 mL foi o necessário para preencher a coluna de vidro até o nível do líquido atingir o sifão, quando ocorre o refluxo e a coluna é esvaziada. O líquido foi coletado e colocado novamente para gotejar, formando um ciclo contínuo durante um período de 7 dias.

Após o último refluxo o líquido foi acidulado com HNO_3 (pH<2) e levado à análise por absorção atômica e o solo por Microscópio Eletrônico de Varredura, em detector de retro-espalhado em aumento de até 1.700 vezes juntamente com espectrometria de energia dispersiva (EDS) de Raios-X.

As amostras dos ensaios de percolação com soluções de Pb e Ni foram denominadas de Coluna-Pb e Coluna-Ni, respectivamente. E para o ensaio de percolação com chorume, a amostra foi chamada de Coluna-ch.

RESULTADOS OBTIDOS

Solo

A análise química do solo utilizado para os ensaios apresentou os resultados mostrados na tabela 1.

De acordo com a análise granulométrica, o solo tem pequena porcentagem de argila, sendo sua maior parte compreendida na fração arenosa, como pode ser visto na tabela 2. Com base na classificação em diagrama triangular o solo é

descrito como uma areia siltosa (PETTIJOHN, 1975).

A difratometria de Raios-X (Figura 2) da amostra En 01 do solo evidenciou uma associação entre hematita e goethita e argilas do grupo da Caulinita e grupo da Ilita. Portanto a capacidade de adsorção deste solo não se limita às argilas, uma vez que a goethita também é capaz de interagir com os metais.

Tabela 1- Porcentagem de óxidos presentes no solo do lixão de Ilhabela
Table 1 – Percentage of oxides present in the Ilhabela landfill soil

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)
65,7	18,11	5,26	0,79	20,01	0,13	2,78	0,03	0,06	0,69

Tabela 2 - Distribuição granulométrica do solo do lixão de Ilhabela
Table 2 – Grain-size distribution of the Ilhabela landfill soil

Amostra	Argila (%)	Silte fino (%)	Silte grosso (%)	Areia fina (%)	Areia grossa (%)	Umidade (%)	Total (%)
En 01	10,91	13,56	4,61	24,91	44,99	1,21	100,19

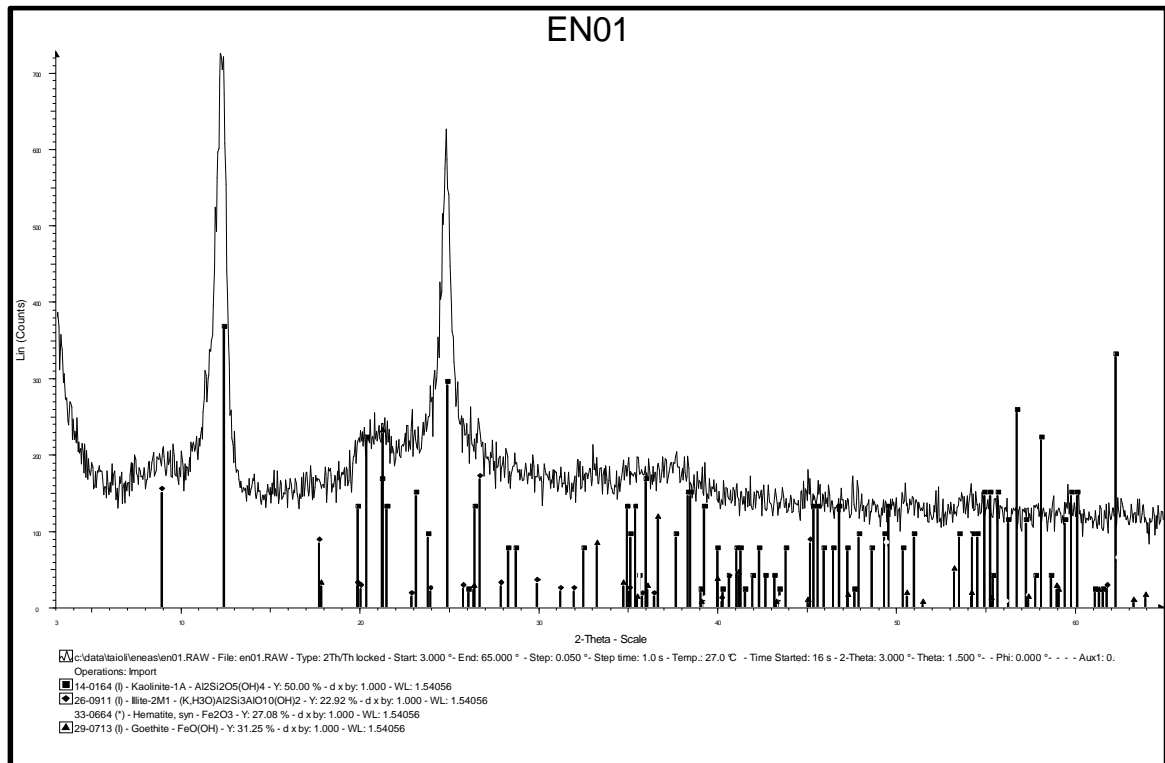


Figura 2 - Difratograma de Raios-X da amostra EN-01
Figure 2 – X-ray diffractogram of the EM-01 sample

Microscópio Eletrônico de Varredura

Após a percolação do solo com o chorume, uma amostra do mesmo foi analisada por MEV, em detector de retro-espalhado em aumento de até 1.700 vezes em imagem de detector de

elétrons retro-espalhados juntamente com espectrometria de energia dispersiva (EDS) de Raios-X (Figura 3). No entanto não foram encontrados os metais em estudo (chumbo e níquel) ou minerais secundários.

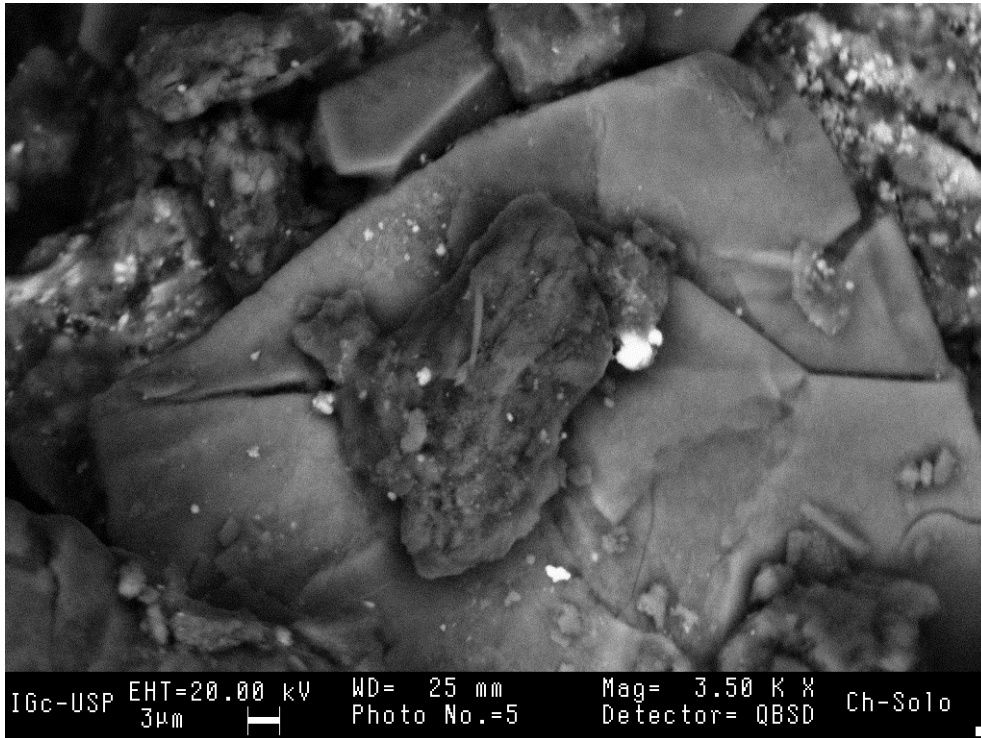


Figura 3- Imagem obtida durante as análises da amostra de solo por MEV.

Figure 3 – Scanning Electron Microscope Image of the soil sample

Chorume

A tabela 3 mostra os resultados das análises do chorume coletado no lixão de Ilhabela e também no aterro São João.

Ensaio de Adsorção e Percolação

Foram feitas análises das alíquotas de chorume e amostras de solo provenientes do ensaio de adsorção para os metais Ba^0 , Pb^0 , Cu^0 , Cr^0 , Fe^0 , Mn^0 , Ni^0 e Zn^0 . No entanto Cr^0 não pôde ser estudado por apresentar valores menores que o detectável pelo método utilizado ($<0,05$ mg/L). Foram analisadas as amostras de solo correspondentes às amostras ATCH 1, ATCH 7, ATCH 15, ATCH 30 e o solo não impactado, denominado de ZERO, para se comparar com os resultados das alíquotas de chorume. A concentração inicial do chorume (antes dos ensaios de adsorção) também foi chamada de ZERO.

Tabela 3- Análise química das amostras de chorume.

Table 3 – Chemical analysis of the leachate samples

lixão de Ilhabela			
Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
Na	> 999	Ni	0,114
Mg	93,100	Cu	0,011
Al	0,173	Zn	0,053
K	470,000	Sr	0,588
Ca	111,000	Cd	0,004
Cr	0,047	Ba	0,355
Mn	0,179	Pb	0,002
Fe	1,430		
Aterro São João			
Elemento	Concentração (ppm)	Elemento	Concentração (ppm)
Ba	0,067	Fe	4,876
Pb	0,284	Mn	0,094
Cu	0,120	Ni	0,268
Cr	< 0,05	Zn	0,505

Tratamento dos Dados

Os resultados não são correlacionáveis diretamente uma vez que as somas das concentrações iniciais e finais dos elementos, no sistema solo-chorume, não são as mesmas. Deste modo optou-se por uma análise percentual onde foram somadas as concentrações das amostras de solo e chorume iniciais (antes da percolação), fazendo desta soma um valor igual a 100% e determinando-se a porcentagem correspondente a

cada termo da soma.

Os resultados dos ensaios de adsorção e percolação com o chorume são apresentados simultaneamente a fim de permitir a comparação entre ambos. Tais resultados estão na forma de gráficos para melhor visualização do comportamento entre os componentes do solo e do chorume (Figuras 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10).

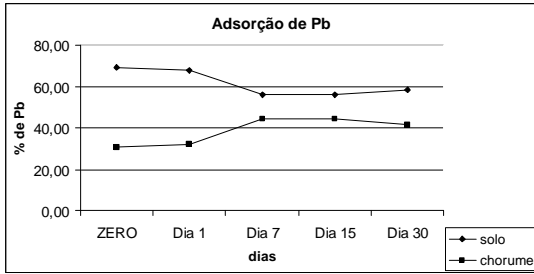


Figura 4 - Porcentagem de Pb adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 4 – Percentage of Pb adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

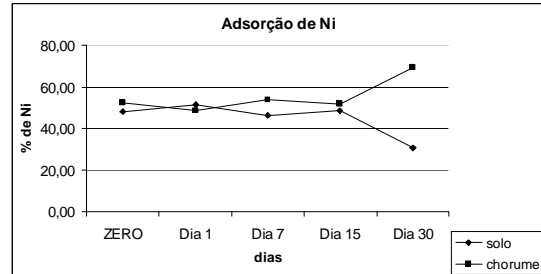


Figura 5 - Porcentagem de Ni adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 5 – Percentage of Ni adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

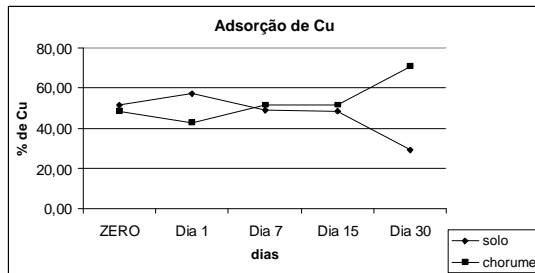


Figura 6 - Porcentagem de Cu adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 6 – Percentage of Cu adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

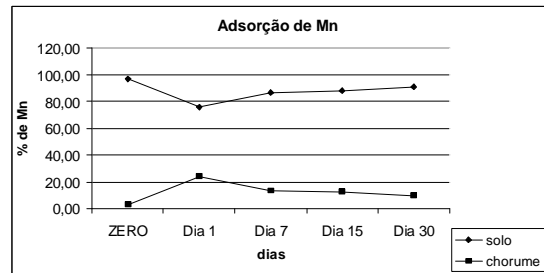


Figura 7 - Porcentagem de Mn adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 7 – Percentage of Mn adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

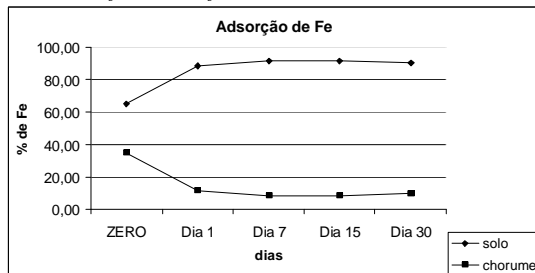


Figura 8 - Porcentagem de Fe adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 8 – Percentage of Fe adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

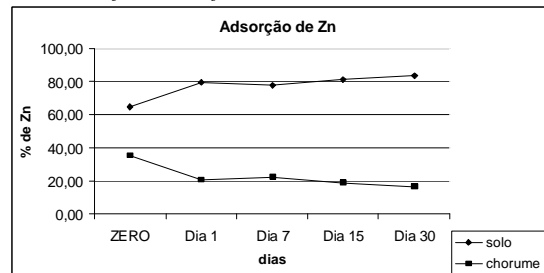


Figura 9 - Porcentagem de Zn adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 9 – Percentage of Zn adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

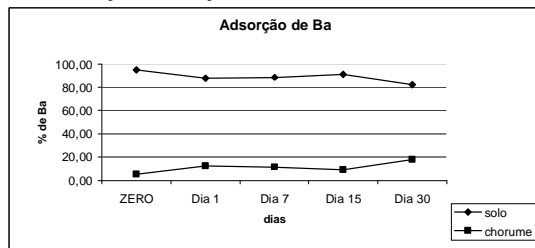


Figura 10 - Porcentagem de Ba adsorvida no solo e chorume em função do tempo.

Figure 10 – Percentage of Ba adsorbed in the soil and in the leachate as function of the time

Os ensaios de adsorção e percolação, utilizando-se soluções dos metais chumbo e níquel, apresentaram resultados que foram

colocados em gráficos de Adsorção (em $\mu\text{g/g}$) versus a concentração final da solução (após ter permanecido em contato com o solo). Os gráficos são apresentados nas Figuras 11 e 12.

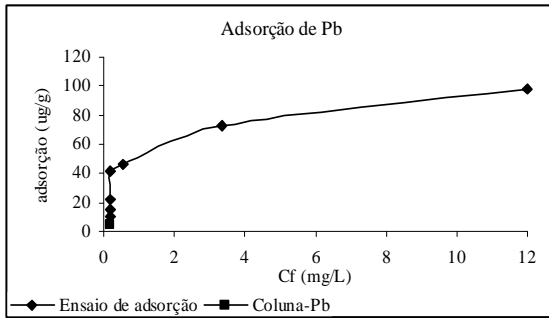


Figura 11: Gráfico de adsorção de Pb no solo
Figure 11 – Graph showing the Pb adsorption in the soil

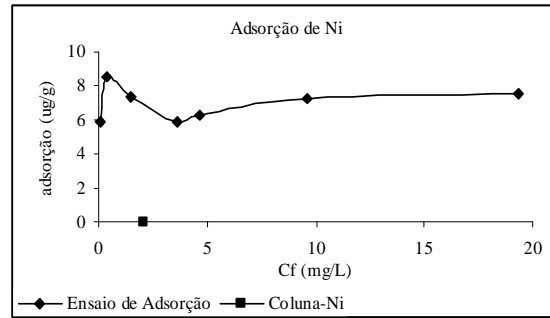


Figura 12: Gráfico de adsorção de Ni no solo
Figure 12 – Graph showing the Ni adsorption in the soil

INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os ensaios de adsorção e percolação com soluções de Pb e Ni previamente preparadas mostraram uma adsorção crescente para o chumbo sem ter atingido um nível de estabilização, enquanto para o níquel observou-se concentrações variadas tendendo a uma concentração de estabilização em torno de 7,5 $\mu\text{g/g}$. A maior adsorção ocorreu no solo de granulometria até 0,075 mm em que o solo e a solução permaneceram em repouso. Já nos ensaios de percolação em solo com granulometria maior (até 2,0 mm) em que o contato entre a solução e o solo era dinâmico, a adsorção foi consideravelmente menor, sobretudo para o Ni. Isto evidencia a maior capacidade de retenção nas frações de menor granulometria do solo, como é relatado na literatura.

Os resultados evidenciam a ocorrência de interação entre o solo e o chorume, e a adsorção dos metais pesados mostrou ser um mecanismo complexo e dinâmico, uma vez que há uma variação não linear das concentrações destes metais no chorume e no solo.

Alguns metais apresentaram similaridades em suas curvas de adsorção, como é o caso do cobre e do níquel, assim como ferro e zinco. As curvas obtidas para ferro e manganês indicam um tipo de “competição” entre eles, que pode estar ligada à incorporação destes elementos à estrutura cristalina de algum mineral que, no entanto, não foi identificado pela análise por MEV.

CONCLUSÕES

A análise do comportamento do solo perante uma exposição ao chorume e contaminação por metais pesados é um estudo complexo que exige a integração de várias técnicas analíticas e dados bibliográficos. A interpretação dos resultados obtidos permite as seguintes conclusões:

- ocorre interação entre o solo e o chorume evidenciada tanto pelos ensaios de adsorção como de percolação;
- a interação entre os metais pesados, presentes no chorume, e o solo é complexa e dinâmica, parecendo haver uma espécie de “competição” entre os mesmos, particularmente entre o Fe e Mn;
- além da simples adsorção, pode estar ocorrendo complexação dos metais pesados o que mascara sua detecção por análises químicas;
- os ensaios de adsorção utilizando soluções de um só metal apresentam a limitação de não proporcionar meios de avaliação de eventuais “competições” entre diferentes elementos;
- a baixa porcentagem de argila do solo da área do lixão sugere uma baixa capacidade de retenção dos metais pesados possibilitando que estes atinjam a água subterrânea. No entanto, não foram feitas análises químicas da água do aquífero freático local;
- o ataque com chorume e os resultados das análises químicas do solo mostraram a suscetibilidade do mesmo à contaminação, evidenciando a necessidade de implantação de um programa de monitoramento ambiental na área do lixão.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, H. E.; HUANG, C. P.; BAILEY, G. W.; BOWERS, A. R. **Metal Speciation and Contamination of Soil**. Lewis Publishers. 358p. 1994.
- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412p.
- FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. Prentice-Hall, Inc. Third Edition, 691p. 1994.
- GARDA, G. M. **Diques Básicos e Ultrabásicos da Região Costeira Entre as Cidades de São Sebastião e Ubatuba, Estado de São Paulo**. São Paulo, 1995. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências – USP. 156p.
- HENNIES, W. T.; HASUI, Y. Contribuição ao Reconhecimento da Geologia da Ilha de São Sebastião. I Simpósio de Geologia Regional, São Paulo, **Atas**; p. 199 – 209. 1977.
- OLIVEIRA, J. B. Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico. **Boletim Científico**, Instituto Agronômico, Campinas (SP), n 45. 108p. 1999.
- PETTIJOHN, F. J. **Sedimentary Rocks**. New York, Harper & Row, Publishers. 628p. 1975.
- RODRIGUES, C. L. **Avaliação do Potencial de Contaminação do Lixão de Ilhabela - SP**. São Paulo. 2002. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da USP. 98p.

AGRADECIMENTOS

A presente pesquisa contou com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo – FAPESP, processo 00/11897-0. Os autores agradecem também ao Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas – CEPAS do IGc-USP, que disponibilizou a infraestrutura para os ensaios de bancada.

