

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Avaliação da contaminação de solo com cádmio e níquel  
provenientes de baterias Ni-Cd**

**Armando Cozer Martinelli**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória - ES  
2013**

Armando Cozer Martinelli

**Avaliação da contaminação de solo com cádmio e níquel  
provenientes de baterias Ni-Cd**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Fátima  
Fontes Lelis

**Vitória  
2013**

# **Avaliação da contaminação de solo com cádmio e níquel provenientes de baterias Ni-Cd**

Armando Cozer Martinelli

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 08 de agosto de 2013 por:

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria de Fátima Fontes Lelis**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientadora**

---

**Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro**  
**Universidade Federal do Amazonas**

---

**Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, Agosto de 2013**

Dedico este trabalho a minha família que tanto amo.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por todo o amor e misericórdia incondicionais;

Aos meus pais Carlos e Rose, aos meus irmãos Guilherme e Júlia, por todo amor, amizade e apoio;

A meus avós por todo o carinho e atenção que sempre me deram, e em especial a minha amada avó, Romélia, que tanto sinto falta;

A todos os meus primos pela grande amizade, em especial ao Rafael pela falta que faz;

À Professora Maria de Fátima Fontes Lelis, pela oportunidade, pelos ensinamentos, pelo apoio, e principalmente pela confiança em meu trabalho;

Aos professores Marcos Benedito José Geraldo de Freitas e Paulo Rogério da Costa Couceiro pela honra de tê-los compondo a banca de avaliação desta Dissertação;

As Professoras Sandra Aparecida Duarte Ferreira e Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima por todo o apoio para que eu realizasse este trabalho;

Ao Gustavo Bezerra Silva e ao Renan Barrada que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho;

A todos meus amigos do curso que felizmente pude conhecer, pelos momentos de amizade e alegria;

A meus amigos do LabÁguas/NCQP pelo apoio na realização deste projeto;

A todos os professores que tive o privilégio de tê-los como contribuintes para meu aprendizado acadêmico;

Ao Coordenador do NCQP Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e a Suzy, Carla e Rodrigo;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à CAPES;

Ao Coordenador do PPGQUI Prof. Dr. Valdemar Lacerda Junior e aos secretários Dirce Loureiro Fraga e Alex Costa de Souza;

A todos os demais que de alguma forma contribuíram para meu aprimoramento pessoal e profissional.

...Ando devagar porque já tive pressa e levo este sorriso porque já chorei demais...

...Hoje me sinto mais forte mais feliz quem sabe, só levo a certeza de que muito pouco eu sei, nada sei...

...É preciso amor pra poder pulsar, é preciso paz pra poder sorrir, é preciso à chuva para florir...

... Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender a marcha e ir tocando em frente...

... Cada um de nos compõe a sua historia cada ser em si carrega o dom de ser capaz, de ser feliz...

(Almir Sater)

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Evolução do número de áreas contaminadas no estado de São Paulo.	13
<b>FIGURA 2</b> - Modos de descarte de baterias indicados por moradores de Pontes e Lacerda-MT .....	15
<b>FIGURA 3</b> - Decomposição de rochas e formação do solo.....	17
<b>FIGURA 4</b> - Perfil do solo.....	18
<b>FIGURA 5</b> - (a) Representação de um tetraedro constituído de um átomo central e quatro átomos de oxigênio nos vértices. (b) Representação da folha tetraédrica vista de lado .....	21
<b>FIGURA 6</b> - (a) Representação de um octaedro constituído de um átomo de alumínio e seis hidroxilas nos vértices (b) Representação da folha octaédrica. ....	22
<b>FIGURA 7</b> - Destino dos contaminantes no ambiente do solo .....	27
<b>FIGURA 8</b> - Estrutura básica de uma bateria Ni/Cd.....	32
<b>FIGURA 9</b> - Colunas de solo utilizadas no experimento .....	41
<b>FIGURA 10</b> - Fluxograma ilustrativo dos procedimentos realizados.....	47
<b>FIGURA 11</b> - Difractogramas de DRX da fração argila do solo obtidos com Cu K $\alpha$ ).	49
<b>FIGURA 12</b> - Espectro Mössbauer da amostra de solo à 298 K.....	50
<b>FIGURA 13</b> - Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do solo .....	52
<b>FIGURA 14</b> - Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna A .....	53
<b>FIGURA 15</b> - Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna B.....	55
<b>FIGURA 16</b> - Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna A e B.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - Metais encontrados em solos nos minerais secundários.....	31
<b>TABELA 2</b> - Valores Orientadores de Referência de Qualidade de Prevenção e de intervenção.....	37
<b>TABELA 3</b> - Condições instrumentais de operação do ICP OES.....	43
<b>TABELA 4</b> - Análise do pH e Granulométrica da TFSA.....	48
<b>TABELA 5</b> - Análise Química da TFSA.....	49
<b>TABELA 6</b> - Parametros Mössbauer para análise da amostra a 298 K.....	51
<b>TABELA 7</b> - Quantidade total dos metais na solução lixiviada.....	52
<b>TABELA 8</b> - Concentração de níquel e cádmio extraídos do solo através da extração com água.....	56
<b>TABELA 9</b> - Concentração de níquel e cádmio extraídos do solo através da extração com KNO <sub>3</sub> .....	57
<b>TABELA 10</b> - Concentração de níquel e cádmio extraídos do solo através da abertura parcial.....	59
<b>TABELA 11</b> - Concentração de níquel e cádmio extraídos do solo através da abertura total.....	61
<b>TABELA 12</b> - Concentração de cádmio e níquel retidos fortemente ao solo.....	62
<b>TABELA 13</b> - Quantidade de cádmio e níquel na bateria após o processo de lixiviação.....	63

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC - Capacidade de Troca Catiônica

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ICP OES - Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer

NBR - Normas Brasileiras de Regulamentação

SiBCS – Sistema Brasileiro de Classificação de Solo

TFSA - Terra Fina Seca ao Ar

USEPA - United States Environmental Protection Agency

VI - Valor de Intervenção

VP - Valor de Prevenção

VRQ – Valores de Referência de Qualidade

WRB – World Reference Base

FAO - Food and Agriculture Organization

## RESUMO

A disposição inadequada de baterias nos lixões pode comprometer a qualidade dos ecossistemas. O problema central associado à contaminação dos solos por metais se deve a existências de formas biodisponíveis desses elementos a plantas e animais. Neste contexto, no presente trabalho, avaliou-se a contaminação do solo com cádmio e níquel provenientes de baterias Ni-Cd. Durante dois anos foram realizados ensaios de lixiviação em duas colunas de solos: em uma foi adicionado sais solúveis de cádmio e níquel (coluna A) enquanto que na outra foi adicionada uma bateria Ni-Cd (coluna B). A amostra de solo, coletada na região da Grande Vitória – ES, foi desagregada manualmente, seca ao ar e passada em peneira de 2mm de malha (TFSA). A caracterização do solo por difração de raios X (DRX), espectroscopia de Mössbauer e análise granulométrica permitiu classificar o solo como argiloso. Após os ensaios de lixiviação no solo, foi observado, na coluna A, uma fraca adsorção do cádmio e uma maior concentração do níquel, fato que pode ser creditado ao seu raio menor e a sua maior eletronegatividade características importantes que permitem a ocorrência de uma adsorção mais forte, mais resistente à lixiviação. Nas condições do experimento, o cádmio e níquel mostraram potencial para contaminar mananciais e afetar os ciclos naturais do solo. Na análise de solo contaminado com baterias, observou-se uma retenção favorecida e mais extensa para o cádmio do que a retenção de níquel. Provavelmente, o cádmio não foi unicamente retido devido à adsorção pelo solo, mas também devido à precipitação de seus compostos poucos solúveis nos poros do solo, e, certamente, o tempo não foi suficiente para ter ocorrido a completa degradação e lixiviação de todos os componentes da bateria através da coluna de solo. Observou-se também que a eliminação de baterias do tipo Ni-Cd diretamente no solo, tende a aumentar a concentração de níquel ( $349 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e cádmio ( $2890 \text{ mg kg}^{-1}$ ), por vezes excedendo os valores de intervenção para o solo determinada pela Resolução CONAMA 420/09.

**Palavras-chave:** Poluição. Solo. Bateria Ni-Cd. Metais.

## ABSTRACT

The improper disposal of batteries in garbage dumps can compromise the quality of ecosystems. The main problem associated with soil contamination by metals is due to the existence of bioavailable forms of these elements. In this context, in the present study, we evaluated the soil contamination with cadmium and nickel from spent Ni-Cd batteries. During two years were performed leaching tests in two soil columns: in one was added soluble salts of cadmium and nickel (column A) while in another was added a Ni-Cd battery (column B). The soil sample, collected in Grande Vitória - ES, was manually disaggregated, air dried and passed through a 2mm sieve mesh. The soil characterization by X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy and particle size analysis allowed classifying the soil as clayey. After leaching testing in the soil, was observed in column A a weak adsorption of cadmium and a higher concentration of nickel which can be credited to its smaller radius and higher electronegativity, important characteristics which allow the occurrence of an adsorption more stronger, more resistant to leaching. Under the conditions of the experiment, Cd and Ni demonstrated potential to contaminate and affect the natural cycles of soil. In the analysis of soil contaminated with batteries was observed a favored retention and more extensive for cadmium than for nickel. Probably, cadmium was not retained solely due to adsorption by the soil, but also because of low solubility compounds precipitation in soil's pores, and, surely, the time was not sufficient to have occurred the complete degradation and leaching of all battery components in soil column. It was also observed that the disposal of Ni-Cd batteries directly to the soil tends to increase the concentration of nickel ( $349 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and cadmium ( $2890 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sometimes exceeding intervention values determined by CONAMA 420/09.

**Key-words:** Pollution. Soil. Ni-Cd. Metals.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 SOLO.....	16
2.1.1 Minerais da fração argila.....	20
2.1.2 Matéria Orgânica.....	24
2.2 RETENÇÃO DE METAIS AO SOLO.....	24
2.2.1 pH.....	28
2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	29
2.2.3 Coprecipitação.....	30
2.3 BATERIAS Ni-Cd.....	31
2.4 CÁDMIO E NÍQUEL NO MEIO AMBIENTE.....	33
2.5 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E RESOLUÇÃO CONAMA 420/09.....	35
3. OBJETIVOS.....	38
3.1 GERAL.....	38
3.2 ESPECÍFICOS.....	38
4. METODOLOGIA.....	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BATERIAS Ni-Cd.....	39
4.2 COLETA, PREPARAÇÃO E ANÁLISE DO SOLO.....	39
4.3 DETERMINAÇÃO DO PH E PCZ DO SOLO.....	39
4.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	40
4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA.....	40
4.6 ANÁLISE DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR).....	40
4.7 COLUNAS DE SOLO.....	41
4.8 REAGENTES.....	42
4.9 INSTRUMENTAL.....	42

4.10	QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NA SOLUÇÃO LIXIVIADA.....	43
4.11	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CÁDMIO E NÍQUEL NO SOLO.....	43
4.11.1	Determinação dos metais solúveis – Extração com H <sub>2</sub> O.....	44
4.11.2	Determinação dos metais trocáveis – Extração com KNO <sub>3</sub> .....	44
4.11.3	Determinação dos metais disponíveis – Abertura parcial.....	44
4.11.4	Determinação dos metais totais – Abertura total.....	45
4.12	QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NA BATERIA APÓS O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO.....	45
4.13	FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL.....	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SOLO.....	48
5.2	ANÁLISE DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR).....	51
5.3	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NA SOLUÇÃO LIXIVIADA.....	52
5.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NO SOLO.....	56
5.4.1	Determinação dos metais solúveis - Extração com H <sub>2</sub> O.....	56
5.4.2	Determinação dos metais trocáveis do solo – Extração com KNO <sub>3</sub> .....	57
5.4.3	Determinação dos metais disponíveis – Abertura parcial.....	58
5.4.4	Determinação do total de cádmio e níquel no solo – Abertura total.....	60
5.5	QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NA BATERIA APÓS O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO.....	63
6.	CONCLUSÃO.....	65
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
	ANEXO A - Resultados Analíticos de análise química do solo.....	78
	ANEXO B - Resolução CONAMA 420 de dezembro de 2009.....	81

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento tecnológico e industrial há uma constante preocupação com o descarte de resíduos industriais, uma vez que em grande parte das vezes a sua disposição inadequada gera contaminação ambiental irreparável. Dados levantados de CETESB mostram a evolução do número de áreas contaminadas no estado de São Paulo só na última década (Figura 1).



**Figura 1.** Evolução do número de áreas contaminadas no estado de São Paulo (CETESB, 2002 a 2008)

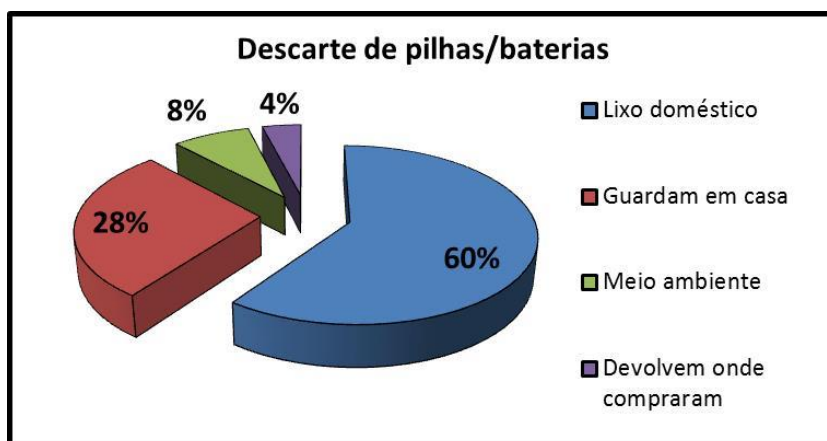
A poluição do solo e da água é um importante problema ambiental e tem atraído considerável atenção pública devido aos potenciais danos causados à saúde. Uma classe particularmente perigosa são os metais (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ni, Sn etc.) por estarem ligados a alterações degenerativas do sistema nervoso central, não são metabolizados pelos organismos, levando a bioacumulação. Desta forma, a disposição de resíduos é um tema que demanda também crescente atenção.

Durante décadas, as contaminações de solos e de águas devido ao descarte inadequado de resíduos industriais perigosos em lixões municipais, têm sido reconhecidas como uma questão ambiental de interesse público, demandando atividade regulatória e extensiva investigação (NAIDU e BOLAN, 2008). Esse fenômeno é grave e requer grandes esforços para corrigir a situação e evitar a sua proliferação (ABID e AYADI, 2011). Assim, o conhecimento científico sobre os processos de contaminação é primordial para a qualidade ambiental.

O problema central associado à contaminação dos solos por metais se deve a existências de formas biodisponíveis desses elementos a plantas e animais. Os metais encontrados nas formas solúveis e trocáveis são aqueles que apresentam maior biodisponibilidade, sendo, portanto, as formas mais preocupantes. Na forma solúvel, o metal está na forma iônica ou de complexos orgânicos e é facilmente absorvido pelas plantas ou é lixiviado, podendo atingir os corpos d'água subterrâneos (ALLOWAY, 1995).

A lixiviação ocorre quando a carga crítica do solo é superada ou reduzida devido a mudanças ambientais, passando o solo a funcionar como um dreno e não mais como filtro. Já, na forma trocável, o metal ligado eletrostaticamente em sítios de adsorção carregados negativamente na matéria orgânica ou em minerais, pode ser facilmente trocado por íons presentes na solução do solo, sendo então biodisponibilizados. As concentrações desses elementos como íons livres na solução, ou como complexos quelatos-metálicos solúveis, são influenciadas por aspectos ambientais que possam afetar características dos solos como as condições de oxidação e redução e a acidez (BRADL, 2004).

Resíduos que contêm altas concentrações de metais como as pilhas e baterias usadas como fonte energética móvel, exigem especial atenção, porém, nem sempre o usuário faz o descarte correto (Figura 2), podendo ocorrer vazamento gradativo dos metais tóxicos presentes e atingir diretamente o depósito geoquímico mais acessível, a litosfera (solo). A bateria níquel-cádmio constitui importante foco de preocupação para os ambientalistas em função de dois fatores fundamentais: o crescente volume de dispositivos eletroeletrônicos portáteis comercializados anualmente (cerca de 80% das baterias são embutidas nesses equipamentos), e os impactos gerados pelos materiais usados na manufatura dessa bateria, principalmente por causa da persistência ambiental, deposição e concentração em sedimentos, lixos e a bioacumulação do cádmio e do níquel em animais e vegetais (AFONSO, 2007, FURTADO, 2004).



**Figura 2.** Modos de descarte de baterias indicados por moradores de Pontes e Lacerda-MT (OLIVEIRA, PEREIRA, ALMEIDA *et al.*, 2012)

Embora seja o solo um controlador natural da biodisponibilidade de metais, os fatores que governam sua capacidade em retê-los são complexos, dificultando efetuar previsões acerca do comportamento desses, principalmente a longo prazo, o que tende a prevenir a contaminação de lençóis freáticos e de depósitos de água subterrâneas. Devido a isso, o entendimento dos processos de adsorção e dessorção de metais pelo solo são fundamentais na remediação de áreas contaminadas, bem como na prevenção de futuras contaminações (BIONDI, 2010). A adsorção é o termo genérico para a retenção dos íons metálicos na superfície da fase sólida do sistema de solo. Os mecanismos de sorção incluem: troca catiônica, adsorção específica, co-precipitação, formação de precipitados e formação de complexos orgânicos (BRADL, 2004, SELLINUS, 2004, ALLOWAY, 1995).

Dentre esses mecanismos, vários são os fatores existentes no solo que influenciam a adsorção e conseqüente disponibilidade das substâncias, sendo as formas químicas dos metais mais importantes, as solúveis, trocáveis e biodisponíveis, que são consideradas as formas principais, que irão regular o equilíbrio entre o solo e a sua solução.

A capacidade adsortiva do solo é creditada principalmente aos teores de minerais secundários do solo, principalmente argilominerais e óxidos hidróxidos de ferro e alumínio, ou mais especificamente os colóides do solo, já que possuem diâmetro esférico específico menor que 2 $\mu$ m, sendo esses constituintes muito presentes em solos brasileiros. Os metais precipitados como carbonatos, retidos em

óxidos e hidróxidos de ferro, manganês e alumínio ou complexados pela matéria orgânica na forma de complexos de esfera interna são menos disponíveis. Já os teores de metais presentes na estrutura cristalina dos silicatos podem ser considerados indisponíveis (ANDRADE e SOUZA, 1997).

Embora, o solo apresente tamponamento natural, sua capacidade de atenuação é limitada, assim, a aplicação inadequada de resíduos no solo pode levar a alteração da sua qualidade devido ao efeito cumulativo dos metais dispostos nele. Desta forma pode ocorrer a contaminação ou poluição destes solos, representando perigo ambiental, com impactos na vegetação, nos organismos do solo e nas águas superficiais e subterrâneas, e no homem.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi determinar os teores dos metais cádmio (Cd) e níquel (Ni) em solos contaminados com baterias Ni-Cd que sofreram degradação por uma solução lixiviante ácida e compará-los com os valores estabelecidos pela resolução nacional CONAMA 420/09. Determinando assim, o grau de contaminação causado pela disposição inadequada desse tipo de bateria ou de dispositivos que a contenham, diretamente em solos.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 SOLO**

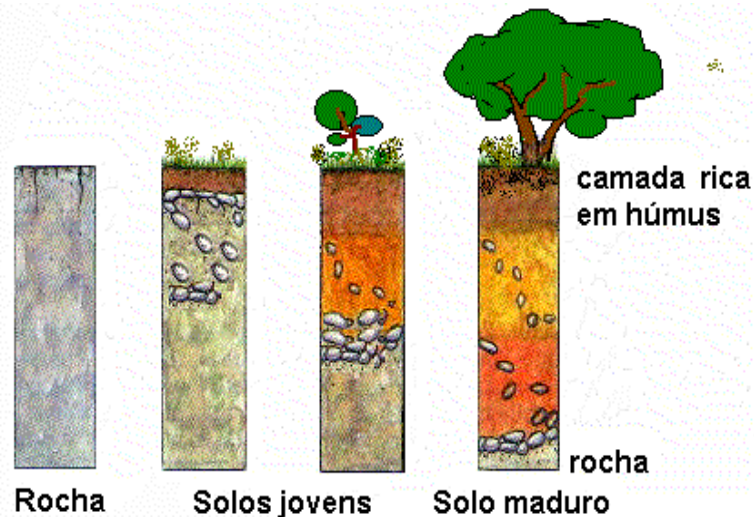
O solo é um meio extremamente complexo e heterogêneo, resultado da adaptação das rochas às condições de equilíbrio do meio em que se encontram expostas. É o produto da ação conjugada dos agentes intempéricos sobre os materiais preexistentes de natureza mineral e orgânica (BRADL, 2004, ALLOWAY, 1995, FONTES, 1992). É uma região de transição dos três estados da matéria e é um regulador da manifestação de propriedades de sólidos, de líquidos e gases. Trata-se de uma parte bem organizada da natureza, ajustada a múltiplas funções de equilíbrio dinâmico. Verifica-se ser um corpo natural independente e dinâmico, adquirindo propriedades ou características variáveis com a natureza, intensidade e extensão das forças que sobre ele atuam.

Para BOCKHEIM, GENNADIYEV, HAMMER *et al.*, (2005) o solo é função da interação entre clima, organismos, relevo e material de origem, todos operando

conjuntamente ao longo do tempo. Sendo a componente chave do ecossistema, essencial para o crescimento das plantas e para degradação e reciclagem da matéria morta.

NIKITIN (2001) considerou o solo como um sistema abiótico com numerosas funções da biosfera e enfatizou que o solo funciona como um *habitat*, acumulador e fonte de substâncias para todos os organismos terrestres, como um elo entre os ciclos biológicos e geológicos da matéria, e como uma membrana planetária que mantém as condições adequadas para um desenvolvimento normal da biosfera.

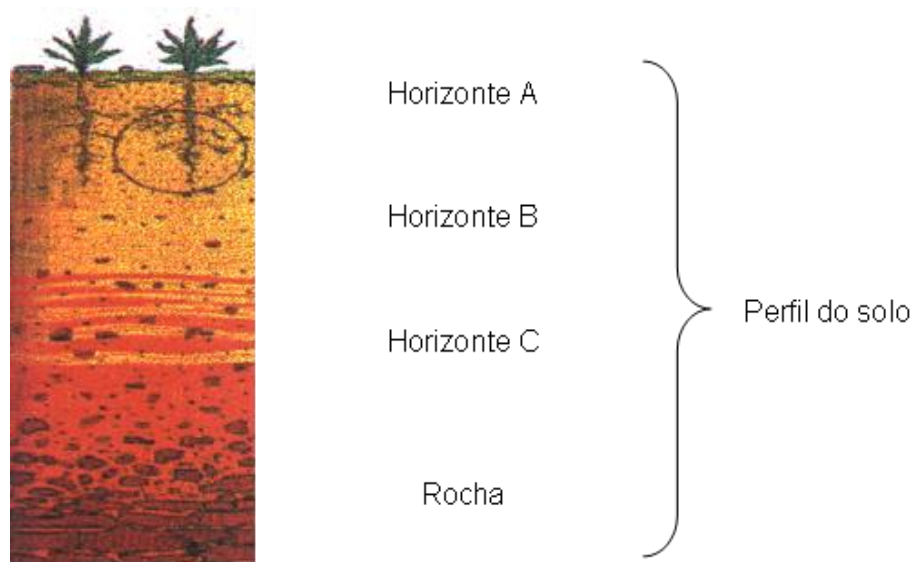
O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (SOIL SURVEY STAFF, 1999), o qual é reconhecido na América do Norte e em vários outros lugares como uma referência padrão em pedologia, e de maneira bastante semelhante ao Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) definem o solo como corpo natural composto de sólidos (minerais e matéria orgânica), líquidos e gases, que ocorre na superfície da terra, ocupa um espaço, e é caracterizado principalmente pelos horizontes ou camadas, que são distinguíveis das materiais iniciais como resultado de adições, perdas, transferências, transformações de energia e material decorrentes de uma série de processos operantes na superfície terrestre que ocasionam a decomposição de rochas e minerais primários (Figura 3).



**Figura 3.** Decomposição de rochas e formação do solo (ALLOWAY, B.J. 1995)

O solo é a superfície inconsolidada que recobre a rocha e mantém a vida animal e vegetal na Terra. É constituído de camadas que diferem entre si pela

natureza física, química, mineralógica e biológica (Figura 4), que se desenvolve com o tempo sobre a influência do clima e da própria atividade biológica (VANWALLEGHEN, 2010; BOCKHEIM, 2005).



**Figura 4.** Perfil do solo (ALLOWAY, B.J. 1995)

Os horizontes de solo são camadas que possuem propriedades resultantes dos efeitos combinados dos processos genéticos. São usados para diferenciação dos horizontes, critérios como: cor, textura, estrutura, consistência, atividade biológica, entre outros, além das características não visíveis como as obtidas por análises químicas, físicas e mineralógicas. (SIMONSON *apud* MARBUT, 1921).

Historicamente, na classificação de um perfil é usada uma nomenclatura especial, na qual as letras maiúsculas servem para caracterizar os horizontes típicos, e as mesmas letras com índices numéricos, para as subdivisões de cada um. Desta forma as letras A, B e C representam os principais horizontes do solo. O horizonte A é considerado como um horizonte eluviado de superfície, a partir do qual a argila, húmus, e outras substâncias são movidas para baixo para formar o horizonte iluviado B (acumulação). Debaxo do horizonte B está o horizonte C, que representa a parte do material de origem a partir do qual foram obtidos os horizontes A e B (EMBRAPA, 2006).

Pela sua natureza contínua, definir a “entidade” ou o “indivíduo” solo não é tarefa simples. No SiBCS, como em outros sistemas, o perfil do solo tem sido

adotado como a entidade de classificação (EMBRAPA, 1999). Vários atributos podem ser empregados na descrição de um perfil. Nem todos eles, entretanto, são empregados na classificação de um solo. Atributos descritos no campo em conjunto com outros determinados no laboratório (EMBRAPA, 1999) são imprescindíveis na estruturação de um sistema de classificação. Isto, tanto pela necessidade de se conhecer o solo como também para se estabelecer atributos taxonômicos indispensáveis ao agrupamento de classes afins.

A estruturação do SiBCS encontra-se fundamentada na ocorrência e organização de horizontes diagnósticos super e subsuperficiais, conjugados com atributos diagnósticos previamente definidos. Os primeiros, de certa forma, expressam a gênese e a morfologia. Alguns dos segundos (CTC, eutrofia, distrofia, alicidade, coesão, cor, mineralogia, etc) complementam as informações dos primeiros e têm relação direta ou indireta com a fertilidade, embora na maioria das vezes sejam mais relevantes para outros fins; ou seja, extrapolam as informações de aplicação apenas em fertilidade do solo.

Através da elaboração do SiBCS e de pesquisas pedológicas foi identificado que o solo mais representativo existente na superfície do território nacional é classificado como Latossólico (SANTOS, CÂMARA e JUNGLES, 2002) sendo definido como solos de evolução muito avançada com atuação expressiva de processo de laterização, resultando em intemperização intensa dos minerais primários, e mesmo secundários menos resistentes; e concentração relativa de argilominerais resistentes, principalmente caulinita (SELLINUS, ALLOWAY, CENTENO *et al.*, 2004) e/ou óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (EMBRAPA, 2006).

Os Latossolos são os que melhor representam as tendências pedogenéticas dos solos tropicais, sendo definidos como aqueles que apresentam um horizonte subsuperficial mineral B latossólico, que evidencia seu estágio avançado de intemperismo, como mostrado pela completa ou quase total alteração e decomposição de minerais facilmente intemperizáveis, pela elevada profundidade e pela baixa capacidade de troca catiônica.

As condições climáticas dominantes em regiões tropicais condicionam taxas de intemperismo relativamente intensas, durante a pedogênese. Elementos menos

móveis, como o ferro, alumínio e titânio, dentre os mais frequentes encontrados na estrutura de minerais do material de origem, tendem a se acumular no perfil do solo, na forma de seus óxidos e hidróxidos ou na estrutura de outros minerais neoformados. Assim, como a maioria dos solos brasileiros, grande parte dos solos do Estado do Espírito Santo apresenta sua fração argila constituída, em sua quase totalidade, por caulinita, gibbsita, hematita, goethita e óxidos de ferro e alumínio mal cristalizados. Tal composição se deve ao avançado grau de intemperismo que esses solos apresentam.

As relações entre a mineralogia da fração argila e os fenômenos de adsorção e dessorção de metais podem influir de maneira determinante na dinâmica desses íons nos solos e, conseqüentemente, na movimentação de cátions trocáveis.

Os solos por mais diferentes que possam ser, apresentam certos componentes estruturais muito definidos, os quais influenciam grandemente em sua capacidade de retenção de nutrientes e, também, de poluentes; devido a isso, vem sendo utilizado para funcionar como mitigador da capacidade de contaminação gerada pela disposição de resíduos em sua superfície. É tido como um dos meios mais promissores para a reciclagem de vários resíduos, objetivando melhorar as físicas do solo e, ou, fornecer nutrientes às plantas.

O potencial de retenção dos nutrientes ou poluentes se deve a algumas características do solo, destacando-se o pH, teor de matéria orgânica, teor e tipo de argila, capacidade de troca catiônica, mineralogia entre outros. Estes atributos influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução que, em conjunto, governam as formas de ocorrência dos componentes no solo. Como cada solo possui uma capacidade adsortiva própria, o conhecimento desta capacidade oferecerá subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático (BELOTTI, 2011).

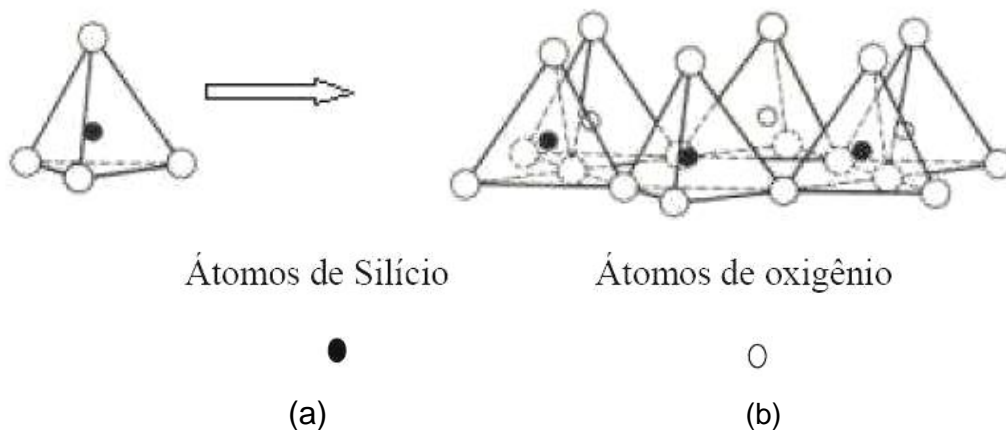
### **2.1.1 Minerais da fração argila**

A fração mineral do solo é constituída majoritariamente por seus constituintes inorgânicos, dessa forma, a influencia desses minerais na adsorção de contaminantes é bastante importante para se predizer a disponibilidade de poluentes à plantas, como suscetíveis a lixiviação e contaminação de aquíferos e lençóis freáticos. Os minerais prevaletentes na matriz inorgânica do solo de maior

importância para a retenção de cátions em regiões tropicais são os argilominerais, óxidos de ferro, alumínio e manganês (NAIDU e BOLAN, 2008).

Os argilominerais fazem parte do grupo conceituado como argilas que de acordo com a literatura é definido como o grupo de componentes do solo com diâmetro esférico específico menor que  $2\mu\text{m}$  (ALLOWAY, 1995; COULOMB, 2005). Por essa definição são considerados argilas os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, e os argilominerais. Devido à sua natureza coloidal, os materiais argilosos, de forma geral, apresentam uma superfície específica bastante significativa, que contribui consideravelmente para a adsorção e retenção de contaminantes despejados ao solo.

Argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e manganês hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros de silício ordenados de forma hexagonal (Figura 5), condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (Figura 6). Os argilominerais são assim classificados, pois a sua estrutura normalmente é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de  $2\mu\text{m}$  (COELHO, SANTOS e SANTOS, 2007).



**Figura 5.** (a) Representação de um tetraedro constituído de um átomo central e quatro átomos de oxigênio nos vértices. (b) Representação da folha tetraédrica vista de lado.



podendo ser citados: vermiculitas, esmectitas, micas entre outros. Devido à relativamente fraca ligação intercamadas, o que lhes permite expandir quando são umedecidos os torna minerais com elevada CTC (80-120 cmol kg<sup>-1</sup>) (COULOMB, 2005; McBRIDE, 1994; SELLINUS, 2004).

Em todos os argilominerais, com exceção da caulinita, a ocorrência de substituição isomorfa dentro da estrutura mineral leva a um desequilíbrio de carga permanente, que dá origem a uma carga negativa líquida na superfície do mineral. Por exemplo, isto pode ser causado por Al<sup>3+</sup> substituindo Si<sup>4+</sup> e/ou Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup> substituindo Al<sup>3+</sup> (SELLINUS, ALLOWAY, CENTENO *et al.*, 2004).

Os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês ocorrem em forma de cristais muito pequenos (micro-agregados de 10 a 100 nm) com elevada superfície específica (50 a 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e podem capear outros tipos de minerais (BELLLOTI, 2011, McBRIDE, 1989).

O teor desses minerais de ferro, manganês e principalmente alumínio estão relacionados como o grau de intemperização e a drenagem do solo, sendo majoritariamente encontrados em solos maduros que sofreram bastante intemperismos e que possuem boa permeabilidade. Existe um aumento progressivo na acumulação de alumínio, pois o alumínio tende a ser incorporado em minerais secundários resistentes que se acumulam no solo. Por esta razão, um indicador de intensidade de desgaste é a proporção SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (COULOMBE, DIXON e WILDING, 2005).

Os principais óxidos de ferro incluem ferrohídrita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), goetita (FeOOH) e hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo os dois últimos responsáveis pela coloração dos solos, amarelo para solo ricos em goetita e avermelhado para solos ricos em hematita. Para o alumínio, que é bem menos abundante que o ferro, o seu representante em solos é o mineral gibbsita (α-Al(OH)<sub>3</sub>) o qual pode derivar de qualquer tipo de mineral primário ou secundário que contenha alumínio em sua estrutura. O representante mais significativo no solo para o manganês é a pirolusita (FOTH, 1995).

Os óxidos de ferro, alumínio e manganês apresentam capacidades de adsorção dependentes do pH do solo o qual determinará se estarão carregados negativamente ou positivamente. De forma geral, suas cargas são negativas sob

condições neutras e alcalinas, e positivas sob condições ácidas. O excesso de carga superficial gerada é balanceada pela adsorção de quantidades equivalentes de ânions ou cátions, tornando esses óxidos constituintes importantes na retenção de contaminantes (BELOTTI, 2011; SCHWERTMANN, 1989).

### **2.1.2 Matéria Orgânica**

Todos os tipos de solo por definição contêm matéria orgânica embora que quantidade e o tipo possam variar consideravelmente, desde menos de 1% para solos bastantes intemperizados e de áreas semi-áridas, para mais de 10% em solos de regiões frias e húmidas. No do perfil do solo, a matéria orgânica é preferencialmente encontrada concentrada no horizonte superficial.

Segundo SANTOS e CAMARGO (1999), as substâncias húmicas são produto da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente através de reações de condensação, demetilação e oxidação) até macromoléculas resistentes a degradação biológica. A fração orgânica do solo, quando comparada com os componentes minerais dessa mesma matriz, caracteriza-se por elevada reatividade sendo capaz de interagir com íons e moléculas presentes na solução do solo dentro de uma ampla faixa de pH. Essa maior reatividade têm direta relação com sua grande área superficial e extensiva dependência de suas cargas com o pH, que na faixa média de pH de solos há uma predominância de cargas negativas facilitando a adsorção e complexação de cátions metálicos.

Vários pesquisadores têm identificado que a matriz orgânica apresenta um potencial adsorptivo bastante relevante, contudo, dependendo com qual o tipo de carbono orgânico predominante que o contaminante tenha se complexado ele poderá ser mais facilmente lixiviado que quando em sua forma livre no solo (NAIDU, 2008; CANELLAS, 2001).

## **2.2 RETENÇÃO DE METAIS AO SOLO**

Antigamente, a origem das áreas contaminadas estava relacionada ao desconhecimento de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos e à ocorrência de acidentes ou vazamento dos processos produtivos, transporte ou armazenamento de matérias

primas e produtos. Hodiernamente, as instituições ambientais classificam a geração de resíduos nos centros urbanos como um dos maiores problemas a serem enfrentados pela sociedade moderna. Além do registro de crescente contribuição *per capita*, o lixo mudou drasticamente a sua composição gravimétrica e química. Esse problema reverte-se de maiores preocupações, pela escassez de áreas apropriadas para as soluções de tratamento e disposição final, fato este agravado pelo crescimento urbanístico e pelos aspectos físicos topográficos, hidrogeológicos e ambientais.

Os conceitos modernos de gerenciamento de lixo urbano, amplamente difundidos nos países desenvolvidos, propõem modelos de gestão descentralizadas para cada tipo de resíduos gerados e priorizam a reutilização, o reuso e a reciclagem dos resíduos como os meios de garantir economia de energia e de recursos naturais.

Devido à prática de aplicação, de forma descontrolada, de resíduos em solos agrícolas, entre eles, resíduos inorgânicos contendo metais; e também devido ao tempo indefinido que esses elementos podem permanecer no solo, a seus impactos na saúde animal, humana e a contaminação de solo e água, o interesse de cientistas pela análise de metais em solos tem aumentado a cada dia. (COVELO, VEGA e ANDRADE, 2007).

A análise geoquímica de solos é muito utilizada para identificar áreas com alta e baixa concentração de elementos químicos (WELCH, ALLAWAY, HOUSE *et al.*, 1991), além de ser um excelente critério para julgar a extensão de acumulação de um determinado metal no solo (GUPTA, 1991), o que pode orientar os estudos da potencialidade de ocorrência de problemas nutricionais (em plantas e animais), de saúde e ambientais. As informações referentes à composição química dos solos brasileiros são escassas e encontram-se concentradas em algumas regiões do país, notadamente em São Paulo (MALAVOLTA, BOARETTO e PAULINO, 1991), e para alguns elementos, geralmente micronutrientes (VALADARES e CAMARGO, 1983; VALADARES e CATANI, 1975)

Os metais ocorrem no ambiente (solo, água, plantas, animais) em concentrações relativamente baixas (<0,1 % em peso) e por isso são chamados de elementos traços. Alguns são essenciais para as plantas (Mo, Cu, Zn, e Ni), para a

bactéria *Rhizobium* (Co) e para os animais (Mo, Cu, Zn, Se, As, Co, Cr). Os metais identificados como essenciais para as plantas e/ou animais, e também aqueles não essenciais (Cd, Pb, Hg), podem ser tóxicos em elevadas concentrações. (KING, 1996).

O termo “metais tóxicos” é preferido por alguns autores (KING, 1996,MCBRIDE, 1994) e alegam que se desenvolveu uma conotação negativa para o termo “metais pesados”, que estaria sempre associada à idéia de contaminação e poluição. Contudo, utiliza-se o termo contaminação por metais pesados quando ocorre o aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, enquanto que utiliza-se o termo poluição, quando esses aumentos de concentração prejudicam o ambiente (ALLOWAY, 1995).

Os metais são os poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem no solo e podem ter origem natural ou antropogênica. Alguns são tóxicos mesmo em concentrações muito baixas e sua toxicidade aumenta dependendo da sua fórmula química e características do solo (BRADL, 2004). Algumas características básicas do solo influenciam a adsorção dos metais e sua possível dessorção, destacando-se: pH, potencial redox, conteúdo de matéria orgânica, argila, óxidos de ferro, manganês e alumínio e seus hidróxidos. (ABID, 2011, BRADL, 2004, ALLOWAY, 1995).

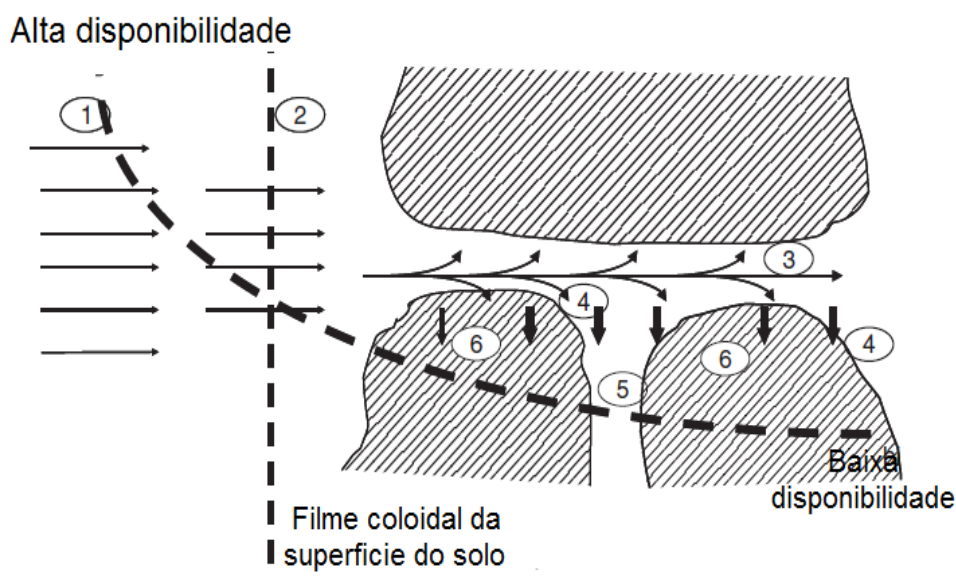
A disponibilidade ambiental de metais tóxicos não é apenas devido a sua abundância nos solos, mas também pela sua forma de distribuição. A distribuição dos metais e disponibilidade em perfis de solo pode descrever seu potencial de contaminação (NAN, 2011; SONG, 2009). A previsão da quantidade de metal adsorvido é uma tarefa complicada e depende das características do solo, do metal, do método de análise e outros.

Os estudos relativos a metais pesados nos ecossistemas têm indicado concentrações elevadas desses elementos em muitas áreas próximas a complexos urbanos, complexos industriais e de rodovias (COVELO, VEGA e ANDRADE, 2007).

Em solos contaminados, o transporte dos metais pode ser facilitado pela associação dos mesmos com partículas coloidais móveis, pela formação de complexos orgânicos e inorgânicos não-adsortivos à fase sólida do solo, pela competição com outros constituintes (orgânicos e inorgânicos) dos resíduos, pelos

sítios de adsorção e pela redução da disponibilidade de sítios superficiais devido à presença da complexa matriz. Os metais podem ser liberados gradualmente nas águas subterrâneas através da ação de processos subsuperficiais abióticos e bióticos. Pode também ocorrer modificações das formas químicas dos metais alterando seu potencial tóxico, sem que necessariamente se verifiquem alterações dos teores totais.

Após a entrada ao sistema do solo os contaminantes interagem com a fase sólida do solo através de uma série de processos de adsorção/dessorção, por precipitação/dissolução (Figura 7), incluindo a migração física em poros, a difusão para o interior da estrutura dos minerais primários e secundários da fase sólida. (NAIDU e BOLAN, 2008) e complexados com espécies orgânicas ou inorgânicas dissolvidas na solução do solo (ARTIOLA, 1997, BRADL, 2004, NAIDU *apud* SHUMAN, 1991).



**Figura 7.** Destino dos contaminantes no ambiente do solo (NAIDU, 2008)

Uma vez que a substância química é liberada para a solução do solo (1) ela cruza o limite poluição-fase sólida (2), através da qual é transportado para os microporos do solo preenchidos com o líquido da solução (3). Durante o transporte, a substância química interage com a superfície de colóide, quer através de interação Coulombica (adsorção não-específica) ou ligação covalente (adsorção específica) (4). Isto leva à ligação do produto químico para a superfície dos colóides do solo (4).

Uma vez ligado à superfície sólida, as substâncias químicas redistribuem entre a solução do solo e as fases orgânicas e minerais sólidos.

Esta redistribuição do soluto é uma função tanto da sorção específica e não específica sendo que a concentração do soluto na solução do solo é regulada por fatores ambientais, carga de contaminante adicionado e por todos os processos acima citados. Com o envelhecimento, as substâncias químicas inicialmente adsorvidas à superfície são redistribuídas lentamente para o interior dos agregados (5) com uma pequena proporção se difundindo para estrutura dos minerais (6) (NAIDU *apud* FISCHER, 1996).

Sem a interferência humana, as concentrações naturais dos metais no solo são muito variáveis e dependem do seu conteúdo no material de origem e do grau de intemperismo do solo. Para os metais cádmio e níquel, metais majoritariamente encontrados em baterias do tipo Ni-Cd, suas principais formas encontradas no solo são apresentadas a seguir: além de  $\text{Cd}^{2+}$  ele pode também formar muitos íons complexos como  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}^+$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$  e quelatos orgânicos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984). Sua concentração normal em solos de todo o mundo é reportada entre 0,02 e 6,20  $\text{mg kg}^{-1}$  (PUSCHENREITER, MUHAMMAD e WENZEL, 2012). Segundo (SINGH, NURSITA e LESS, 2009) a fração do cádmio em perfis de solo é predominantemente extraída com a utilização de ácidos fracos. O cádmio se mostrou o metal mais disponível em solos quando comparado a zinco, cobre e chumbo, e sua disponibilidade mostrou relação exponencial com o pH (DOMINGUEZ, MADRID, MARAÑÓN *et al.*, 2009).

Na solução do solo, o níquel predomina as seguintes formas:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiHPO}_4$ , e  $\text{NiCl}^-$  a pH menor que 7,0; e  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em solos com pH maior que 8,0 (MACEDO *apud* SADIQ e ENFIELD, 1984). Estudos mostram que a maior parte do níquel existente se encontra na fração residual do solo a qual é indisponível para as plantas (NAN 2011, TERZANO, 2007).

### 2.2.1 pH

O pH do solo é o fator mais importante no controle do comportamento químico de contaminantes inorgânicos no solo e muitos outros processos importantes nessa mesma matriz (PUSCHENREITER, 2012, SELLINUS, 2004, SONG, 2009) Diversos

processos são influenciados pelo valor do pH apresentado pelo solo: a solubilidade, precipitação, adsorção e complexação de íons metálicos.

Na maior parte dos solos de carga variáveis, tais como o solos tropicais bastante intemperizados, aumentando o pH do solo resultando num conseqüente aumento do número de sítios carregadas negativamente. De forma geral, esse aumento de cargas negativas no solo faz com que os íons metálicos tóxicos estejam mais fortemente retidos ao solo diminuindo assim a sua disponibilidade (SONG, GUO, XIAU *et al.* 2009).

### **2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)**

A CTC é o termo aplicado que leva em relação à atração eletrostática de íons carregados positivamente para com superfícies carregadas negativamente. Isso ocorre em vários minerais de argila, óxidos de Fe, Al e Mn, e matéria orgânica, sendo que o teor de argilominerálias presentes no solo e principalmente seu tipo são os principais fatores determinantes da CTC do meio, uma vez que, em geral, óxidos de Fe, Al e Mn contribuem pouco com a CTC em ambientes com pH abaixo de 7, apesar de estarem envolvidos em adsorções específicas em solo ácidos. (SELLINUS, ALLOWAY, CENTENO *et al.*, 2004)

Complexos de esfera-externa são formados quando há interposição de pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula da solução do solo. Essa estrutura do complexo é responsável por reações rápidas, reversíveis, estequiométricas, fracas e seletivas (MEURER, COSTA, BISSANI *et al.*, 2004).

A seletividade aos sítios adsorptivos do solo está diretamente relacionada com a valência dos cátions, sua concentrações, seu raio iônico e seus grau de hidratação. Quanto menor a valência e maior o grau de hidratação de um cátion menor será sua tendência a ser adsorvido (BRUMMER, GERTH e HERMS, 1986).

Solos texturalmente argilosos têm uma afinidade elevada para adsorção de espécies catiônicas tanto quanto solutos orgânicos e inorgânicos e isso ocorre devido a sua elevada CTC e a sua grande área superficial específica o que torna os contaminantes relativamente menos disponíveis que em solos texturalmente arenosos (NAIDU e BOLAN, 2008).

Segundo (ARTIOLA, WANG e BRUSSEAU, 1997) grande parcela dos metais é adsorvida ao solo em sítio de troca catiônica e estão, portanto, em competição com outros cátions naturalmente existentes pelos mesmos sítios de adsorção ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ), como também com os próprios metais tóxicos adicionados ao solo. A adsorção específica envolve a troca de cátions metálicos e ânions com ligantes da superfície para formar ligações parcialmente covalentes na rede cristalina do mineral. Isso resulta em íons metálicos sendo adsorvidos para uma extensão muito maior do que seria esperado pela troca catiônica de um solo (BRUMMER, GERTH e HERMS, 1986). Ambientes alcalino ou levemente ácido têm uma influência significativa sobre a forma química dos metais e parecem favorecer o mecanismo de adsorção (ABAT, McLAUGHLIN, KIRBY *et al.*, 2012). Os óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn são principais constituintes do solo envolvidos nas reações de adsorção específica (ALLOWAY, 1995, SELINUS, 2004).

Alguns metais podem também difundir para dentro da estrutura de minerais como nas goetitas, óxidos de manganês, esmectitas, e alguns outros minerais. O alcance relativo da difusão de íons metálicos aumenta com o pH até próximo ao valor do pK quando  $\text{M}^{2+} = \text{MOH}^+$  na superfície mineral. Acima deste pH o  $\text{MOH}^+ > \text{M}^{2+}$  e a difusão relativa decresce. A difusão relativa para o Cd, Ni e Zn decrescem na ordem  $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd}$  e pode ser relacionado com seus diâmetros iônicos ( $\text{Ni}^{2+} = 0,69\text{nm}$ ,  $\text{Zn}^{2+} = 0,74\text{nm}$  e  $\text{Cd}^{2+} = 0,97\text{nm}$ ). A adsorção de metais por goetitas compreendem três diferentes passos: primeiro a adsorção de superfície; segundo, a difusão para dentro de partículas de goetita e terceiro a adsorção e fixação em posições dentro das partículas minerais. (BRUMMER, GERTH e HERMS, 1986).

Segundo (McBRIDE, 1989) existe relação entre a extensão da adsorção específica de metais ao solo e suas características peculiares, tais como potencial químico, eletronegatividade, grau de hidratação e constante de hidrólise.

### **2.2.3 Coprecipitação**

Coprecipitação é definida como uma simultânea precipitação de um agente químico em conjunto com outros elementos por qualquer mecanismo e em qualquer extensão (SPOSITO, 1983). Os tipos de sólidos mistos comumente formados incluem minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e calcita na qual tenha ocorrido substituição isomórfica (Tabela 1). A coprecipitação de  $\text{Cd}^{2+}$  também pode

ocorrer na camada superficial de calcita quando esta entra em contato com soluções contendo cádmio, e o  $\text{Cd}^{2+}$  remanescente na solução precipita na forma de  $\text{CdCO}_3$  (ALLOWAY, 1995, SELINUS, 2004)

**Tabela 1.** Metais encontrados em solos nos minerais secundários

Mineral	Metal traço Coprecipitado
Fe Óxidos	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Mn Óxidos	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Ca Carbonatos	V, Mn, Fe, Co, Cd
Argilominerais	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

### 2.3 BATERIAS Ni-Cd

Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) cerca de 1% do lixo urbano é constituído por resíduos sólidos contendo elementos tóxicos (FONTOURA, 1998). Dentre esses resíduos destacam-se as baterias que apresentam em sua maioria metais bastantes prejudiciais à saúde humana como a todo o meio ambiente, tais como: o chumbo, cobre, zinco, manganês, lítio, mercúrio, níquel, e cádmio.

Quando se deseja abordar a extensão da contaminação por baterias do tipo Ni-Cd deve-se ter uma atenção especial aos últimos dois metais citados acima, uma vez que seu percentual pode perfazer até 20% m/m e 15% m/m para níquel e cádmio, respectivamente (RUDNIK e NIKIEL, 2007). Baterias Ni-Cd são consideradas do tipo secundárias, ou seja, recarregáveis, que podem ser portáteis ou de grandes unidades para indústrias, sendo as portáteis mais utilizadas (PUTOIS, 1995).

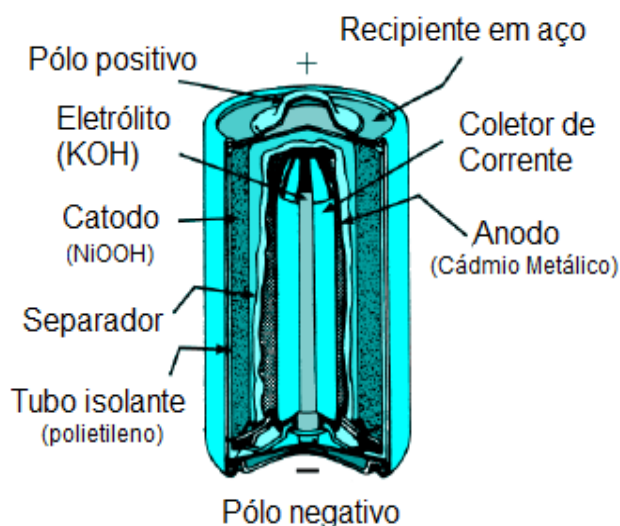
O comportamento dessas baterias já é bastante conhecido uma vez que sua aplicação data desde a década de 1950. Apesar de sua tecnologia e seu comportamento já serem bastante conhecidos há uma necessidade em desenvolver novas tecnologias mais sustentáveis e menos agressivas ao meio ambiente.

A partir da década de 1990 dois novos tipos de bateria vem sendo utilizadas em substituição às baterias Ni-Cd, sendo elas a níquel metal hidreto (NiMH) e a íons Lítio. Não obstante, a menor agressividade desses tipos de baterias ao meio ambiente, ainda lhe são imputadas desvantagens em relação às baterias Ni-Cd,

podendo ser citado: preço mais elevado de sua produção (DaSILVA, LACERDA, MAGESTE, *et al.* 2009) e menor confiabilidade quanto ao seu desempenho.

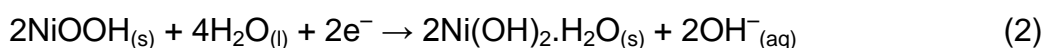
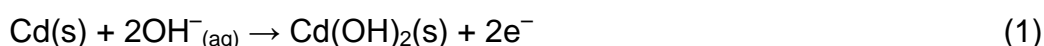
Baterias Ni-Cd são fontes de energia amplamente usadas em dispositivos eletrônicos portáteis. Essa enorme demanda se deve as várias vantagens, tais como, o custo reduzido, alta densidade de energia e alta capacidade de carga (FREITAS, PENHA e SIRTOLI, 2007).

Como pode ser observado (Figura 8), uma bateria do tipo Ni/Cd é constituída basicamente por um anodo formado por uma liga de cádmio e ferro e um catodo de óxido e hidróxido de níquel (III) imersos em uma solução aquosa de KOH e LiOH em uma concentração variando de 20% e 28% em massa (DaSILVA, LACERDA, MAGESTE *et al.*, 2009).



**Figura 8.** Estrutura básica de uma bateria Ni/Cd (BOCCHI, 2010)

Durante o processo de descarga, o cádmio metálico é oxidado a hidróxido de cádmio no anodo segundo a reação (1) e o hidróxido(óxido) de níquel(III) é reduzido a hidróxido de níquel(II) hidratado no catodo segundo a reação (2) resultando na seguinte reação global (3) (NOGUEIRA, 1999, WINANDY, 2003).





$\text{Ni}(\text{OH})_2$ , o material precursor ativo no eletrodo de níquel, é um semiconductor do tipo p, que pode reduzir significativamente a densidade de corrente no eletrodo positivo que o contem (WANG, CHEN, PAN *et al.*, 2003). A adição de cobalto e seus compostos podem minimizar a resistência interna do eletrodo entre as partículas de hidróxido de níquel, e assim, reduzir a resistência do eletrodo de níquel (TU, 2004, SJOVALL, 2000).

## 2.4 CÁDMIO E NÍQUEL NO MEIO AMBIENTE

Os metais diferem de outras substâncias tóxicas, devendo ser tomado os maiores cuidados possíveis quanto a sua utilização e disposição, uma vez que eles não são gerados nem destruídos por seres humanos nem pelo ambiente, o que os torna potencialmente tóxicos em qualquer ambiente e sob quaisquer condições. Os metais provavelmente são a mais antiga toxina conhecida pelos humanos e têm sua toxicidade reforçada através da acumulação em tecidos vivos e conseqüente biomagnificação na cadeia alimentar. (WANG, CHEN, PAN *et al.*, 2003).

As baterias Ni-Cd possuem substâncias que apresentam perigo ao meio ambiente e a saúde humana, destacando-se os metais cádmio e níquel que são os componentes tóxicos prevaletentes nesse tipo de bateria. O cádmio, diferentemente do níquel, é um metal que não possui nenhuma função importante para a manutenção da saúde de plantas nem de animais e esse motivo o torna um metal tóxico muito perigoso (MACEDO apud AGARWALA, 1977), enquanto o níquel em concentrações comumente abaixo de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  apresenta aspectos positivos para o desenvolvimento de plantas destacando-se: participação na estrutura e funcionamento da enzima uréase; influência no complexo enzimático hidrogenase, aumentando a eficiência da fixação de nitrogênio em leguminosas (MACEDO apud KLUCAS, 1983).

O níquel e o cádmio são metais fitotóxicos podendo ser absorvidos pelas plantas através da respiração, através de água contaminada usada na irrigação, fertilizantes e, atualmente, a maior utilização de lodo de esgoto como fertilizante natural tem se mostrado preocupante, visto que lodo de esgoto pode conter até 1500 mg de cádmio por quilograma de lodo seco, levando a uma contaminação bastante

expressiva do solo e conseqüentemente de plantas e vegetais ali existentes (GOYER e CLARKSON, 1996).

A fitotoxicidade do níquel é resultado de sua ação no fotossistema, causando distúrbios no ciclo de Calvin e inibição do transporte elétrico por causa das quantidades excessivas de ATP e NADPH acumuladas pela ineficiência das reações de escuro (BRETON apud KRUPA, 1993).

A meia-vida do cádmio em seres humanos é de 20-30 anos, ele se acumula principalmente nos rins, no fígado e nos ossos, podendo levar à disfunções renais e osteoporose. A bioacumulação de cádmio em organismos aquáticos e marinhos pode chegar a ser centenas de vezes maior que a concentração na água (CALLAHAN, SLIMAK, GABEL *et al.*, 1979).

A absorção de compostos de cádmio através da pele é negligenciável. Entre 10 e 50% do cádmio inalado pode ser absorvido, com o grau de absorção é maior para partículas menores do que para os vapores e as partículas de poeira maiores. Seres humanos absorvem 5-10% de cádmio ingerido. A ingestão de grandes quantidades de cálcio, zinco, ou ferro aumenta o grau de absorção, por exemplo, em indivíduos deficientes em ferro, a taxa de absorção gastrointestinal pode ser tão elevada quanto 20% (NORDBERG, FOWLER, NORDBERG *et al.*, 2007).

Os solos agrícolas contêm níquel em níveis que variam de 3 - 1000 mg kg<sup>-1</sup>, em 78 amostras de solo de floresta do nordeste dos Estados Unidos da América, as concentrações de 8,5-15 mg kg<sup>-1</sup>, foram relatadas (WHO, 1996). A fitotoxicidade do níquel varia com a concentração de níquel na solução do solo, bem como com a espécie de planta. Em média apresentando efeitos fitotóxicos em concentrações superiores a 50 mg kg<sup>-1</sup>.

Embora seja um metal essencial ao organismo humano, o níquel se torna um metal tóxico em concentrações elevadas, e essa toxicidade se desenvolve através da exposição humana constante que pode ser por inalação, ingestão e contato com a pele. A principal rota ocupacional é a exposição ao Ni através da inalação e a de menor grau através do contato com a pele, sendo que o contato com a pele pode vir a causar dermatite, principalmente em mulheres, devida a utilização de bijuterias (GOYER e CLARKSON, 1996). A absorção de níquel pelo corpo através do sistema

gastrointestinal não é tão significativa, perfazendo apenas 5% da quantidade ingerida (NORDBERG, FOWLER, NORDBERG *et al.*, 2007).

O teor de cádmio total naturalmente encontrado deste elemento no solo é extremamente baixo, variando entre 0,01 a 3,0 mg kg<sup>-1</sup> (PAIS & JONES JUNIOR, 2000). Geralmente, concentrações de cádmio acima de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> evidenciam contaminação do solo (McBRIDE, 1994).

A afinidade do cádmio por alguns constituintes do solo é discutida por Ross (1994), citando vários autores. Na sua revisão, o autor verificou que grande parte das referências utilizadas associa aos óxidos de Fe e Mn a afinidade de alguns elementos, colocando o cádmio como de menor afinidade dentre os citados. Sendo assim, pode-se estabelecer que a disponibilidade deste elemento seja maior para os solos que tenham sua origem associada às rochas máficas (COSTA, GUILHERME, CURI *et al.*, 2004).

No solo o cádmio pode ser encontrado adsorvido, por atração eletrostática, em sítios com carga negativa das argilas, complexados à matéria orgânica e óxidos hidratados, adsorvidos ou coprecipitados com óxidos, hidróxidos de ferro, manganês e alumínio, precipitados com carbonato, bicarbonatos e fosfatos, fixados no interior da rede cristalina da argila ou ainda em solução. Segundo McBRIDE (1994), em pH abaixo de 6,0 o íon Cd<sup>+2</sup>, livre em solução, forma ligações fracas com a matéria orgânica e óxidos, o que provoca uma média a alta solubilidade e mobilidade. Em solos neutros e alcalinos a solubilidade e disponibilidade deste elemento é muito baixa, resultando, conseqüentemente, em baixa mobilidade.

Em 1986, o consumo americano de cádmio foi de 4800 toneladas. Desse total, 26% (1268 toneladas) foram usados na produção de baterias. Estimou-se, também, que 73% (930 toneladas) foram para os depósitos de lixo municipal. O descarte das baterias de níquel-cádmio nos lixos municipais representa cerca de 52% de todo o cádmio dos lixos municipais todo ano.

## **2.5 POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS e RESOLUÇÃO CONAMA 420/09**

A resolução CONAMA 420/09 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece

diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Considerando a necessidade de prevenção da contaminação do solo visando à manutenção de sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas estabeleceu que os valores orientadores de qualidade do solo (VRQ'S) seriam estabelecidos em até 4 anos após a publicação dessa norma.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece diversas diretrizes em suas resoluções a fim de reduzir a contaminação do meio ambiente. O Brasil, antes de 2010, ainda não possuía uma lei que disciplinasse em âmbito nacional a questão dos resíduos sólidos. Um ponto bastante importante quando se visa a uma política ambiental sustentável, uma vez que a destinação dos resíduos sólidos se insere entre as principais preocupações mundiais, no enfrentamento das mudanças climáticas, no questionamento do atual padrão de produção e consumo e na preservação dos recursos naturais.

No Brasil, realizaram-se alguns levantamentos dos teores de metais e de contaminantes nos solos brasileiros, entretanto, ainda não se definiram seus níveis de referência para uma possível avaliação de contaminação. O estado de São Paulo foi o primeiro estado brasileiro a dispor de valores de referência de qualidade próprios para a avaliação dos graus de poluição do solo e das águas subterrâneas.

Os Valores de Referência de Qualidade, (VRQ) é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que indica as condições de um solo considerado limpo ou de águas subterrâneas em seu estado natural, é determinado com base em interpretação estatística de análise físico-química de amostras de diversos solos.

O Valor de prevenção (VP) indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os seres humanos e os animais e a qualidade das águas subterrâneas. Indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos. Quando este valor é excedido podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e das águas subterrâneas e devem ser usadas medidas preventivas de contaminação.

O valor de Intervenção (VI) indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à

saúde humana. Quando excedido, requer alguma forma de intervenção na área avaliada. Para o solo, foram estabelecidos três cenários de exposição à contaminação: agrícola (área de proteção máxima), residencial e industrial. (CONAMA 420/2009)

**Tabela 2.** Valores Orientadores de Referência de Qualidade de Prevenção e de Intervenção. (CONAMA 2009)

Substância	Água Subterrânea ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ em peso seco)		
	Intervenção	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio	5	1,3	3	8	20
Níquel	20	30	70	100	130

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) mostra-se de grande importância, pois passa a implementar: a proibição de manutenção e implementação de lixões e de aterros controlados; a logística reversa obrigatória para fabricantes, distribuidores e comerciantes de pilhas, baterias, embalagens de agrotóxicos entre outros materiais tóxicos; a destinação ambientalmente adequada para resíduos de construção civil. Essa política passou a expressamente determinar os responsáveis pela coleta e também determina às punições aplicáveis a quem descumprir às normas estabelecidas pelo mesma.

Em suma, a deposição inadequada de resíduos sólidos não se resume a questão de sujeira e restos, trata-se problemas de preservação de solo, de florestas, de recursos hídricos, ou seja, de problemas com a preservação de todo o ecossistema. No tocante à questão específica das pilhas e baterias, a PNRS estabelece a obrigatoriedade de sistema de logística reversa envolvendo todo o setor produtivo e distributivo até o consumidor final visando ao manejo correto de produtos usados com alto potencial de impacto ambiental. (PNRS, 2010)

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 GERAL**

Determinar a concentração dos metais cádmio e níquel na forma disponível e residual no solo, provenientes da degradação de uma bateria Ni-Cd e correlacioná-los com os valores estabelecidos pela resolução CONAMA 420/09.

#### **3.2 ESPECÍFICOS**

- Quantificar  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  na solução lixiviada da coluna do solo, após 18 meses em contato com a bateria;
- Estudar a mobilidade dos metais cádmio e níquel nas colunas de solo;
- Avaliar a distribuição dos metais nas formas solúvel, trocável, parcial e total no solo;
- Determinar o grau de contaminação causado pela disposição inadequada da bateria Ni-Cd ou de dispositivos que a contenham diretamente no solo.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BATERIAS Ni-Cd**

Bateria Ni-Cd descarregada, do tipo AA, produzidas por Toshiba (3.6 V, 600 mAh), foram utilizadas nesta pesquisa. A composição média da bateria é de 25% em massa do anodo, composto principalmente por cádmio metálico, 34% em massa do catodo, composto principalmente por hidróxido de níquel, partículas de cobalto e o restante da bateria composto de aço, separador e coletores de corrente.

### **4.2 COLETA, PREPARAÇÃO E ANÁLISE DO SOLO**

A coleta da amostra de solo foi realizada a uma profundidade de 20 cm próximo ao km 277 na Rodovia do Contorno, em Cariacica - ES. O local da amostragem foi selecionado levando-se em consideração a topografia, cor, textura, e bem como a ausência de atividade antrópica direta sobre o solo.

Os parâmetros determinados para caracterização do solo foram: pH em água, carbono orgânico, capacidade de troca catiônica (CTC) e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês (EMBRAPA,1997). Segundo a Resolução CONAMA 420 de 2009, as determinações do pH em água, CTC e dos teores de carbono orgânico, argila, silte, areia, óxidos de ferro, alumínio, manganês e silício devem seguir as metodologias analíticas definidas pela EMBRAPA.

Os cátions trocáveis (Ca, Mg, Al) extraídos com solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, (H+Al) com o extrator Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, P e K extrator Mehlich e os teores de óxidos de ferro, alumínio e manganês obtidos após ataque com ácido sulfúrico segundo EMBRAPA, 1997.

### **4.3 DETERMINAÇÃO DO pH e PCZ DO SOLO**

O pH do solo antes e após o processo de lixiviação foi determinado em H<sub>2</sub>O e em solução de KCl 1,0 mol/L (EMBRAPA, 1997).

A amostra de solo foi desagregada manualmente, seca ao ar e passada em peneira de 2 mm de malha para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Em um recipiente plástico foi colocado uma quantidade de TFSA equivalente a uns 10 mL e adicionado 25 mL de água deionizada. Agitação com bastão de vidro,

ocasionalmente, por 2 horas. Foi feita a mesma operação em outro recipiente usando agora 25 mL de solução KCl 1 mol/L, em vez de água deionizada. Após o tempo de espera, foi feita uma agitação novamente e determinado imediatamente o pH da amostra por meio de um pHmetro.

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado por intermédio de curvas de titulação potenciométricas de amostras do solo a diferentes concentrações salinas (EMBRAPA, 1997)

#### **4.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA**

A TFSA foi tratada para separação das frações areia, silte e argila as quais foram pesadas determinando a porção de cada uma delas (EMBRAPA, 1997). Uma porção da TFSA foi tratada com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para dispersão das partículas. A fração areia foi separada passando-se a suspensão por peneira de 0,052mm secou-se em estufa e, então, foi pesada (% de areia). A fração argila foi separada da fração silte por repetidas sifonações em profundidades calculadas de acordo com a lei de *Stoke*. A suspensão de argila foi acidificada com solução de HCl, seca em estufa e pesada (% de argila). A fração silte remanescente foi seca em estufa e pesada (% de silte).

#### **4.5 ANÁLISE MINERALÓGICA**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um espectrômetro de Raios X em D8 Advance da Bruker, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite de feixe difratado, a uma faixa de escaneamento de  $1^\circ 2\theta/\text{min}$ . Os espectros de Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  a temperatura ambiente e foram obtidos em um espectrômetro de transmissão convencional e aceleração constante, utilizando-se uma fonte de  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ . A escala de velocidade Doppler foi calibrada com uma folha de  $\alpha\text{-Fe}$  como absorvedor, a qual também foi usada como referência de deslocamento isomérico. Todos os espectros foram ajustados numericamente com programas de mínimos quadrados (BRAND, 1999)

#### **4.6 ANÁLISE DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)**

A caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no solo foi realizada em um PerkinElmer Spectrum 400 com acessório de ATR (reflectância total atenuada) com cristal de ZnS.

#### 4.7 COLUNAS DE SOLO

Após a caracterização das amostras, foram montadas duas colunas de solo (Figura 9) em bureta de 1,0 litro ( $h = 20\text{ cm}$  e  $\varnothing\text{ int} = 10\text{ cm}$ ), com aproximadamente 1,0 kg de solo em cada coluna, denominadas colunas A e B.



**Figura 9.** Colunas de solo utilizadas no experimento.

Na coluna A foi colocada uma mistura contendo 0,230 g de cloreto de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 0,219g de nitrato de cádmio tetrahidratado ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Na coluna B foi colocada uma bateria Ni-Cd descarregada pesando 36,477 g, a qual teve seus invólucros parcialmente rompidos. Em seguida adicionou-se nas colunas A e B, água deionizada (Milli-Q<sup>®</sup>) até a marca de 1000 mL e deixou-se em repouso durante 15 dias.

Após este período foi coletado 300 mL da solução lixiviada e, em seguida, completou o volume das colunas até a marca de 1000 mL, com uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio, pH = 5,1 com o objetivo de lixiviar os sais e promover a degradação e lixiviação dos metais presente na bateria. A cada 15 dias foram coletadas as amostras da solução lixiviada. Após cada coleta completou-se o volume até a marca de 1000 mL com solução de ácido acético/acetato de sódio, com o cuidado de não deixar a coluna secar. Este procedimento foi realizado durante um período de 18 meses. Finalizado o procedimento de lixiviação, o solo foi removido, seco em estufa e passado em peneira de 2 mm de malha e analisado.

#### **4.8 REAGENTES**

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagente de grau analítico. HNO<sub>3</sub>, HCl, HF, KCl, acetato de sódio sólido (Merck, Germany), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Ácido Acético glacial, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (VETEC Quimica Fina, RJ – Brasil), membrana de acetato de celulose (0,45 µm Millipore®). A água utilizada foi água ultrapura produzida por sistema que utiliza a troca de íons na purificação, apresentando resistividade de 18MΩ.cm a 25°C (Milli-Q®). Como a determinação de elementos em baixa concentração na amostra exige que o material utilizado para estocar as amostras e soluções seja livre de contaminantes todos recipientes de vidro e polipropileno foram deixados em solução de HNO<sub>3</sub> 10% por um período mínimo de 24 h e, em seguida, foram lavados com água destilada e deionizada obtida pelo uso de um sistema Milli-Q de purificação (Millipore Corp., USA).

Após a estocagem das amostras e soluções essas foram mantidos em refrigeração a 4 °C e longe da luz antes do uso. Foram utilizadas solução padrões para cada metal (Specsol® Padrões para Plasma) contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de cádmio e níquel adquiridas da Quimlab. Essas soluções foram sequencialmente diluídas em HNO<sub>3</sub> 2% a fim de se obter a curva analítica para cada metal.

#### **4.9 INSTRUMENTAL**

As medidas foram realizadas utilizando um instrumento de ICP OES PerkinElmer® Optima™ 7000 DV (PerkinElmer, Inc. Shelton, CT, USA) equipado com software WinLab32™ versão 4.0 para medidas seqüenciais de todos os elementos de interesse. Configuração radial, monocromador duplo e detector de

estado sólido CCD para identificação e quantificação dos metais. Argônio (99,999%, grau 5.0), Nitrogênio (99,999%, grau 5.0) (White Martins, ES - Brasil) foram os gases utilizados. As condições instrumentais de operação do ICP OES são apresentados na Tabela 3. Todas as medidas realizadas foram feitas monitorando-se as linhas de emissão para cada metal de forma a obter o menor grau de interferências.

**Tabela 3.** Condições instrumentais de operação do ICP OES

ICP		
Frequencia do Gerador (MHz)	40	
Diametro interno da tocha (mm)	1,9	
SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRA		
Câmara de Nebulização	Ciclônica de Teflon	
Nebulizador	Concêntrico de Teflon	
PARÂMETROS		
Metal	Cádmio	Níquel
$\lambda$ (nm)	228,802	231,604
Limites de Detecção (mg L <sup>-1</sup> )	0,002	0,013
Potencia do Plasma (W)	1300	
Taxa de fluxo do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15	
Taxa de fluxo do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,2	
Taxa de fluxo do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,8	
Altura de observação (mm)	18	
Taxa de fluxo da amostra, (mL min <sup>-1</sup> )	1,2	
Replicatas	3	

#### 4.10 QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NA SOLUÇÃO LIXIVIADA

O teor de metais nas soluções provenientes de cada processo de lixiviação nas colunas A e B foram analisados por ICP OES, em uma configuração radial de chama, em comprimentos de onda nos quais a sensibilidade seria a melhor esperada, previamente estabelecido.

#### 4.11 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CÁDMIO E NÍQUEL NO SOLO

#### **4.11.1 Determinação dos metais solúveis – Extração com H<sub>2</sub>O**

A concentração dos metais solúveis na solução do solo foi obtida utilizando-se do método de extração descrito por (BENDICHO, DE LA CALLE, PENA *et al.*, 2012). Pesou-se cerca de 1,0 g de TFSA em um béquer de 100 mL, adicionou-se 50 mL de água deionizada (Milli-Q<sup>®</sup>) e então levou-se à agitação em equipamento de ultrassom por período de 1 hora à temperatura ambiente.

A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e o filtrado recolhido em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de HNO<sub>3</sub> a 2% v/v, e os metais foram analisados por ICP OES.

#### **4.11.2 Determinação dos metais trocáveis – Extração com KNO<sub>3</sub>.**

A concentração dos metais trocáveis nas amostras de solo das colunas A e B foram obtidas utilizando-se do método proposto por COSTA *apud* STOVER, 1975.

Pesou-se cerca de 1,0 g de TFSA em um erlenmeyers de 125 mL, adicionou-se 50 mL de solução de KNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>, então, levou-se a agitação em equipamento de ultrassom por período de 1 h à temperatura ambiente.

A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e o filtrado recolhido em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de HNO<sub>3</sub> a 2% v/v, e os metais foram analisados por ICP OES.

#### **4.11.3 Determinação dos metais disponíveis – Abertura parcial**

A concentração dos metais disponíveis nas amostras de solo das colunas A e B foram obtidas utilizando-se do método de abertura USEPA 3050B. Esse método combina o uso de dois ácidos fortes, o ácido nítrico e o ácido clorídrico, além de um poderoso oxidante, o peróxido de hidrogênio (USEPA 3050B, 1996).

Pesou-se cerca de 1,0 g de TFSA em um béquer de 100 mL, adicionou-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1 e aqueceu em chapa a uma temperatura de 95°C por 30 min. Adicionou-se 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v, levou ao aquecimento novamente por mais 30 min, até a redução do volume para 5 mL. Em seguida adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e levou ao aquecimento por mais 30 min.

A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, lavada com 15 mL de HCL 1:1 previamente aquecido a 70°C. O filtrado foi recolhido

em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 2% v/v, e os metais foram analisados por ICP OES.

#### **4.11.4 Determinação dos metais totais – Abertura total**

A concentração total dos metais no solo foi obtida através da digestão baseada no método de abertura USEPA 3052 adaptado (USEPA 3052, 1996).

Pesou-se cerca de 0,25 g de TFSA em um béquer de 100 mL, adicionou-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e levou ao aquecimento em banho de areia até total evaporação do ácido. Foi adicionado 10 mL de uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$  1:10 e aquecido até total evaporação. Em seguida foi adicionado 10 mL de HF concentrado e evaporado totalmente. Por fim adicionou-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado realizou-se o aquecimento durante 15 min.

A solução obtida foi filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  e o filtrado recolhido em balão de 100,00 mL e aferido com uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 2% v/v, e os metais foram analisados por ICP OES.

### **4.12 QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NA BATERIA APÓS O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO**

A determinação dos metais na bateria após a lixiviação foi realizada conforme método de digestão dos componentes das baterias e pilhas proposto por (AFONSO, SILVA e CAMARA, 2011).

Os componentes internos da bateria foram separados, pesados em balança analítica e conservados em dessecador à temperatura ambiente. Em seguida, foram colocados em um béquer de 1 L, adicionado 250 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio pH 5,1 e colocado em ultrassom por período de 1 h à temperatura ambiente. A solução resultante foi filtrada, recolhida em balão de 100,00 mL, aferido com uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 2% v/v, e os metais foram analisados por ICP OES.

A parte sólida resultante do procedimento anterior foi colocado em um reator químico aos quais adicionou-se lentamente 180 mL de água-régia recém

preparada. A amostra foi homogeneizada por agitação manual e permaneceu em repouso por 24 h, visando garantir a digestão completa. A solução resultante foi filtrada, recolhida em balão volumétrico de 500,00 mL, aferido com uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 2% v/v, e os metais foram analisados por ICP OES.

#### **4.13 FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL**

Uma síntese dos procedimentos experimentais mais importantes realizados neste experimento pode ser visualizada no fluxograma ilustrativo (Figura 10).

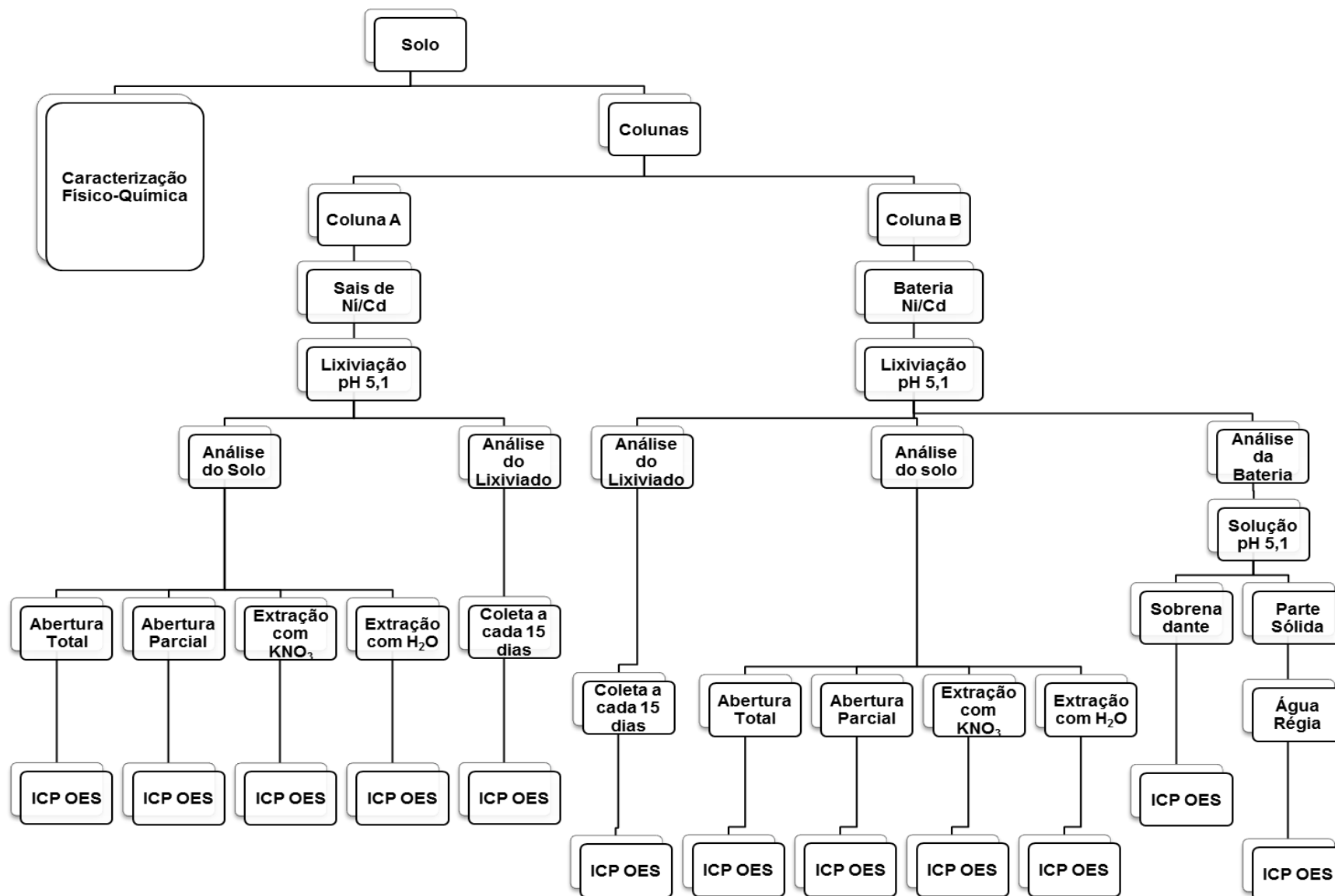


Figura 10. Fluxograma ilustrativo dos procedimentos realizados

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Os resultados das caracterizações físicas do solo são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Análise do pH e Granulométrica da TFSA

Amostra	pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	PCZ	Umidade	Areia	Silte	Argila
					% (m/m)		
Solo	5,1	3,9	4,8	6,0	23,1	7,3	63,6

A partir dos teores de areia, silte e argila no solo foi determinada a classificação textural do mesmo. Altos teores da fração argila (64% em massa do solo seco) o classifica como um solo argiloso (EMBRAPA, 2006).

Dentre as principais variáveis investigadas em estudos de adsorção, o pH é um dos parâmetros que influencia significativamente nas reações de adsorção de metais por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (JENNE, 1998). Em valores de pH baixo, solos ácidos, há uma competição do metal com os íons H<sup>+</sup> pelos sítios de adsorção. Com o aumento de pH, essa competição vai diminuindo e os metais são mais facilmente retidos pelos sítios de ligação dos componentes do solo, reduzindo, conseqüentemente, suas concentrações em solução.

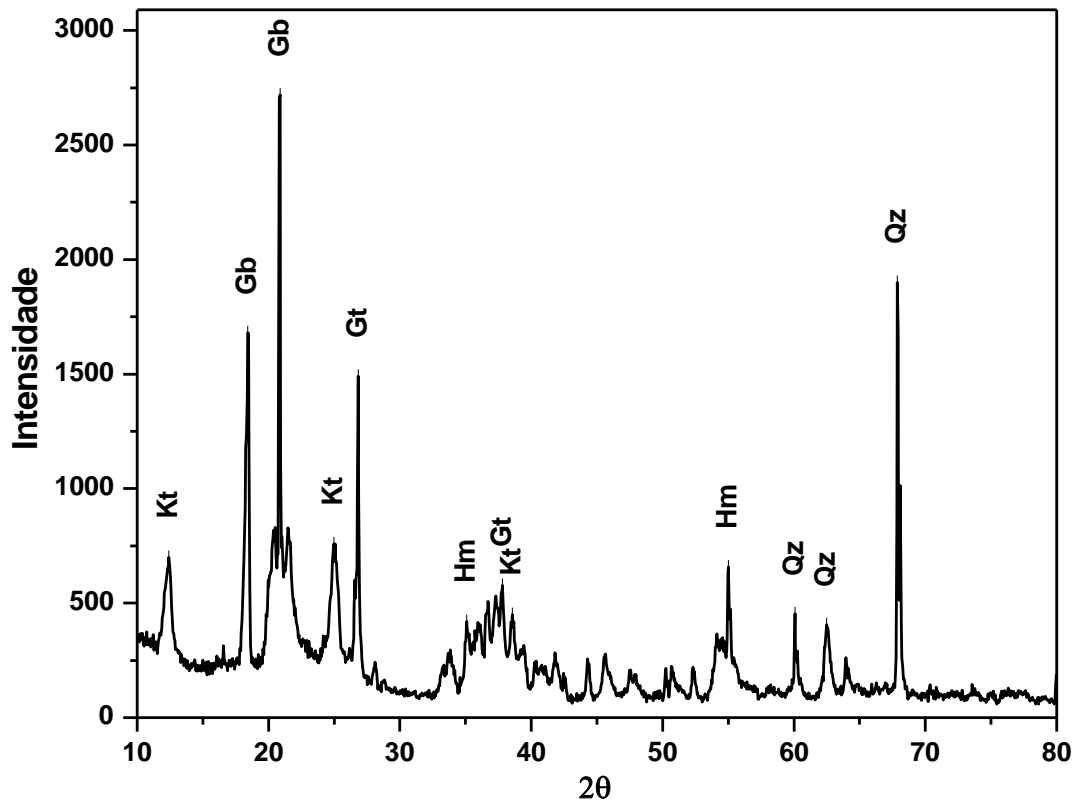
Verifica-se que os valores de pH encontrados no solo estudado possui caráter ácido, como já era de se esperar por ser um solo bastante intemperizado. Os valores de pH encontrados em KCl podem ser atribuídos ao efeito de que a solução de KCl em contato com a amostra de solo, induz a troca de cátions devido à maior concentração dos íons K<sup>+</sup> liberando íons H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> para a solução, com conseqüente aumento da acidez.

Esse menor valor de pH quando medido em KCl e o PCZ indicam que o solo estudado possui sítios ativos possíveis de realizarem adsorção de metais. As concentrações de ferro, alumínio e manganês determinadas por ICP OES (Tabela 5) e os teores de cátions trocáveis (Ca, Mg, Al), (H+Al), P e K (Anexo A) apresentam uma correlação direta com as características do solo (idade, mineralogia e classificação textural). Os teores de cádmio e níquel no solo estudado ficaram abaixo do limite de detecção.

**Tabela 5.** Análise Química da TFSA

Amostra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
% (m/m)			
Solo	12,44	12,53	0,0133

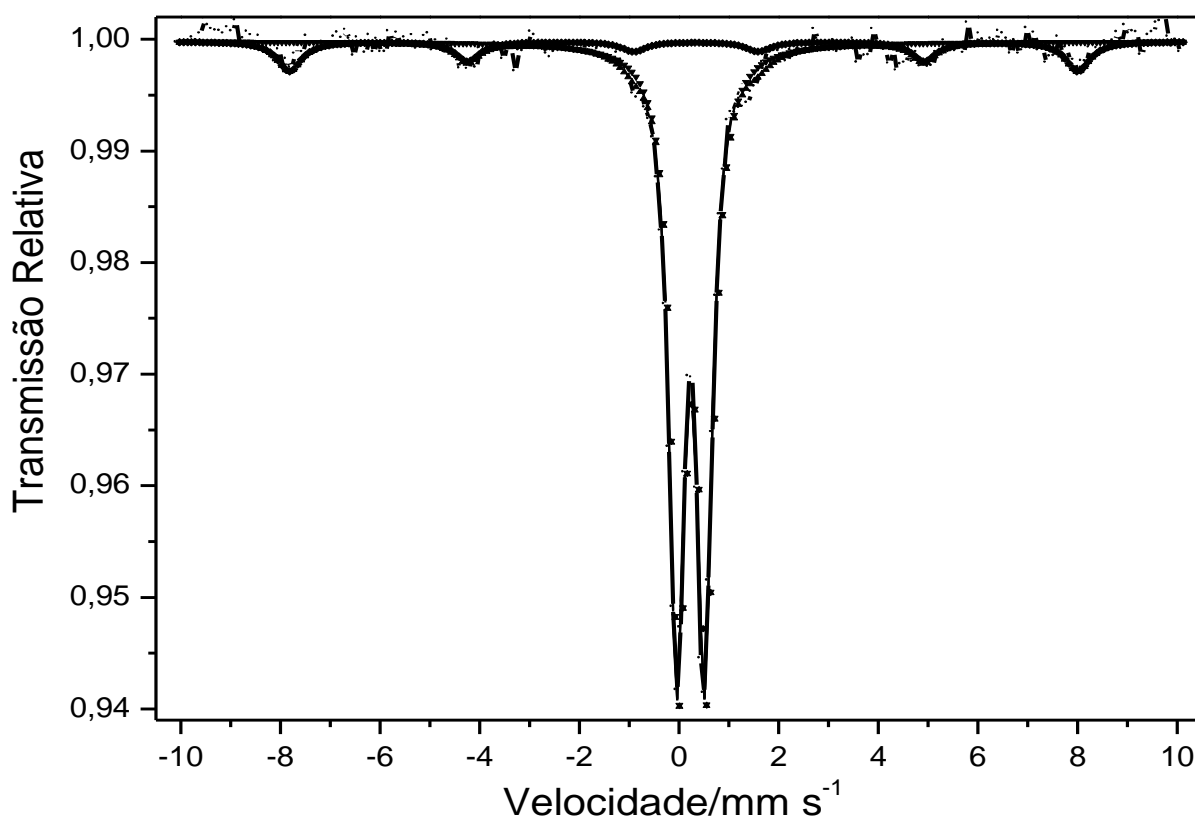
As análises mineralógicas da terra fina seca ao ar (TFSA) por difratometria de raios X (Figura 11) mostra a predominância de minerais de argila, como caulinita, gibsitita, e dos óxidos de ferro hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goethita (FeOOH), compatíveis com o grau de intemperismo dos solos estudados. Para se obter uma melhor caracterização das fases mineralógicas presentes contendo ferro, foram realizadas medidas Mössbauer a temperatura ambiente.



**Figura 11.** Difratogramas de DRX da fração argila solo obtidos com Cu K $\alpha$  (Kt = caulinita, Gb = Gibsitita, GT= goethita, Hm = Hematita e Qz = Quartzo)

A análise Mössbauer de <sup>57</sup>Fe (Figura 12) permite detalhamento da ocorrência dos óxidos de ferro como observado pelo resultado de análise química.

Os espectros Mössbauer a 298 K das amostras *in natura* uma estrutura de divisão magnética hiperfina de dois padrões sobrepostos de seis linhas hiperfinas, correspondentes a hematita ( $B_{hf} = 49,9$  T) e goethita ( $B_{hf} = 35,8$  T). Além dos padrões sobrepostos de seis linhas hiperfinas o espectro Mössbauer mostra também um intenso duplete central, característico de  $Fe^{3+}$  paramagnético de alto *spin*, como em estrutura de silicatos, ou superparamagnético, em óxidos de ferro magneticamente ordenados, que se comporta como paramagnético, em virtude dos pequenos tamanhos de partículas (FIGUEIREDO, FABRIS, VAREJÃO *et al.*, 2006).



**Figura 12.** Espectro Mössbauer da amostra de solo a 298 K

Os parâmetros Mössbauer obtidos dos espectros 298 K são apresentados na tabela 6. Os valores de área relativa (AR), no entanto, podem não refletir precisamente a distribuição quantitativa de ferro nos minerais, uma medida a baixa temperatura seria recomendada.

**Tabela 6.** Parametros Mössbauer para análise da amostra de solo a 298 K

Amostra	Mineral	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\Gamma$	AR/%
Solo	hematita	0,40(3)	-0,13(4)	0,41(5)	49,9(7)	14,53
	goethita	0,34(5)	-0,13(6)	0,69(8)	35,8(4)	12,32

## 5.2 ANÁLISE DO SOLO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR)

O espectro de FTIR das amostras de TFSA (Figura 13) é característico de minerais de argilas. Observadas bandas de absorção em 3695 e 3522  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída a grupamentos OH da ligação Al-OH, indicando a presença de caolinita, confirmada pela vibração de O-Al-OH em 1031 e 912  $\text{cm}^{-1}$  e pela vibração Si-O em 1007  $\text{cm}^{-1}$ . Também é observado um triplete entre 3600 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença da gibsita devido à vibração de O-Al-OH.

As vibrações em 750  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de hematita (Fe-O) e uma absorção intensa na região de 1100 a 980  $\text{cm}^{-1}$  (vibrações Si-O-Si) e também em 780  $\text{cm}^{-1}$  devido à presença de quartzo. Podemos observar que a matéria orgânica humificada não está presente devido à ausência dos estiramentos C=O de  $\text{COO}^-$  em 1635 e 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

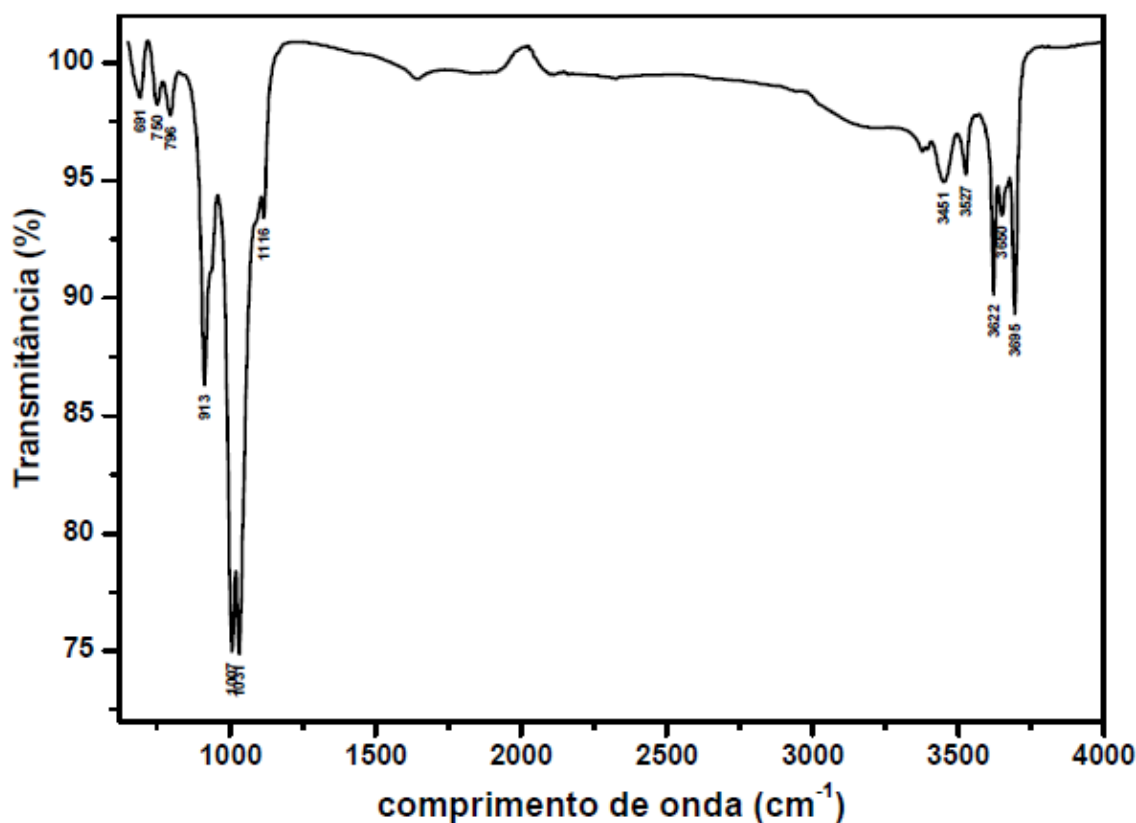


Figura 13. Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do solo

### 5.3 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NA SOLUÇÃO LIXIVIADA

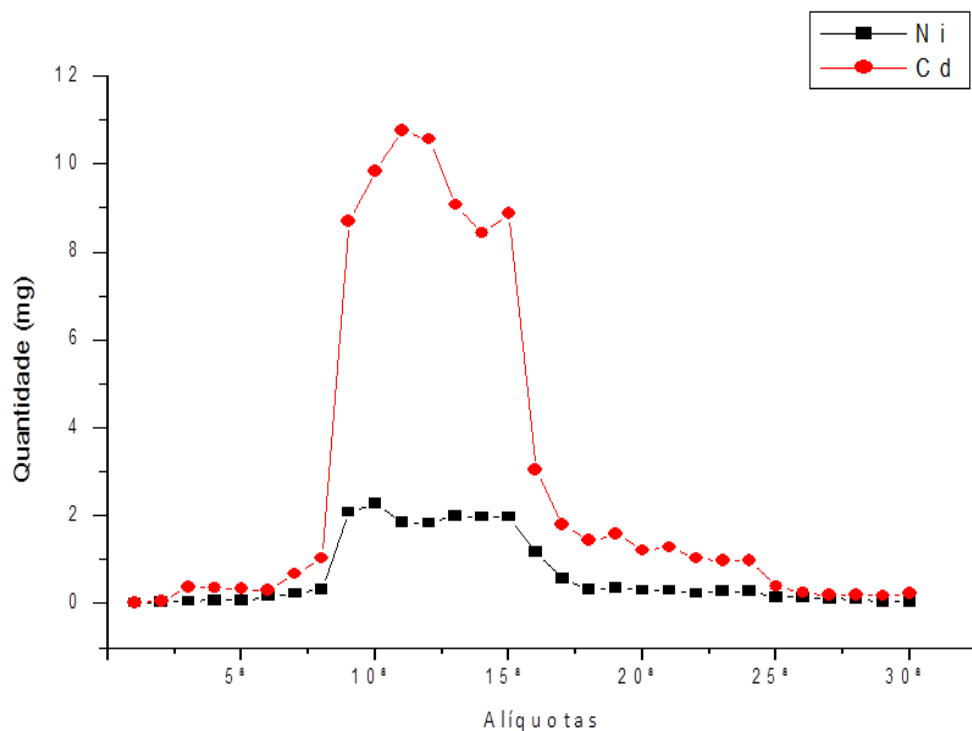
Os teores de metais obtidos pela análise por ICP OES das soluções lixiviadas das colunas A e B, são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Quantidade total dos metais na solução lixiviada.

	Amostra	Cádmio (mg)	Níquel (mg)
Adicionado	Coluna A	79,92	56,80
	Coluna B	84 ± 4	19,3 ± 0,9
Lixiviado	Coluna A	4,8 ± 0,3	7,0 ± 0,4
	Coluna B		

Verifica-se que o cádmio foi totalmente lixiviado da coluna A (Figura 14), nas alíquotas retiradas no intervalo de 8 a 25 das soluções lixiviadas. Foi encontrado teor mássico total próximo a massa inicialmente adicionada à coluna A, cenário

contrário ao esperado, visto que pelo fato de o solo ser constituído majoritariamente por material argiloso era de se esperar alguma extensão de adsorção. Fatores como o baixo pH, predominância de argilominerais de baixa CTC e baixo teor de matéria orgânica estão correlacionados com a alta mobilidade atribuída ao  $\text{Cd}^{2+}$ . Em pH ácido o  $\text{Cd}^{2+}$  é fracamente adsorvido à matéria orgânica, a argilas e a óxidos de Fe e Al (BELOTTI, 2011, KABATA-PENDIAS, 1984, SINGH, 2009).



**Figura 14.** Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna A

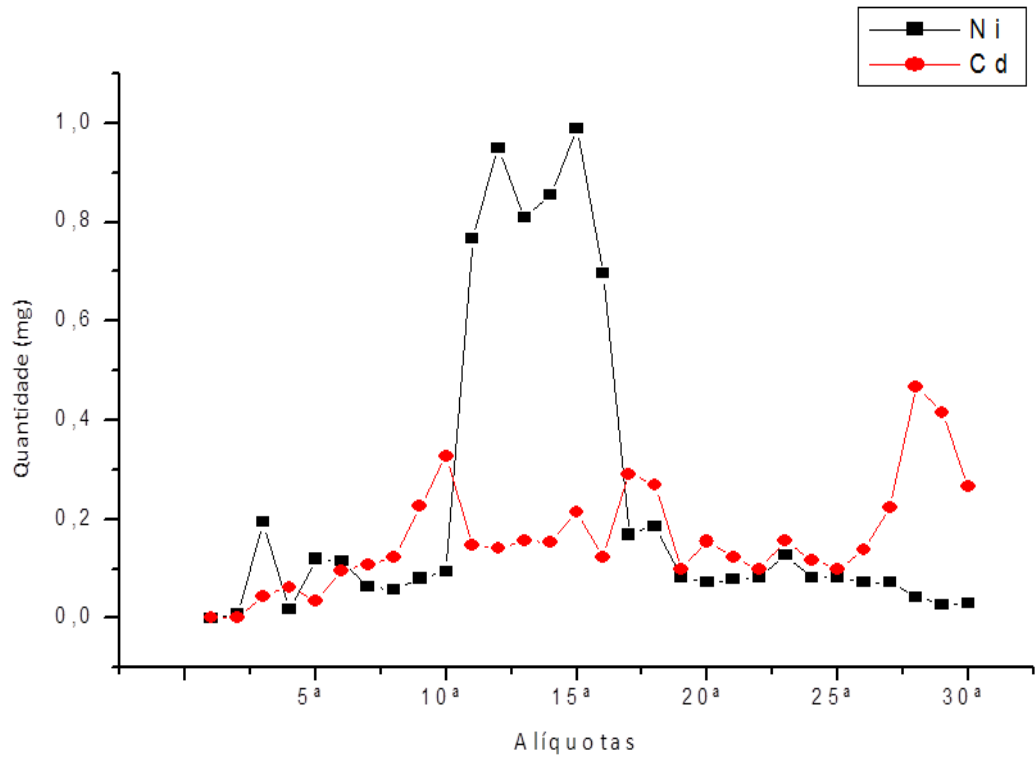
O cádmio revelou baixo potencial de se ligar aos componentes do solo estudado. A alta mobilidade do cádmio também pode ser relacionada com a competitividade entre os sítios adsorvente do solo com outros metais (FONTES, 2003, XAVIER, 2009) e com o alto fluxo de solução lixiviadora (LI, DONG, LI *et al.*, 2010).

Verifica-se que o comportamento do níquel na coluna A (Figura 14), nas alíquotas retiradas das soluções lixiviadas, no mesmo intervalo citado para o cádmio, mostrou uma extração de 33,94 % em peso da massa do sal adicionado.

Observa-se uma maior tendência de adsorção e retenção mais eficaz de níquel aos constituintes do solo quando comparado ao cádmio. A existência de uma grande correlação entre o teor de  $Al_2O_3$  no solo e a extensão de adsorção de níquel foi também verificada por alguns pesquisadores. (KOUTSOUPOULO, PAPOULIS, TSOLIS *et al.*, 2010).

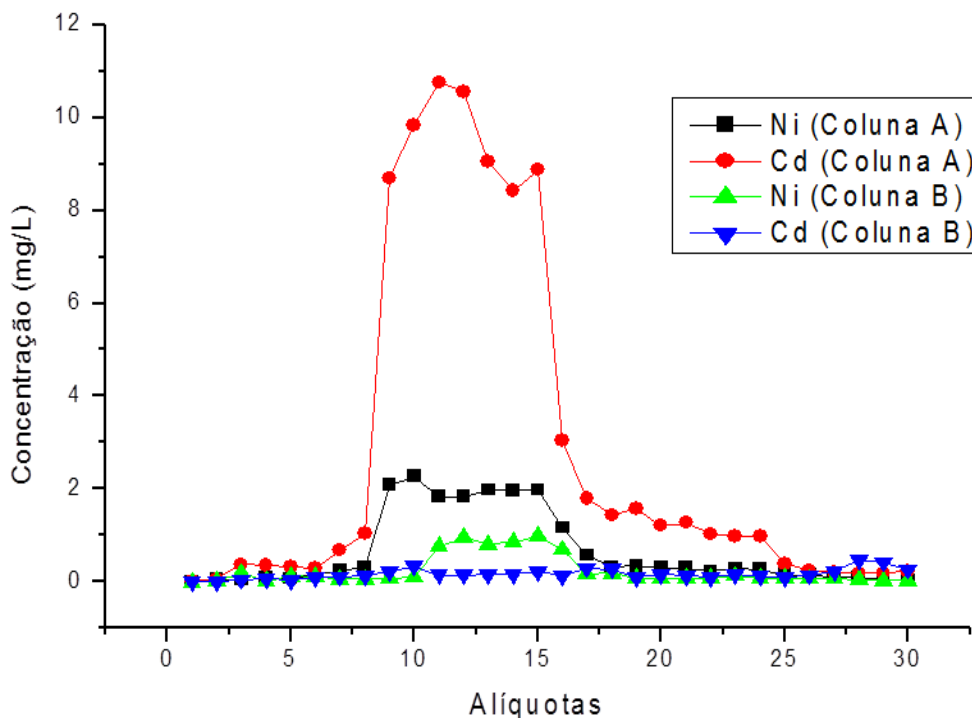
Uma comparação da concentração dos metais presentes na solução lixiviada da coluna A com os valores de intervenção para água subterrânea e para o solo estabelecido pelo CONAMA mostra que os teores lixiviados, tanto de cádmio como de níquel, encontraram-se todos acima valores de prevenção. Esta mesma comparação entre a solução lixiviada da coluna B com os valores de intervenção para água subterrânea indica que no descarte de baterias Ni-Cd no solo, os metais tendem a ser adsorvidos e sofrer interações com as diversas camadas do solo ao longo do perfil, ou seja, sofrer atenuação natural do solo e conseqüentemente apresentarem uma concentração menor em água subterrânea.

No caso da coluna B (Figura 15), foram encontrados nas alíquotas retiradas das soluções lixiviadas, teores bem reduzidos para o níquel e cádmio. Isso pode ser atribuído ao tempo insuficiente para ocorrer a degradação da bateria, e também ao fato de o anodo, que é formado por cádmio; e o catodo, que é formado por hidróxido(óxido) de níquel(III), estarem imersos em uma solução aquosa de hidróxido de potássio (RUDNIK, 2007, FERREIRA, 2007) em virtude do aumento do pH da solução do solo, facilitou a retenção dos metais (ALLOWAY, 1995, McBRIDE, 1994, KATOU, 2009).



**Figura 15.** Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna B

Fazendo a plotagem conjunta dos gráficos de extração dos metais pelo tempo da coluna A e da coluna B (Figura 16) fica evidente o reduzido teor dos metais lixiviados através da coluna B.



**Figura 16.** Distribuição dos metais nas alíquotas retiradas de solução lixiviada da coluna A e B

## 5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NO SOLO

### 5.4.1 Determinação dos metais solúveis - Extração com H<sub>2</sub>O

Os dados obtidos na análise por ICP OES dos metais solúveis no solo, após a extração com H<sub>2</sub>O, são apresentados na tabela 8.

**Tabela 8.** Concentrações de cádmio e níquel extraídos do solo através da extração com água

Extrator	Amostra	Cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	Níquel (mg kg <sup>-1</sup> )
Água	Coluna A	<i>nd</i>	0,094 ± 0,010
	Coluna B	303 ± 6	3,52 ± 0,09

*nd* – Não detectado

Verifica-se que na extração realizada com água Milli-Q no solo proveniente da coluna A, o cádmio ficou abaixo do limite de detecção e a concentração de níquel

encontrada foi baixa, cerca de  $0,094 \text{ mg kg}^{-1}$ . No caso do cádmio já era esperado, uma vez que todo o metal adicionado na coluna foi totalmente lixiviado. Para o níquel, verifica-se que uma pequena quantidade ficou retida, sendo adsorvido ou interagido com os componentes do solo. Quando comparado com os valores de intervenção para o solo estabelecido pelo CONAMA, verifica-se que o níquel ficou bem abaixo do valor de prevenção.

Após a extração com água realizada no solo da coluna B, verifica-se que a concentração do cádmio ( $303 \text{ mg kg}^{-1}$ ) difere significativamente da concentração de níquel ( $3,52 \text{ mg kg}^{-1}$ ), possivelmente isso ocorreu devido a um maior contato entre o anodo de cádmio e a solução lixiviante o que levou a sua consequente maior extração do interior da bateria e mais extensiva contaminação do solo. Pelo fato de o catodo estar localizado mais internamente na bateria e o desmantelamento da mesma não ter sido completo, o contato e a consequente percolação de níquel pela solução lixiviante foi bastante reduzido, e dessa forma ficou evidente uma contaminação não tão extensiva como a notada para o cádmio (NOGUEIRA e MARGARIDO, 2004).

#### 5.4.2 Determinação dos metais trocáveis do solo – Extração com $\text{KNO}_3$

A capacidade de troca catiônica é uma das principais propriedades do solo, a qual pode ser determinada pelo método de “troca” dos íons. A quantificação da forma trocável tem sido importante para estimar a concentração do metal para as plantas.

Os dados obtidos na análise dos metais contidos no solo por ICP OES, após a extração com  $\text{KNO}_3$ , são apresentados na tabela 9.

**Tabela 9.** Concentração de cádmio e níquel extraídos do solo através da extração com  $\text{KNO}_3$

Abertura	Amostra	Cádmio ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Trocáveis	Coluna A	<i>nd</i>	<i>nd</i>
	Coluna B	$1008 \pm 12$	$3,9 \pm 0,1$

*nd – Não detectado*

Verifica-se que não foi possível detectar a presença de cádmio em sua forma trocável adsorvido ao solo presente na coluna A, o que já era o esperado, devido

aos mesmos motivos citados acima. Mas para o níquel no solo proveniente dessa mesma coluna, os resultados demonstraram que apesar de ter havido certa adsorção desse metal ao solo (confirmado pela não equivalência entre o conteúdo inicialmente adicionado à coluna e o que se obteve ao realizar a análise do lixiviado) os dados obtidos com a extração dos trocáveis, o qual não apresentou resultados muito expressíveis, conjuntamente com os obtidos através da extração dos metais pela abertura parcial (USEPA 3050B) nos permite afirmar que o níquel retido ao solo, mesmo quando adicionado na forma de um sal solúvel, encontra-se preferencialmente em sua forma mais fortemente retida, sendo possível estar adsorvidos sobre óxidos de ferro e alumínio (CANET, POMARES, TARAZONA *et al.*, 1998).

Quanto aos dados obtidos pela análise do solo contido na Coluna B, verifica-se que os teores encontrados para o níquel foram semelhantes aos teores encontrados para o níquel em sua forma solúvel ao solo, obtida através da extração com H<sub>2</sub>O. O esperado seria que se fosse extraída uma maior quantidade de níquel na fração trocável usando a solução extratora de KNO<sub>3</sub> do que com H<sub>2</sub>O e não uma quantidade praticamente igual, uma vez que uma extração com KNO<sub>3</sub> equivale às formas solúveis e trocáveis do metal retido ao solo. Já para o cádmio, o teor encontrado foi de 1008 mg kg<sup>-1</sup>, observa-se o aumento significativo na concentração do cádmio e muito superior à fração solúvel desse metal retido ao solo, indicando uma predominância na forma trocável e maior afinidade do elemento no sítios de troca iônica do solo.

#### **5.4.3 Determinação dos metais disponíveis – Abertura parcial**

A abertura parcial da amostra do solo com água régia permite extrair os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles precipitados, complexados ou adsorvidos.

Os dados obtidos na análise dos metais contidos no solo por ICP OES, após a abertura parcial, são apresentados na tabela 10.

**Tabela 10.** Concentração de cádmio e níquel extraídos do solo através da abertura parcial

.Abertura	Amostra	Cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	Níquel (mg kg <sup>-1</sup> )
Parcial	Coluna A	<i>nd</i>	25,9 ± 0,7
	Coluna B	2884 ± 12	305 ± 6

Verifica-se uma alta mobilidade de cádmio na amostra da coluna A, contaminado com sais, uma vez que seu teor ficou abaixo do limite de detecção. Isso nos permite afirmar que o cádmio adicionado, na forma de seu nitrato, foi totalmente lixiviado. Para o níquel, mesmo adicionado como um sal de alta solubilidade verificou-se uma concentração mais eficientemente retida aos componentes do solo, caracterizando assim uma menor mobilidade em relação ao cádmio.

Essa reduzida mobilidade pode ser inferida ao fato de que, de maneira geral, o níquel será preferencialmente adsorvido pelos componentes minerais (goethita, hematita, gibsitita, caulinita e óxidos de ferro e alumínio) presentes no solo. Uma justificativa para a maior retenção de níquel em relação ao cádmio seria a diferença entre o raio iônico ( $\text{Ni}^{2+} = 0,69 \text{ nm}$  e  $\text{Cd}^{2+} = 0,97 \text{ nm}$ ), o que favorece a sua difusão para o interior das estruturas dos minerais; também pode ser inferido à maior constante de hidrólise do níquel em relação ao cádmio e à sua maior eletronegatividade favorecendo assim a formação de ligações covalentes com o solo. (KATOU, 2011, MOREIRA, 2004, SELLINUS, 2004).

O solo contido na coluna B apresenta uma concentração bastante elevada de cádmio em relação aos valores obtidos para o níquel, mesmo sendo próximos os teores de cádmio e de níquel na bateria (AFONSO, 2007, FURTADO, 2004, SOUZA, 2005), indicando uma transferência relevante de cádmio da bateria para o solo na forma precipitada, complexada ou adsorvida nos componentes do solo estudado.

Podemos ressaltar também que os teores obtidos para os metais nas amostras provenientes da coluna B, não implicam apenas em adsorção desses aos constituintes do solo, uma vez que a bateria e seus componentes não tiveram tempo suficiente para serem totalmente degradados. A solubilização e lixiviação dos metais na coluna de solo foram prejudicadas, dificultando assim a total interação entre os contaminantes e todos os sítios adsorventes existentes no solo.

A alta concentração de cádmio encontrada nesse solo pode ser inferida à sua forma existente no anodo da bateria, forma de seu hidróxido e também uma parte em sua forma metálica; e, principalmente, pelo fato de o anodo da bateria, composto majoritariamente de cádmio, estar localizado mais externamente na bateria do que o cátodo de níquel e também devido a sua maior área superficial, facilitando assim o seu contato com a solução lixiviante, o que levou a uma maior extração do metal cádmio do interior da bateria, acarretando assim uma alta concentração desse metal retida ao solo ( $2884,27 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Vale a pena ressaltar que a solução eletrolítica da bateria continha hidróxidos, elevando conseqüentemente o pH do solo, impedindo a ação completa da solução tampão acetato/ácido acético pH 5,1.

Apesar de a quantidade de níquel presente na bateria ser semelhante à de cádmio (AFONSO, 2007, FREITAS, 2005, SOUZA 2005), o valor encontrada foi bem menor ( $305 \text{ mg kg}^{-1}$ ), provavelmente devido o catodo estar localizado mais internamente na bateria e o desmantelamento da mesma não ter sido completo, o contato e a conseqüente percolação de níquel pela solução lixiviante foi bastante reduzido, e dessa forma ficou evidente uma contaminação não tão extensiva como a notada para o cádmio. Os valores obtidos para o níquel e para o cádmio não implicam apenas no fenômeno de adsorção pelos constituintes do solo, mas também pode ser devido a processos de precipitação/estagnação dos metais ao solo sendo essa uma das dificuldades encontradas em experimentos de adsorção, visto que normalmente é difícil fazer essa distinção. (McBRIDE, 1989)

#### **5.4.4 Determinação do total de cádmio e níquel no solo – Abertura total**

Este tipo de abertura, realizada sobre o solo, foi feita com a intenção de se extrair os metais em sua concentração total, desta forma avaliar o quanto destes metais (cádmio e níquel) estavam contidos naturalmente nos minerais e a quantidade praticamente retida de forma não disponível.

Os dados obtidos na análise dos metais do solo por ICP OES, após a abertura total, estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Concentração de cádmio e níquel extraídos do solo através da abertura total

Abertura	Amostra	Cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	Níquel (mg kg <sup>-1</sup> )
Total	Coluna A	<i>nd</i>	37,5 ± 0,6
	Coluna B	2890 ± 13)	349 ± 9

Verifica-se para a coluna A (sais) que os teores de cádmio encontrados podem ser considerados nulos, devido a sua alta mobilidade em latossolos tropicais. Os valores encontrados para o níquel no solo da coluna A, contaminado com sais, foi de 37,5 mg kg<sup>-1</sup> acima do encontrado na abertura parcial, indicando que o níquel ficou mais fortemente retidos pelos componentes do solo, mostrando uma afinidade do elemento nas frações mineral.

Verifica-se que, para o solo contido na coluna B, apesar do tempo de contato ter sido pequeno, uma concentração significativa de níquel ficou mais fortemente retida pelos componentes do solo (diferença entre os resultados obtidos para a abertura total e parcial). Além disso, é importante notar que a concentração de níquel na fração residual aumentou com a presença dos componentes da bateria e isso pode ser inferido a possível adsorção nos minerais da fração residual do solo e também pela precipitação/coprecipitação desse contaminante sobre os de óxidos de ferro, alumínio e manganês e argilominerais.

Quanto ao cádmio na coluna B (bateria), os valores obtidos são bastantes significativos (2890 mg kg<sup>-1</sup>), no entanto muito parecidos com os obtidos através da realização da abertura parcial (2884 mg kg<sup>-1</sup>) indicativo de que praticamente nenhum teor de cádmio ficou retido fortemente ao solo. Fato esse indicativo de uma maior disponibilidade desse metal no solo quando comparado ao níquel, provavelmente pelo fato de suas ligações ao solo serem inibidas por outros íons metálicos, pelo pH, também pelo seu maior raio iônico e sua menor eletronegatividade quando comparado ao níquel. (ALLOWAY, 1995, COSTA, 2009, KATOU, 2011, MOREIRA, 2004)

Os resultados estão de acordo com a mobilidade e disponibilidade do cádmio e concordam com os resultados obtidos por outros pesquisadores- (ARAUJO, 2002, MEURER, 2007), indicando que apesar de parte do cádmio ocorrer na fração

residual, o elemento é facilmente extraído, mesmo quando presente na fração orgânica, devido à natureza fraca das ligações com fase sólida do solo.

Constata-se que a contaminação do solo foi bastante expressiva. Os valores de concentração encontrados no solo para o cádmio e para o níquel estão acima dos valores de intervenção para solo, acima de um valor de risco potencial à saúde. Portanto, deve-se ter muito cuidado com o descarte inadequado deste tipo bateria Ni-Cd, o qual pode ser considerado um resíduo perigoso que merece um tratamento especial evitando que sejam descartadas em locais como lixões, terrenos baldios, rios e similares.

Na Tabela 12 está apresentado o teor de metais referentes à fração residual do solo, para o solo contaminado com os sais dos metais (Coluna A) e para o solo quando contaminado com a bateria (Coluna B), esses valores foram obtidos pela diferença entre os valores para a abertura total e a parcial.

**Tabela 12.** Concentração de cádmio e níquel retidos fortemente ao solo

Amostra	Cádmio (mg kg <sup>-1</sup> )	Níquel (mg kg <sup>-1</sup> )
Coluna A	<i>nd</i>	11 ± 0,7
Coluna B	6 ± 13	44 ± 9

Verifica-se que, para o solo contido na coluna B, apesar do tempo de contato ter sido pequeno, uma concentração significativa de níquel ficou mais fortemente retida pelos componentes do solo. Houve um acréscimo de 44 mg kg<sup>-1</sup> dos íons níquel retidos no solo, em relação a fração parcial. Além disso, é importante notar que a concentração de níquel na fração residual aumentou com a presença dos componentes da bateria e isso pode ser inferido a possível adsorção nos minerais da fração residual do solo e também pela precipitação/coprecipitação desse contaminante sobre os de óxidos de ferro, alumínio e manganês e argilominerais. (CHAVES, CURRY, STONE *et al.*, 2007)

A determinação das concentrações de íons metálicos disponíveis na solução do solo é um parâmetro de grande importância ambiental. Os metais adsorvidos ao solo futuramente podem vir a passar por dessorção e, conseqüentemente, contaminar as plantas, animais e lençóis freáticos.

Dentre os processos químicos que mais afetam o comportamento e a biodisponibilidade de metais no solo, a adsorção, ou o acúmulo de elementos químicos na interface solo-solução, ou a estagnação desses metais nos poros do solo, destacam-se pela sua grande importância. O conhecimento desse mecanismo de retenção pode gerar subsídios para a previsão de fitotoxidez e da possível contaminação do lençol freático por tais elementos. No entanto, a complexidade das reações envolvidas nos processos de adsorção deve-se aos diversos componentes do solo, que se comportam de diferentes formas e interagem entre si, bem como à natureza multielementar da solução do solo. Essa é a razão pela qual muitas vezes, apesar de se obter valores precisos, torna-se difícil prevermos o grau de exatidão dos teores realmente biodisponíveis, a mobilidade e a retenção de metais tóxicos no solo. (MOREIRA, 2004).

### 5.5 QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E NÍQUEL NA BATERIA APÓS O PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO.

Os dados obtidos na análise dos metais restantes na bateria, após o processo de lixiviação, por ICP-OES estão apresentados na tabela 13.

**Tabela 13.** Quantidade de cádmio e níquel na bateria após o processo de lixiviação

Extrator	Amostra	Cd <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )
Tampão HAc/Ac pH 5,0	Bateria completa	713 ± 6	215 ± 4
Água-régia	Componentes	948 ± 8	4930 ± 27
Total		1662	5145

Os resultados apresentados na tabela 13, indicam que a utilização de uma solução tampão Hac/Ac de pH 5,1 foi capaz de extrair mais cádmio da bateria do que níquel, indicando que a disposição do anodo de cádmio favorecia o contato entre esse e a solução citada acima.. (AFONSO, BARANDAS, VALVERDE *et al.*, 2007)

Por outro lado, para a extração utilizando-se água-régia como extrator o teor de níquel obtido foi bastante superior ao de cádmio na bateria, demonstrando que a maior parte do níquel provavelmente, se encontrava na bateria protegido pelo

invólucro de aço, e isso explica o seu alto teor. Ao relacionarmos as Tabelas 7, 11 e 13 é possível determinar a quantidade inicialmente existente dos metais na bateria antes do processo de lixiviação. O que ficou adsorvido ao solo somado ao teor obtido nos restos da bateria como um todo nos permite afirmar que a quantidade inicialmente existente para cádmio e níquel era de aproximadamente 4,557 g e de 5,502 g respectivamente. Valores esses equivalentes à 12,5% em peso seco para o cádmio e de 15,1% em peso seco para o níquel, teores próximos aos encontrados na literatura (AFONSO, 2007, AFONSO, 2012, FURTADO, 2004, MANTUANO 2005)

No presente trabalho não foi possível comparar os valores obtidos nas análises com os valores naturalmente existentes para solos do Estado do Espírito Santo devido a não existência dos valores. De acordo com a CONAMA 420/09, o estabelecimento dos valores orientadores (prevenção, referência e intervenção) e de responsabilidade das entidades ambientais competentes de cada Estado.

No caso do solo da coluna A, os valores encontrados, tanto para o níquel como para o cádmio, estão abaixo dos valores de prevenção estabelecidos na resolução, CONAMA 420/09 para os solos do Estado de São Paulo, não envolvendo necessariamente investigação. Em relação ao solo da Coluna B, os valores observados, para níquel e principalmente para o cádmio superam em muito os valores aceitáveis de mais alta concentração que são os valores de investigação. Acima desses valores a concentração de determinada substância no solo trás riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana, é considerados de alta contaminação e requer inúmeras ações as quais são estabelecidas na resolução, CONAMA 420/09.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados podemos concluir que, nas condições do experimento, o cádmio e o níquel mostraram um grande potencial de contaminação de águas subterrâneas e também afetar os ciclos naturais do solo.

O comportamento dos metais observados, quando adicionados como sais solúveis está de acordo com a literatura. A mobilidade do cádmio no solo estudado é maior que a mobilidade do níquel e as metodologias de extração dos metais no solo foi capaz de detectar diferenças entre as diferentes formas de adsorção que variaram de acordo com o metal considerado.

O cádmio quando adicionado na forma de um sal solúvel ao solo apresentou grande mobilidade, sendo totalmente percolado através da coluna de solo. Enquanto que o níquel, na forma de um sal solúvel, apresentou uma maior tendência de retenção, seja por adsorção, oclusão ou precipitação no solo devido a suas propriedades iônicas demonstrando assim uma reduzida mobilidade em latossolos argilosos.

A disposição inadequada de bateria Ni-Cd no solo demonstrou-se extremamente alarmante. A ação do intemperismo pela ação da solução ácida sobre a bateria por um período curto de tempo foi suficiente para contaminar o solo com os metais cádmio e níquel a níveis de concentração bastante altos, os quais trarão riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana e a todo o ecossistema.

O cádmio não foi unicamente retido devido à adsorção pelo solo, mas também devido a precipitação dos compostos poucos solúveis nos poros do solo, e, certamente, o tempo não foi suficiente para ter ocorrido a completa degradação e lixiviação de todos os componentes da bateria na coluna de solo. Não se devem antecipar e relacionar o aumento na disponibilidade natural de cádmio, mesmo com abaixamento do pH.

De acordo com a CONAMA 420/09 a qualidade do solo no qual houve o depósito da bateria Ni-Cd piorou drasticamente, apresentando teores bastante elevados tanto para cádmio como para níquel. Observou-se que a eliminação de baterias do tipo Ni-Cd diretamente no solo, tende a apresentar uma concentração de níquel de  $349 \text{ mg kg}^{-1}$  e de cádmio de  $2890 \text{ mg kg}^{-1}$ , por vezes

excedendo muito os valores de intervenção para o solo determinada pela Resolução CONAMA 420/09, adequados para que o solo seja capaz de sustentar suas funções principais.

Há dessa forma a necessidade de se realizar uma coleta seletiva desses dispositivos que contenham cádmio ou níquel, a fim de se evitar a necessidade de ações remediativas para resguardar os receptores de risco, devendo seguir os procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAT, M.; McLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J. K.; STACEY, S. P. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma*, **175-176**, 58-63, 2012

ABID, I. G.; AYADI, M. T. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.

AFONSO, J. C.; BARANDAS, A. P. M. G.; VALVERDE, I. M. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP). *Quím. Nova*, **30**, 712-717, 2007.

AFONSO, J. C.; CÂMARA, S. C.; DA SILVA, L. I. D.; DOMINGUES, N. N.; NETO, A. A. Simulação do intemperismo natural de pilhas zinco-carbono e alcalinas. *Quim. Nova*, **35**, 82-90, 2012 .

AFONSO, J. C.; DA SILVA, B. O.; CÂMARA, S. C. Série histórica da composição química de pilhas alcalinas e zinco-carbono fabricadas entre 1991 e 2009. *Quim. Nova*, **34**, 812-818, 2011.

AFONSO, J. C.; FERNANDES, A.; DUTRA, A. J. B. Hydrometallurgical route to recover nickel, cobalt and cadmium from spent Ni-Cd batteries. *J. Power Sources*, **220**, 286-291, 2012.

AGARWALA, S. C.; BISCHT, S. S.; SHARMA, C. P. Relative effectiveness of certain heavy metals in producing toxicity and symptoms of deficiency in barley. *Can. J. Bot.*, **55**, 299-307, 1977.

ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. London: Blackie A e P, 1995. 368p.

ANDERSON, P. R.; CHRISTENSEN, T. H. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soil. *Soil Sci.*, **39**, 15-22, 1988.

ANDRADE, H.; SOUZA, J. J. Solos: *Origem, Componentes e Organização. TCC de especialização "Lato Sensu"*. Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1997. 170 p.

ARTIOLA, J. F.; WANG, W. Z.; BRUSSEAU, M. L. The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *J. Contam. Hydrol.*, **25**, 325-336, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. *Rochas e solos: terminologia, NBR 6502/95*. Rio de Janeiro: 1995.18p.

BELOTTI, F. M. **Capacidade de retenção de metais pesados pelo solo em área de implantação de estruturas de infiltração para águas pluviais urbanas em Belo Horizonte/MG**. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. 142 p.

BENDICHO, C.; DE LA CALLE, I.; PENA, F.; COSTAS, M.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I. Ultrasound-assisted pre-treatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.*, **31**, 50-60, 2012

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do solo da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2010. 58 p.

BOCKHEIM, J. G.; GENNADIYEV, A. N.; HAMMER, R. D.; TANDARICH, J. P. Historical development of key concepts in pedology. *Geoderma*, **124**, 23-36, 2005

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.*, **277**, 1-18, 2004.

BRAND R. A., *Normos-90*; Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg: Duisburg, 1990

BRETON, R. S.; PIRES, A. M. M.; ANDRADE, S. A. L.; ABREU, C. A.; AMBROSANO, E. J.; SILVEIRA, A. P. D. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. *Pesq. Agropec. Bras.* **41**, 1305-1312, 2006.

BRUMMER, G. W.; GERTH, J.; HERMS, U. Z. Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils. *Pflanzenernaehr. Bodenk*, **149**, 382-398, 1986.

CALLAHAN, M.; SLIMAK, M.; GABEL, N.; *Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants*. v. 1. EPA/440/4-79-029a. Office of Water Planning and Standards, Washington, DC, 1979.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesq. Agropec. Bras.* **36**, 1529-1538, 2001.

CANET, R.; POMARES, F.; TARAZONA, F.; ESTELA, M. Sequential fractionation and plant availability of heavy metals as affected by sewage sludge applications to soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **29**, 697-716, 1998.

CHANG, Z.; LI, H.; TANG, H.; YUAN, X. Z.; WANG, H. Synthesis of CoOOH and its effects on the positive electrodes of nickel batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2435-2439, 2009.

CHAVES, L. H. G.; CURRY, J. E.; STONE, D. A.; CHOROVER, J. Fate of nickel ion in (II-III) hydroxysulphate green rust synthesized by precipitation and coprecipitation. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, **31**, 813-818, 2007.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Quim. Nova*, **30**, 146-152, 2007

COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em ciência do solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. 110 p.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. *Quím. Nova*, **32**, 868 - 874, 2009.

COULOMBE, C.E.; DIXON, J. B.; WILDING, L. P. *Mineralogy and chemistry of vertisols*. Chapter 5, 115-200, 2005

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *J. Hazard. Mater.*, **147**, 862-870, 2007.

DaSILVA, M. C. H.; LACERDA, V. G.; MAGESTE, A. B.; SANTOS, I. J. B.; DaSILVA, L. H. M. Separation of Cd and Ni from Ni–Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. *J. Power Sources*, **193**, 908-913, 2009

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **22**, 1559-1568, 1991.

DOMINGUÉZ, M. T; MADRID, F.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J. M. Cadmium availability in soil and retention in oak roots: Potential for phytostabilization. *Chemosphere*, **76**, 480-486, 2009

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Manual de Métodos de Análises de Solo*, 2ª Ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solo*, 2ª Ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

FEIST, B.; MIKULA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; PUZIO, B.; BUHL, F. Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2-bipyridyl and erythrosine. *J. Hazard. Mater.*, **152**, 1122-1129, 2008

FERREIRA, J. M. B.; FERREIRA, A. C. A sociedade da informação e o desafio da sucata eletrônica. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, **3**, 157-170, 2008.

FIGUEIREDO, M. A.; FABRIS, J. D.; VARAJÃO, A. F. D. C.; COUCEIRO, P. R. C.; LOUTFI, I. S.; AZEVEDO, I. S.; GARG, V. K. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaiss do Complexo Bação, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *Pesq. Agropec. Bras.*, **41**, 313-321, 2006

FISCHER, S.F.; POSCHLOD, P.; BEINLICH, B. Experimental studies on the dispersal of plants and animals on sheep in calcareous grasslands. *J. Appl. Ecol.*, **33**, 1206–1222, 1996.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Appl. Geochem.* **18**, 795-804, 2003.

FOTH, H. D.; *Fundamentals of soil science*. 8ª Ed. New York: John Wiley & Sons, 1995, 360 p.

FONTOURA, C.; *Bateria usada vira problema para donos de celular*. – O Estado de São Paulo – 24 de agosto de 1998.

FREITAS, M. B. J. G.; PENHA, T. R.; SIRTOLI, S. Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni–Cd batteries. *J. Power Sources*, **163**, 1114-1119, 2007.

FREITAS, M. B. J. G.; ROSALÉM, S. F. Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni–Cd batteries. *J. Power Sources*, **139**, 366-370, 2005.

FURTADO, J. S.; *Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente*. Relatório elaborado pelo MMA. São Paulo, Brasil, 2004. 95 p.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W.; Toxic effects of metals. In KLAASSEN, C. D.; Casarett and Doull's. *Toxicology: the basic science of poisons*. New York, USA: The Mac-Graw-Hill Companies, inc., 2001, 811-867.

GUPTA, S.K.; Assessment of ecotoxicological risk of accumulated metals in soils with the help of chemical methods standardized through biological tests. In: VERNET, J.P. *Heavy metals in the environment*. Amsterdam: Elsevier, 1991. 55-65.

JENNE, E. A.; *Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues*. In: JENNE, E.A. (Ed.) *Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications*. San Diego: Academic Press, 1, 1998, 1-73.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Florida, CRC PRESS, 1984

KATOU, H.; TANG, X.; SUZUKI, K.; OHTANI, T.; Air-drying and liming effects on exchangeable cadmium mobilization in contaminated soils: A repeated batch extraction study. *Geoderma*, **161**, 18-29, 2011.

KER, J. C.; Latossolos do Brasil: uma revisão. *Geonomos*, **5**, 17-40, 2004.

KING, L.D. *Soil heavy metals*. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.T.; FONTES, M.P.F. (Eds.). *O Solo nos Grandes Domínios Morfoclimáticos do Brasil e o Desenvolvimento Sustentado*. Viçosa: SBCS : UFV- DPS, 1996, 823-836.

KLUCAS, R. V.; HANUS, F. J.; RUSSELL, S.A.; EVANS, H.J. Nickel, a micronutrient for hydrogen dependent growth of *Rhizobium japonicum* and for expression of urease activity in soybean leaves. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, Washington, **80**, 2253-2257, 1983

KOUTSOPOULOU, E.; PAPOULIS, D.; TSOLIS, P.; KORNAROS, M. Clay minerals used in sanitary landfills for the retention of organic and inorganic pollutants. *Appl. Clay Sci.*, **49**, 372-382, 2010.

KRUPA, Z.; SIEDLECKA, A.; MAKSYMIEC, W.; BASZYNSKI, Y.T. In vivo response of photosynthetic apparatus of *Phaseolus vulgaris* L. to nickel toxicity. *J. Plant Physiol.*, **142**, 664-668, 1993.

Lei Nº 12305 do Ministério do Meio Ambiente (MMA), de 02/08/2010, *Diário Oficial da União*, 03/08/2010

LI, J.; DONG, X.; LI, C.; WANG, J.; LIU, S.; YE, B. A novel approach for soil contamination assessment from heavy metal pollution: A linkage between discharge and adsorption. *J. Hazard. Mater.*, **175**, 1022-1030, 2010.

MACEDO, L. S.; MORRIL, W. B. B. Origem e comportamento dos metais fitotóxicos: Revisão da Literatura. *Tecnol. Cien. Agropec.*, **2**, 29-38, 2008

MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A.E.; PAULINO, V.T. Micronutrientes: uma visão geral. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. *Anais*. Piracicaba: POTAFOS/ CNPq, 1991. p.1-33.

MANTUANO, D. P. **Desenvolvimento de uma rota processual hidrometalúrgica para a recuperação de metais provenientes de baterias de celular descarregadas**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. 203 p.

MARBUT, C.F. The contribution of soil surveys to soil science. *Soc. Prom. Agric. Sci.*, **41**, 1921.

MCBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metals in soils. *Adv. Soil Sci.*, **10**, 1-56, 1989.

MEURER, E. J.; COSTA, C. N.; BISSANI, C. A.; TEDESCO, M. J. Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. *Cienc. Rural*, **37**, 1323-1328, 2007

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de Cádmio, Cobre, Níquel e Zinco em Solos**. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. 108 p.

NAIDU, R.; BOLAN, R. S. *Chemical Bioavailability in Terrestrial Environments*; Elsevier Science, 2008, 809 p.

NAN, Z.; YANG, Y.; ZHAO, Z.; WANG, S.; WANG, Z.; WANG, X. Chemical fractionations and bioavailability of cadmium and zinc to cole (*Brassica campestris* L.) grown in the multi-metals contaminated oasis soil, northwest of China. *J. Environ. Sci.*, **23**, 275-281, 2011.

NIKITIN, E.D. Soil as a bioabiotic polyfunctional system. *Eurasian Soil Sci.* **34**, 6-12, 2001.

NOGUEIRA, C. A.; DELMAS, F. New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, **52**, 267-287, 1999.

NOGUEIRA, C. A.; MARGARIDO, F. Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media. *Hydrometallurgy*, **72**, 111-118, 2004.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORBERG, M.; FRIBERG, L. T. *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3<sup>a</sup> Ed. New York: Elsevier Academic Press, 2007, 975 p.

OLIVEIRA, D. F.; PEREIRA, I. H. A.; ALMEIDA, V. F.; SILVA, S. T. Avaliação do descartes de baterias e pilhas usadas na cidade de Pontes e Lacerda – MT. In 52<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Química, Recife- PE, 2012.

PUSCHENREITER, M.; MUHAMMAD, I.; WENZEL, W. W. Cadmium and Zn availability as affected by pH manipulation and its assessment by soil extraction, DGT and indicator plants. *Sci. Total Environ.*, 416, 490-500, 2012.

PUTOIS, F. Market for nickel-cadmium batteries. *J. Power Sources*, **57**, 67-70, 1995.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M., ed. *Toxic metals in soilplant systems*. New York, John Wiley & Sons, 1994,

p.63-RUDNIK, E.; NIKIEL, M. Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries. *Hydrometallurgy*, **89**, 61-71, 2007.

SADIQ, M.; ENFIELD, C.G. Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils I. Theoretical. *Soil Science*, **138**, 262-270, 1984.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese, 1999. 544 p.

SANTOS, T. C. C.; CÂMARA, J. B. D. Geo Brasil 2002: perspectivas do meio ambiente no Brasil. Brasília: IBAMA, 2002. 447p.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR R. M. Iron oxides, 1989. In: DIXON J. B.; WEED S.R. eds. Minerals in Soils Environments. 2ª Ed. Madison, Wisconsin: Soil Sci. Soc. America. 379-439.

SELLINUS, O.; ALLOWAY, B. J.; CENTENO, J. A.; FINKELMAN, R. B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SMEDLEY, P. Essencial of medical geology: impacts of the nature environment on public health. New York: Elsevier Academic Press, 2004. 811 p.

SHUMAN, L. M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVERDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M. & WELCH, R. M., eds. Micronutrients in agriculture. *Soil Science Society of America*, 113-144, 1991.

SIMONSON, R.W., Concept of soil. *Adv. Agron.*, 20, 1-47, 1968

SINGH, B.; NURSITA, A. I.; LESS, E. Cadmium bioaccumulation in *Proisotoma minuta* in relation to bioavailability in soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **72**, 1767-1773, 2009

SJOVALL, R. The effect of Co addition on the positive active material in Ni–Cd pocket-plate batteries. *J. Power Sources*, **90**, 153-155, 2000

SOIL SURVEY STAFF. Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. 2<sup>a</sup> Ed. Washington, DC: U.S. Govt. Print. Office, 1999, 869 p.

SONG, J.; GUO, Z.; XIAU, X.; MIAO, X.; WANG, F. Environmental availability and profile characteristics of arsenic, cadmium, lead and zinc in metal-contaminated vegetable soils. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 765-772, 2009

SOUZA, E. M. P.; LEÃO, V. A.; PINA, P. S. Remoção de metais pesados em resíduos sólidos: o caso das baterias de celular. *R. Esc. Minas*, **58**, 375-379, 2005.

SPOSITO, G. The Chemical Form of Trace Elements in Soils. In Applied Environmental Geochemistry (I. Thornton, (Ed.), London: Academic Press. 123-170, 1983

STOVER, R. C.; SOMMERS, L. E.; SILVEIRA, D. J. Evaluation of metals in wastewater sludge. *Journal of water pollutant*. **48**, 2165-2175, 1975.

TERZANO, R.; SPAGNUOLO, M.; VEKEMANS, B.; DeNOLF, W.; JANSSENS, K.; FALKENBERG, G.; FIORE, S.; RUGGIERO, P. Assessing the Origin and Fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in Industrial Polluted Soil by Combined Microspectroscopic Techniques and Bulk Extraction Methods. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6762-6769, 2007.

TU, J. P.; LV, J.; ZHANG, W. K.; WU, J. B.; WU, H. B.; ZHANG, B. Effects of carbon nanotubes on the high-rate discharge properties of nickel/metal hydride batteries. *J Power Sources*, **132**, 282-287, 2004.

USEPA 3050B - United States Environmental Protection Agency. *Acid digestion of sediments, sludges*. 1996. 12 p.

USEPA Method 3052 - United States Environmental Protection Agency. *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. 1996. 20 p.

VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, **7**, 123-130, 1983.

VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, **34**,133-139, 1975.

VANWALLEGHEM, T.; POESEN, J.; McBRATNEY, A.; DECKERS, J. Spatial variability of soil horizon depth in natural loess-derived soils. *Geoderma*, **157**, 37-45, 2010.

WANG, J. M.; CHEN, H.; PAN, T.; XIAO, H. M., ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Effects of high-energy ball milling (HEBM) on the structure and electrochemical performance of nickel hydroxide. *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 119-124, 2003

WELCH, R.M.; ALLAWAY, W.H.; HOUSE, W.A.; KUBOTA, J. Geographic distribution of trace element problems. In: MORTVEDT, J.J. *Micronutrients in agriculture*. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.31-57. (SSSA. Book Series, 4).

WINANDY, E. L.; MOTTARD, J. M.; HANNAY, C. Experimental study of the thermal behavior of a water cooled Ni–Cd battery. *J. Power Sources*, **117**, 212-222, 2003

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air Quality Guidelines - Nickel. 2<sup>a</sup> Ed. Copenhagen: WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 1996, 15 p.

XAVIER, B. T. L. **Adsorção e Dessorção de Cd, Cr, Ni e Pb em solos saturados na capacidade máxima de adsorção destes metais pesados**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009. 63 p.

## **ANEXO A**

Quadro: Resultados Analíticos de análise química do solo

Amostra Solo	P	K	Al	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC Efet. Total molc/dm <sup>3</sup>		V	m
	mg/dm <sup>3</sup>									%	
	1,5	5,0	0,3	0,1	0,1	2,4	0,19	0,49	2,59	7,3	61,5

P e K : Extrator Mehlich 1

Al, Ca e Mg: Extrator KCl 1 mol/L

H+Al : Extrator Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol/L



**ANEXO B**

## **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009.**

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

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, no uso das atribuições e competências que lhe são conferidas pelo art. 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando a necessidade de prevenção da contaminação do solo visando à manutenção de sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas;

Considerando que a existência de áreas contaminadas pode configurar sério risco à saúde pública e ao meio ambiente; Considerando a necessidade de prevenir a contaminação do subsolo e das águas subterrâneas que são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento público e o desenvolvimento ambientalmente sustentável;

Considerando a necessidade de estabelecer critérios para definição de valores orientadores para a prevenção da contaminação dos solos e de definir diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas;

Considerando que a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, impõe ao poluidor e ao degradador a obrigação de recuperar e/ou indenizar danos causados;

Considerando que a Lei nº 10.406, de 10 de janeiro de 2002, determina, em seu art. 1.228, § 1º, que o direito de propriedade deve ser exercido de modo que sejam preservados a flora, a fauna, as belezas naturais, o equilíbrio ecológico e o patrimônio histórico e artístico, bem como evitada a poluição do ar e das águas; e

Considerando a necessidade de estabelecimento de procedimentos e critérios integrados entre os órgãos da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios em conjunto com a sociedade civil organizada, para o uso sustentável do solo, de maneira a prevenir alterações prejudiciais que possam resultar em perda de sua funcionalidade, resolve:

### **CAPÍTULO I DAS DISPOSIÇÕES GERAIS**

Art. 1º Esta resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

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

Art. 2º Esta Resolução não se aplica em áreas e solos submersos no meio aquático marinho e estuarino.

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

Parágrafo único. São funções principais do solo:

I - servir como meio básico para a sustentação da vida e de habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos vivos;

II - manter o ciclo da água e dos nutrientes;

III - servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo;

IV - agir como filtro natural, tampão e meio de adsorção, degradação e transformação de substâncias químicas e organismos;

V - proteger as águas superficiais e subterrâneas;

VI - servir como fonte de informação quanto ao patrimônio natural, histórico e cultural;

VII - constituir fonte de recursos minerais; e

VIII - servir como meio básico para a ocupação territorial, práticas recreacionais e propiciar outros usos públicos e econômicos.

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

Art. 5º Os critérios para prevenção, proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas observarão a legislação específica.

Art. 6º Para efeito desta Resolução são adotados os seguintes termos e definições:

I - Avaliação de risco: processo pelo qual são identificados, avaliados e quantificados os riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido;

II - Avaliação preliminar: avaliação inicial, realizada com base nas informações históricas disponíveis e inspeção do local, com o objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação na área;

III - Bens a proteger: a saúde e o bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza/paisagem; a infra-estrutura da ordenação territorial e planejamento regional e urbano; a segurança e ordem pública;

IV - Cenário de exposição padronizado: padronização do conjunto de variáveis relativas à liberação das substâncias químicas de interesse, a partir de uma fonte primária ou secundária de contaminação; aos caminhos de exposição e às vias de ingresso no receptor considerado, para derivar os valores de investigação, em função dos diferentes usos do solo;

V - Contaminação: presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico;

VI - Fase livre: ocorrência de substância ou produto imiscível, em fase separada da água;

VII - Ingresso diário tolerável: é o aporte diário tolerável a seres humanos de uma substância presente no ar, na água, no solo ou em alimentos ao longo da vida, sem efeito deletério comprovado à saúde humana;

VIII - Investigação confirmatória: etapa do processo de identificação de áreas contaminadas que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de origem antrópica nas áreas suspeitas, no solo ou nas águas subterrâneas, em concentrações acima dos valores de investigação;

IX - Investigação detalhada: etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas, que consiste na aquisição e interpretação de dados em área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação dos cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de risco existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso;

X - Limite de Detecção do Método-LDM - menor concentração de uma substância que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método utilizado;

XI - Limite de Quantificação Praticável-LQP - menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente, com precisão e exatidão, pelo método utilizado;

XII - Limite de Quantificação da Amostra-LQA - LQP ajustado para as características específicas da amostra analisada;

XIII - Monitoramento: medição ou verificação, que pode ser contínua ou periódica, para acompanhamento da condição de qualidade de um meio ou das suas características;

XIV - Nível Tolerável de Risco à Saúde Humana, para Substâncias Carcinogênicas: probabilidade de ocorrência de um caso adicional de câncer em uma população exposta de 100.000 indivíduos;

XV - Nível Tolerável de Risco à Saúde Humana, para Substâncias Não Carcinogênicas: aquele associado ao ingresso diário de contaminantes que seja igual ou inferior ao ingresso diário tolerável a que uma pessoa possa estar exposta por toda a sua vida;

XVI - Perigo: Situação em que estejam ameaçadas a vida humana, o meio ambiente ou o patrimônio público e privado, em razão da presença de agentes tóxicos, patogênicos, reativos, corrosivos ou inflamáveis no solo ou em águas subterrâneas ou em instalações, equipamentos e construções abandonadas, em desuso ou não controladas;

XVII - Remediação: uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes;

XVIII - Reabilitação: ações de intervenção realizadas em uma área contaminada visando atingir um risco tolerável, para o uso declarado ou futuro da área;

XIX - Regional: toda ocorrência que envolva dois ou mais estados;

XX - Risco: é a probabilidade de ocorrência de efeito(s) adverso(s) em receptores expostos a contaminantes;

XXI - Valores Orientadores: são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea;

XXII - Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

XXIII - Valor de Prevenção-VP: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais de acordo com o art. 3º.

XXIV - Valor de Investigação -VI: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

## CAPÍTULO II DOS CRITÉRIOS E VALORES ORIENTADORES DE QUALIDADE DO SOLO

Art. 7º A avaliação da qualidade de solo, quanto à presença de substâncias químicas, deve ser efetuada com base em Valores Orientadores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Investigação.

Art. 8º Os VRQs do solo para substâncias químicas naturalmente presentes serão estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal, em até 04 anos após a publicação desta Resolução, de acordo com o procedimento estabelecido no Anexo I.

§ 1º Nas regiões limítrofes entre unidades federativas, cujos solos tenham características semelhantes, os respectivos órgãos ambientais deverão estabelecer VRQs comuns.

§ 2º Os órgãos ambientais, a seu critério e quando tecnicamente justificado, poderão estabelecer VRQs para substâncias orgânicas naturalmente presentes, listadas ou não no Anexo II.

Art. 9º Serão adotados como VPs os valores apresentados no Anexo II, os quais foram estabelecidos com base em ensaios de fitotoxicidade ou em avaliação de risco ecológico.

Art. 10. Serão adotados como VIs, os valores apresentados no Anexo II, os quais foram derivados com base em avaliação de risco à saúde humana, em função de cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo.

Art. 11. A requerimento dos órgãos ambientais competentes, quando tecnicamente justificado e aprovado pelo CONAMA, poderão ser revistos os VPs e VIs estabelecidos nesta Resolução, bem como serem estabelecidos VPs e VIs estaduais ou regionais para substâncias químicas listadas ou não no Anexo II, com base na mesma metodologia e garantindo o mesmo nível de risco.

Art. 12. As substâncias não listadas no Anexo II, quando necessária sua investigação, terão seus valores orientadores definidos pelo órgão ambiental competente.

Art. 13. Ficam estabelecidas as seguintes classes de qualidade dos solos, segundo a concentração de substâncias químicas:

I - Classe 1 - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao

VRQ;

II - Classe 2 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP;

III - Classe 3 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI; e

IV - Classe 4 - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

### CAPÍTULO III DA PREVENÇÃO E CONTROLE DA QUALIDADE DO SOLO

Art. 14. Com vista à prevenção e controle da qualidade do solo, os empreendimentos que desenvolvem atividades com potencial de contaminação dos solos e águas subterrâneas deverão, a critério do órgão ambiental competente:

I - implantar programa de monitoramento de qualidade do solo e das águas subterrâneas na área do empreendimento e, quando necessário, na sua área de influência direta e nas águas superficiais; e

II - apresentar relatório técnico conclusivo sobre a qualidade do solo e das águas subterrâneas, a cada solicitação de renovação de licença e previamente ao encerramento das atividades.

§ 1º Os órgãos ambientais competentes publicarão a relação das atividades com potencial de contaminação dos solos e das águas subterrâneas, com fins de orientação das ações de prevenção e controle da qualidade do solo, com base nas atividades previstas na Lei no 10.165, de 27 de dezembro de 2000.

§ 2º O programa de monitoramento para as águas subterrâneas, bem como o relatório técnico, mencionados nos incisos I e II, deverão ser estabelecidos observadas as ações implementadas no âmbito do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos- SINGREH.

Art. 15. As concentrações de substâncias químicas no solo resultantes da aplicação ou disposição de resíduos e efluentes, observada a legislação em vigor, não poderão ultrapassar os respectivos VPs.

Art. 16. São procedimentos para avaliação das concentrações de substâncias químicas e controle da qualidade do solo, dentre outros:

I - realização de amostragens e ensaios de campo ou laboratoriais, de acordo com os artigos 16, 17 e 18;

II - classificação da qualidade do solo conforme artigo 12; e

III - adoção das ações requeridas conforme estabelecido no artigo 19.

Art. 17. Para atendimento desta Resolução nas amostragens, análises e controle de qualidade para caracterização e monitoramento do solo e das águas subterrâneas deverão ser observadas, no mínimo, as seguintes diretrizes:

I - adotar procedimentos de coleta, manuseio, preservação, acondicionamento e transporte de amostras de acordo com normas nacionais e internacionais, respeitando-se os prazos de validade;

II - realizar as análises físicas, químicas, físico-químicas e biológicas, utilizando-se metodologias que atendam às especificações descritas em normas reconhecidas internacionalmente;

III - no caso do limite de quantificação da amostra - LQA ser maior do que o LQP, o LQA será aceito para atendimento desta resolução, desde que tecnicamente justificado;

IV - caso a substância seja identificada na amostra em concentração entre o limite de detecção do método - LDM e o LQA, o fato deverá ser reportado no laudo analítico com a nota de que a concentração não pode ser determinada com confiabilidade;

V - no caso de áreas submetidas à aplicação de produtos agrotóxicos, o momento da coleta deve ter correspondência com o período de carência dos mesmos; e

VI - no caso de aplicação de fertilizantes, o momento da coleta da amostra deverá estar correlacionado à colheita do produto, quando houver.

Art. 18. Os resultados das análises devem ser reportados em laudos analíticos contendo, no mínimo:

I - identificação do local da amostragem, data e horário de coleta e entrada da amostra no laboratório, anexando a cadeia de custódia;

II - indicação do método de análise utilizado para cada parâmetro analisado;

III - os LQAs, para cada parâmetro analisado;

IV - os resultados dos brancos do método e rastreadores ("surrogates");

V - as incertezas de medição para cada parâmetro; e

VI - ensaios de adição e recuperação dos analitos na matriz ("spike").

Parágrafo único. Outros documentos, tais como cartas-controle, cromatogramas, resultados obtidos em ensaios de proficiência e em amostras certificadas, podem ser solicitados a qualquer tempo pelo órgão ambiental competente.

Art. 19. As análises para caracterização e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea deverão ser realizadas em laboratórios acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial-INMETRO para os parâmetros de interesse.

Parágrafo único. Por um prazo de cinco anos serão admitidas análises realizadas por instituição aceita pelos órgãos ambientais ou de recursos hídricos, para os respectivos parâmetros de interesse.

Art. 20. Após a classificação do solo deverão ser observados os seguintes procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo:

I - Classe 1: não requer ações;

II - Classe 2: poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação;

III - Classe 3: requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea; e

IV - Classe 4: requer as ações estabelecidas no Capítulo IV.

#### CAPÍTULO IV DAS DIRETRIZES PARA O GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Art. 21. São princípios básicos para o gerenciamento de áreas contaminadas:

I - a geração e a disponibilização de informações;

II - a articulação, a cooperação e integração interinstitucional entre os órgãos da União, dos estados, do Distrito Federal e dos municípios, os proprietários, os usuários e demais beneficiados ou afetados;

III - a gradualidade na fixação de metas ambientais, como subsídio à definição de ações a serem cumpridas;

IV - a racionalidade e otimização de ações e custos;

V - a responsabilização do causador pelo dano e suas conseqüências; e,

VI - a comunicação de risco.

Art. 22. O gerenciamento de áreas contaminadas deverá conter procedimentos e ações voltadas ao atendimento dos seguintes objetivos:

I - eliminar o perigo ou reduzir o risco à saúde humana;

II - eliminar ou minimizar os riscos ao meio ambiente;

III - evitar danos aos demais bens a proteger;

IV - evitar danos ao bem estar público durante a execução de ações para reabilitação; e

V - possibilitar o uso declarado ou futuro da área, observando o planejamento de uso e ocupação do solo.

Art. 23. Para o gerenciamento de áreas contaminadas, o órgão ambiental competente deverá instituir procedimentos e ações de investigação e de gestão, que contemplem as seguintes etapas, conforme ilustrado no Anexo III:

I - Identificação: etapa em que serão identificadas áreas suspeitas de contaminação com base em avaliação preliminar, e, para aquelas em que houver indícios de contaminação, deve ser realizada uma investigação confirmatória, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

II - Diagnóstico: etapa que inclui a investigação detalhada e avaliação de risco, as expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes, com objetivo de subsidiar a etapa de intervenção, após a investigação confirmatória que tenha identificado substâncias químicas em concentrações acima do valor de investigação.

III - Intervenção: etapa de execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas, considerando o uso atual e futuro da área, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

Art. 24. Será considerada Área Suspeita de Contaminação - AS, pelo órgão ambiental competente, aquela em que, após a realização de uma avaliação preliminar, forem observados indícios da presença de contaminação ou identificadas condições que possam representar perigo.

Art. 25. Será declarada Área Contaminada sob Investigação - AI, pelo órgão ambiental competente, aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação.

Parágrafo único. Quando a concentração de uma substância for reconhecida pelo órgão ambiental competente como de ocorrência natural, a área não será considerada contaminada sob investigação, entretanto será necessária à implementação de ações específicas de proteção à saúde humana pelo poder público competente.

Art. 26. Será declarada Área Contaminada sob Intervenção- ACI, pelo órgão ambiental competente, aquela em que for constatada a presença de substâncias químicas em fase livre ou for comprovada, após investigação detalhada e avaliação de risco, a existência de risco à saúde humana.

Art. 27. Será declarada Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação-AMR, pelo órgão ambiental competente, aquela em que o risco for considerado tolerável, após a execução de avaliação de risco.

§ 1º Nas situações em que a existência de determinada AI ou ACI possa implicar em impactos significativos aos recursos ambientais, o gerenciamento do risco poderá se basear nos resultados de uma avaliação de risco ecológico, a critério do órgão ambiental competente.

§ 2º Na impossibilidade de execução de uma avaliação de risco ecológico, em uma determinada área, o órgão ambiental competente deverá estabelecer valores específicos e metas para subsidiar a reabilitação da área utilizando-se de metodologia tecnicamente justificada.

§ 3º Em caso de identificação de fase livre, a avaliação de risco deverá ser efetuada após a sua eliminação ou redução a níveis mínimos estabelecidos a critério do órgão ambiental competente, com base nos recursos tecnológicos disponíveis, sem prejuízo à implementação das etapas de gerenciamento das outras fontes de contaminação da área.

Art. 28. No caso da identificação de condição de perigo, em qualquer etapa do gerenciamento, deverão ser tomadas ações emergenciais compatíveis para a eliminação desta condição e a continuidade da investigação e do gerenciamento.

Art. 29. Após a declaração de AI ou ACI, o órgão ambiental competente, em conjunto com os demais órgãos envolvidos, deverá adotar medidas cabíveis para resguardar os receptores do risco já identificados nestas etapas.

Art. 30. Os órgãos ambientais competentes devem planejar suas ações, observando, para a priorização, os seguintes aspectos:

I - população potencialmente exposta;

II - proteção dos recursos hídricos; e

III - presença de áreas de interesse ambiental.

Art. 31. Para o gerenciamento de áreas contaminadas, os VIs para água subterrânea são os listados no Anexo II, definidos com base em risco à saúde humana.

§ 1º Para substâncias não listadas e nas áreas onde as condições naturais apresentem valores anômalos para as substâncias químicas, o órgão ambiental

competente, em conjunto com órgão gestor de recursos hídricos, deverá definir ações específicas para cada caso.

§ 2º Na hipótese da revisão da legislação específica que define os padrões de potabilidade para risco à saúde humana, os valores previstos no Anexo II ficam automaticamente alterados.

Art. 32. Para o cumprimento dos procedimentos e ações no gerenciamento de áreas contaminadas, o órgão ambiental competente deverá:

I - definir, em conjunto com outros órgãos, ações emergenciais em casos de identificação de condições de perigo;

II - definir os procedimentos de identificação e diagnóstico;

III - avaliar o diagnóstico ambiental;

IV - promover a comunicação de risco após a declaração da área como contaminada sob intervenção;

V - avaliar, em conjunto com outros órgãos, as propostas de intervenção da área;

VI - acompanhar, em conjunto com outros órgãos, as ações emergenciais, de intervenção e de monitoramento;

VII - avaliar a eficácia das ações de intervenção; e

VIII - dar ampla publicidade e comunicar a situação da área ao proprietário, ao possuidor, ao Cartório de Registro de Imóveis da Comarca onde se insere o imóvel, bem como ao cadastro imobiliário das prefeituras e do Distrito Federal.

Parágrafo único. No desenvolvimento das ações deverão ser observados os usos preponderantes, o enquadramento e os planos de recursos hídricos.

Art. 33. Para fins de reabilitação da área contaminada, o proprietário informará o uso pretendido à autoridade competente que decidirá sobre sua viabilidade ambiental, com fundamento na legislação vigente, no diagnóstico da área, na avaliação de risco, nas ações de intervenção propostas e no zoneamento do uso do solo.

Art. 34. Os responsáveis pela contaminação da área devem submeter ao órgão ambiental competente proposta para a ação de intervenção a ser executada sob sua responsabilidade, devendo a mesma, obrigatoriamente, considerar:

I - o controle ou eliminação das fontes de contaminação;

II - o uso atual e futuro do solo da área objeto e sua circunvizinhança;

III - a avaliação de risco à saúde humana;

IV - as alternativas de intervenção consideradas técnica e economicamente viáveis e suas consequências;

V - o programa de monitoramento da eficácia das ações executadas; e

VI - os custos e os prazos envolvidos na implementação das alternativas de intervenção propostas para atingir as metas estabelecidas.

Parágrafo único. As alternativas de intervenção para reabilitação de áreas contaminadas poderão contemplar, de forma não excludente, as seguintes ações:

I - eliminação de perigo ou redução a níveis toleráveis dos riscos à segurança pública, à saúde humana e ao meio ambiente;

II - zoneamento e restrição dos usos e ocupação do solo e das águas superficiais e subterrâneas;

III - aplicação de técnicas de remediação; e

IV - monitoramento.

Art. 35. Após a eliminação dos riscos ou a sua redução a níveis toleráveis, a área será declarada, pelo órgão ambiental competente, como área em processo de monitoramento para reabilitação - AMR.

Art. 36. Após período de monitoramento, definido pelo órgão ambiental competente, que confirme a eliminação do perigo ou a redução dos riscos a níveis toleráveis, a área será declarada pelo órgão ambiental competente como reabilitada para o uso declarado - AR.

Art. 37. Os órgãos ambientais competentes, quando da constatação da existência de uma área contaminada ou reabilitada para o uso declarado, comunicarão formalmente:

I - ao responsável pela contaminação;

II - ao proprietário ou ao possuidor da área contaminada ou reabilitada;

III - aos órgãos federais, estaduais, distrital e municipais de saúde, meio ambiente e de recursos hídricos;

IV- ao poder público municipal;

V - à concessionária local de abastecimento público de água; e

VI - ao Cartório de Registro de Imóveis da Comarca onde se insere determinada área, bem como ao cadastro imobiliário das prefeituras e do Distrito Federal.

Parágrafo único. Deverão ser criados pelo Poder Público mecanismos para comunicação de riscos à população adequados aos diferentes públicos envolvidos, propiciando a fácil compreensão e o acesso à informação aos grupos social e ambientalmente vulneráveis.

Art. 38. Os órgãos ambientais competentes, observando o sigilo necessário, previsto em lei, deverão dar publicidade principalmente em seus portais institucionais na rede mundial de computadores, às informações sobre áreas contaminadas identificadas e suas principais características, na forma de um relatório que deverá conter no mínimo:

I - a identificação da área com dados relativos à toponímia e georreferenciamento, características hidrogeológicas, hidrológicas e fisiografia;

II - a(s) atividade(s) poluidora(s) ativa(s) e inativa(s), fonte poluidora primária e secundária ou potencial, extensão da área afetada, causa da contaminação (acidentes, vazamentos, disposição inapropriada do produto químico ou perigoso, dentre outros);

III - as características das fontes poluidoras no que se refere à disposição de resíduos, armazenamento de produtos químicos e perigosos, produção industrial, vias de contaminação e impermeabilização da área;

IV - a classificação da área em AI, ACI, AMR e AR;

V - o uso atual do solo da área e seu entorno, ação em curso e pretérita;

VI - os meios afetados e concentrações de contaminantes;

VII - a descrição dos bens a proteger e distância da fonte poluidora;

VIII - os cenários de risco e rotas de exposição;

IX - as formas de intervenção; e

X - as áreas contaminadas críticas

§ 1º As informações previstas no caput deverão ser tornadas disponíveis pelos órgãos estaduais de meio ambiente ao IBAMA, o qual definirá e divulgará, em seu portal institucional, forma de apresentação e organização sistematizada das informações.

§ 2º O IBAMA implementará módulo no sistema de informação institucional, que tornará públicas as informações enviadas pelos órgãos estaduais de meio ambiente, na forma organizada e sistematizada necessária.

§ 3º As informações constantes do relatório mencionado no caput constituirão o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas.

## CAPÍTULO V DAS DISPOSIÇÕES FINAIS E TRANSITÓRIAS

Art. 39. Os critérios e procedimentos estabelecidos nesta Resolução não se aplicam a substâncias radioativas.

Parágrafo único. No caso de suspeitas ou evidências de contaminação por substâncias radioativas o órgão ambiental notificará a Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN.

Art. 40. Esta Resolução deverá ser revista após 5 (cinco) anos contados a partir da sua publicação.

Art. 41. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

CARLOS MINC  
Presidente do Conselho

## ANEXO I

### PROCEDIMENTO PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE SOLOS

Os valores de referência de qualidade (VRQs) para as substâncias inorgânicas de ocorrência natural no solo são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado, conforme as etapas descritas abaixo.

#### 1 - Seleção dos tipos de solo

Identificar os tipos de solo em cada estado, com base em critérios tais como o material de origem do solo (litologia), relevo e clima, de modo a se obter um conjunto de tipos de solo que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais representativos do estado.

#### 2- Seleção de parâmetros para caracterização do solo

Os parâmetros a serem determinados para caracterização do solo são: carbono orgânico, pH em água, capacidade de troca catiônica (CTC) e teores de argila, silte, areia e de óxidos de alumínio, ferro e manganês. Considerando as peculiaridades regionais, outros parâmetros poderão ser incluídos.

Em cada compartimento selecionado conforme o item 1 deverão ser definidas estações de amostragem, em trechos sem interferência antropogênica ou com interferência antropogênica desprezível, que devem ser distribuídas de modo a representar estatisticamente a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo.

A amostra de cada estação será do tipo composta, formada por subamostras de 10 (dez) pontos amostrais, obtidas na profundidade de 0-20 cm. Amostragens simples ou para outras profundidades poderão ser adotadas em função de especificidades regionais. As coordenadas geográficas e a altitude dos pontos amostrais devem ser anotadas, especificando o sistema geodésico de referência.

Deverão ser adotados procedimentos de coleta, manuseio, preservação, acondicionamento e transporte de amostras, descritos em normas nacionais e internacionais, respeitando-se os prazos de validade.

### 3 - Metodologias analíticas

Para análise das substâncias inorgânicas listadas no Anexo II, utilizar a fração de solo menor que 2mm. A metodologia analítica para a extração das substâncias inorgânicas (exceto mercúrio) das amostras será a USEPA 3050 ou USEPA 3051 ou em suas atualizações. As determinações do pH em água, CTC e dos teores de carbono orgânico, argila, silte, areia, óxidos de ferro, alumínio, manganês e silício devem seguir as metodologias analíticas definidas pela EMBRAPA.

No caso de ocorrência natural, reconhecida pelo órgão ambiental competente, de substâncias não contempladas nas metodologias citadas anteriormente, deverão ser adotadas metodologias que atendam às especificações descritas em normas reconhecidas internacionalmente, que incluam a edição mais recente dos métodos publicados pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), série SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Waste; pela ISSO (International Standardization Organization) e pela DIN (Deutsches Institut für Normung).

As análises químicas deverão contemplar rastreabilidade analítica, validação, cartas controle elaboradas com faixas de concentração significativamente próximas daquelas esperadas nas matrizes sólidas e ensaios com materiais de referência certificados, a fim de comprovar a exatidão dos resultados por meio de ensaios paralelos.

### 4 - Interpretação dos dados e obtenção dos VRQs

Cada estado poderá estabelecer, por substância, um único VRQ ou um VRQ para cada tipo de solo.

O VRQ de cada substância poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias. O referido VRQ será determinado utilizando tratamento estatístico aplicável e em conformidade com a concepção do plano de amostragem e com o conjunto amostral obtido.

As anomalias deverão ser avaliadas em estudos específicos e interpretadas estatisticamente.

Para as determinações das substâncias químicas em que todos os resultados analíticos forem menores do que o limite de quantificação praticável (LQP) do

respectivo método analítico, eleger "< LQP" como sendo o VRQ da substância e excluí-las dos demais procedimentos de interpretação estatística.

Para interpretação estatística das substâncias químicas em que parte dos resultados analíticos forem menores que o limite de quantificação praticável (LQP), considerar como resultado na matriz de dados o valor LQP/2.

Para as substâncias que apresentarem mais do que 60% de resultados superiores ao limite de quantificação, a definição de agrupamento de tipos de solo deverá ser realizada com base em teste estatístico que comprove semelhança entre os grupos amostrais.

Para estabelecimento do VRQ de cada substância, avaliar a necessidade de se excluir da matriz de dados os resultados discrepantes (outliers), identificados por métodos estatísticos.

As substâncias cujo percentil selecionado for igual ao LQP/2, adotar "< LQP" como sendo o VRQ da substância.

#### 5 - Base de dados

Os dados obtidos pelos estados na amostragem, determinações analíticas e os VRQs, deverão compor a base de dados sobre qualidade de solos.

## ANEXO II

## LISTA DE VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)					Água Subterrânea (µg.L-1)
		Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
<b>Inorgânicos</b>							
Alumínio	7429-90-5	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*
Boro	7440-42-8	E	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2.000*
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50*
Ferro	7439-89-6	E	-	-	-	-	2.450**
Manganês	7439-96-5	E	-	-	-	-	400**
Mercúrio	7439-97-6	E	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	7439-98-7	E	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	7440-62-2	E	-	-	-	1000	-
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1.000	2.000	1.050**
<b>Hidrocarbonetos aromáticos voláteis</b>							
Benzeno	71-43-2	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5*
Estireno	100-42-5	na	0,2	15	35	80	20*
Etilbenzeno	100-41-4	na	6,2	35	40	95	300**
Tolueno	108-88-3	na	0,14	30	30	75	700**
Xilenos	1330-20-7	na	0,13	25	30	70	500**
<b>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</b>							
Antraceno	07/12/20	na	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	56-55-3	na	0,025	9	20	65	1,75
Benzo(k)fluoranteno	207-06-9	na	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	na	0,57	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	50-32-8	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7*
Criseno	218-01-9	na	8,1	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	na	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18

Fenantreno	85-01-8	na	3,3	15	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	193-39-5	na	0,031	2	25	130	0,17
Naftaleno	91-20-3	na	0,12	30	60	90	140
Benzenos clorados							
Clorobenzeno (Mono)	108-90-7	na	0,41	40	45	120	700**
1,2-Diclorobenzeno	95-50-1	na	0,73	150	200	400	1000
1,3-Diclorobenzeno	541-73-1	na	0,39	-	-	-	-
1,4-Diclorobenzeno	106-46-7	na	0,39	50	70	150	300
1,2,3-Triclorobenzeno	87-61-6	na	0,01	5	15	35	(a)*
1,2,4-Triclorobenzeno	120-82-1	na	0,011	7	20	40	(a)*
1,3,5-Triclorobenzeno	108-70-3	na	0,5	-	-	-	(a)*
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	634-66-2	na	0,16	-	-	-	-
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	634-90-2	na	0,01	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	95-94-3	na	0,01	-	-	-	-
Hexaclorobenzeno	118-74-1	na	0,003(3)	0,005	0,1	1	1*
Etanos clorados							
1,1-Dicloroetano	75-34-2	na	-	8,5	20	25	280
1,2-Dicloroetano	107-06-2	na	0,075	0,15	0,25	0,50	10*
1,1,1-Tricloroetano	71-55-6	na	-	11	11	25	280
Etenos clorados							
Cloreto de vinila	75-01-4	na	0,003	0,005	0,003	0,008	5*
1,1-Dicloroetano	75-35-4	na	-	5	3	8	30*
1,2-Dicloroetano - cis	156-59-2	na	-	1,5	2,5	4	(b)
1,2-Dicloroetano - trans	156-60-5	na	-	4	8	11	(b)
Fenóis não clorados							
Cresóis	-	na	0,16	6	14	19	175
Fenol	108-95-2	na	0,20	5	10	15	140
Ésteres ftálicos							
Dietilxil ftalato (DEHP)	117-81-7	na	0,6	1,2	4	10	8
Dimetil ftalato	131-11-3	na	0,25	0,5	1,6	3	14
Di-n-butil ftalato	84-74-2	na	0,7	-	-	-	-
Pesticidas organoclorados							
Aldrin	309-00-2	na	0,015	0,003	0,01	0,03	(d)*
Dieldrin	60-57-1	na	0,043	0,2	0,6	1,3	(d)*
Endrin	72-20-8	na	0,001	0,4	1,5	2,5	0,6*
DDT	50-29-3	na	0,010	0,55	2	5	(c)*
DDD	72-54-8	na	0,013	0,8	3	7	(c)*
DDE	72-55-9	na	0,021	0,3	1	3	(c)*
HCH beta	319-85-7	na	0,011	0,03	0,1	5	0,07
HCH - gama (Lindano)	58-89-9	na	0,001	0,02	0,07	1,5	2*
PCBs							
TOTAL	-	na	0,0003 (3)	0,01	0,03	0,12	3,5

(1) – Para comparação com valores orientadores, utilizar as recomendações dos métodos 3050b (exceto para o elemento mercúrio) ou 3051 da USEPA–SW–846 ou outro procedimento equivalente, para digestão ácida de amostras de solos na determinação das substâncias inorgânicas por técnicas espectrométricas.

E - a ser definido pelo Estado.

na - não se aplica para substâncias orgânicas.

- (a) somatória para triclorobenzenos =  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ .
- (b) somatória para 1,2 dicloroetenos; =  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ .
- (c) somatória para DDT-DDD-DDE =  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ .
- (d) somatória para Aldrin e Dieldrin =  $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

\* Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria no 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3).

\*\* Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria no 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 5) e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo I da Resolução CONAMA nº 396/2008.

Adaptado de: CETESB, SP. Decisão de Diretoria nº 195- 2005-E, de 23 de novembro de 2005. DOE, Poder Executivo, SP, 3/12/2005, seção 1, v.115, n.227, p.22-23. Retificação nº DOE, 13/12/2005, v.115, n.233, p.42.

### ANEXO III

Fluxograma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, conforme preconizado no art. 21. DISPONÍVEL NO SITE:  
<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>