

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ÍONS DE METAIS PESADOS Ni, Cu e Cr EM ÁREA  
IMPACTADA POR RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA NA  
REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO - SP**

Marisa Santiago Pugas

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO

2007

## AGRADECIMENTOS

Agradecer é o mínimo que faço as pessoas que bondosamente colaboraram para realização deste trabalho:

Ao querido professor Raphael, mais que orientador e amigo, um paizão a quem devo tanto que milênios de boas ações não serão suficientes para recompensá-lo.

A professora Mirian Shinzato, o anjo responsável pela realização este sonho.

As doces amigas Claudia, Silvia e Sibebe, seria impossível chegar ao final sem vocês.

A Janaína Marques, essencial colaboradora para os primeiros passos do projeto.

A técnica Sandra, laboratório de química, sempre dedicada e disposta a auxiliar nos momentos difíceis.

Aos técnicos Flávio Carvalho (DRX), Paulo Nori (FRX), Sueli e Cleide (Geoquímica), Verônica (ATD), Lúcia Helena (CEPAS), José Paulo (Preparação de Amostras) e aos funcionários Sr. José, Henrique, Claudionor (Gráfica), Sonia e Graça (Administração) e Tadeu.

A Ana Paula Cabanal e Magali Rizzo da secretaria de Pós-Graduação, pela atenção, carinho e paciência prestados até o momento da realização deste trabalho.

Aos eng. Antonio Latorre Real e Luiz Gallão, anjos que me dedicaram apoio, confiança e amizade.

Ao Rafael Fernando, pelo auxílio, apoio e companheirismo.

Aos amigos Anderson Manzoni, Japson Carvalho, Ailton, Wladmir, Sr Milton Antoninho, Sr. Nelson Sandre, Luiz Passareli, Anderson e a todos que muito apoiaram e colaboraram em todos os momentos.

Ao Sr. César Salim Abbud, Eronildo Rodrigues, Marcelo Trevisoli, Sr. Gesner e Sr. Ricardo Bornia, pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

Aos amigos Vinicius, Fernando, Janaína, Débora, Paula (Pi), Val e Cristiane pela recepção amável, carinho e paciência.

A minha família Manoel, Marcelo e Marta, criaturas adoráveis cujo incentivo e carinho foram fundamentais para o êxito de mais esta batalha!

A Deus, por tudo.

## RESUMO

Na Região Metropolitana de São Paulo, em uma área impactada por resíduos de galvanoplastia estudaram-se fenômenos de fixação e mobilidade dos íons Ni, Cu e Cr associados ao solo e águas subterrâneas e superficiais.

No solo, próximo à área de descarte do resíduo, detectou-se preocupante enriquecimento em íons metálicos na forma precipitada/adsorvida, disponíveis ao meio ambiente em função das condições ambientais.

Baixos valores de CTC e matéria orgânica do solo constituído essencialmente por caulinita, bem como a declividade do terreno, favoreceram a mobilização iônica com fixação no terreno próximo ao Rio Aricanduva.

Experimentalmente, através de lixiviações em extrator do tipo sohlet e em colunas de percolação sob diferentes condições, demonstrou-se que o Ni é intensamente mobilizado, que o cromo praticamente mantém-se fixo e o cobre teve comportamento intermediário.

Em trabalhos de campo verificou-se que o comportamento dos íons foi o mesmo, isto é, o cromo, na forma de óxi-hidróxido, se manteve precipitado junto às partículas do solo; o cobre, pouco ou quase nada se alterou, encontrado praticamente fixo ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e o níquel apresentou comportamento dividido entre a solução intersticial e como íon adsorvido.

Os resíduos galvânicos, embora sejam diferenciados quanto a composição química, em geral, mesmo em condições ambientais e características diversas dos solos, liberam elevadas concentrações de íons de metais pesados para o meio ambiente excedendo os limites estabelecidos pela CETESB.

## ABSTRACT

In a contaminated site by electroplating wastes located in the Metropolitan region of São Paulo, São Paulo State, were studied phenomena of Ni, Cu and Cr ions fixation and mobility, associated with soils and superficial and groundwater water.

The soil situated nearby an irregular area of waste disposal, presented high concentrations of heavy metals as adsorbed/precipitated ions, in available state depending on climate conditions.

Low values of cationic exchange capacity (CEC), low organic matter content in soils and kaolinite dominant mineralogy, in addition to land slope favored ionic mobilization followed by its fixation in soils near Aricanduva River.

Extractions with sohxlet extractor and with percolation columns in different conditions, show that the nickel is intensely mobilized and chromium remained precipitated; copper behavior was mediator.

In works in study area the ions behavior was same, Cr as oxi-hydroxide, remained precipitated in soil; Cu is fixed ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and Ni was distributed between soil and water.

Solid waste produced by electroplating industry activities present high concentrations of heavy metals, regardless the different conditions and characteristics of soils, when inadequately dumped or disposed, heavy metals ions are released to environment, normally exceeding CETESB (environmental protection agency of São Paulo State) limits.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b>	i
<b>RESUMO</b>	ii
<b>ABSTRACT</b>	iii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	vi
<b>LISTA DE TABELAS</b>	viii
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	01
<b>2. OBJETIVOS</b>	03
<b>3. PROCESSOS GALVANOPLÁSTICOS</b>	03
<b>3.1 – BANHOS GALVÂNICOS</b>	07
<b>3.2 – TRATAMENTO DE EFLUENTES</b>	11
<b>4. ÁREA DE ESTUDO</b>	16
LOCALIZAÇÃO	16
HIDROLOGIA E HIDROGEOLOGIA	19
CLIMA	20
GEOLOGIA E TIPOS DE SOLO	21
GEOMORFOLOGIA	22
<b>5. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA</b>	24
METAIS DE INTERESSE	27
<b>6. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	30
<b>6.1 - ATIVIDADES DE CAMPO</b>	30
<b>6.2 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS</b>	33
<b>6.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>	33
6.3.1 ÁGUAS	33
SUPERFICIAIS	34

SUBTERRÂNEAS	37
6.3.2 SOLOS	40
CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	41
ANÁLISE MINERALÓGICA	43
ANÁLISE QUÍMICA	47
pH E CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)	48
EXTRAÇÃO TOTAL	50
6.3.3 LODO GALVÂNICO	52
<b>6.4 - EXPERIMENTOS</b>	<b>53</b>
6.4.1 EXTRAÇÕES COM SOHXLET	53
6.4.2 COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO	59
SOLUÇÕES PERCOLADAS	62
TRATAMENTO DO SOLO	69
<b>7. DISCUSSÃO</b>	<b>71</b>
<b>8. CONCLUSÕES</b>	<b>75</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 3.1</b>	Figura Esquemática de Tanque Eletrolítico	04
<b>FIGURA 3.2</b>	Fluxograma do Processo de Eletrodeposição de Cobre, Níquel e Cromo e do Tratamento dos Efluentes Gerados	15
<b>FIGURA 4.1</b>	Localização da Área de Estudo na Região Metropolitana de São Paulo-SP	16
<b>FIGURA 4.2</b>	Área de Estudo Localizada Próxima ao Rio Aricanduva	17
<b>FIGURA 4.3</b>	Localização da Unidade 6 de Gerenciamento de Recursos Hídricos- Bacia Hidrográfica do Alto Tiête	20
<b>FIGURA 4.4</b>	Pluviograma da Bacia do rio Aricanduva.	20
<b>FIGURA 4.5</b>	Mapa Geológico da Área da Bacia do Rio Aricanduva	22
<b>FIGURA 6.1</b>	Mapa de Localização dos Pontos de Amostragem	31
<b>FIGURA 6.2</b>	Figura Esquemática do Desnível do Terreno da Área de estudo	32
<b>FIGURA 6.3</b>	Concentração ( $\text{g dm}^{-3}$ ) de Níquel (a), Cobre (b) e Cromo (c) do Rio Aricanduva nos Períodos de Seca e Chuva.	35
<b>FIGURA 6.4</b>	Projeção de Valores de Ni (a), Cu (b) e Cr (c) nas Águas Superficiais nos Períodos de Seca e Chuva	36
<b>FIGURA 6.5</b>	Resultados das Análises Químicas ( $\text{g dm}^{-3}$ ) de Níquel (a), Cobre (b) e Cromo (c) das Águas Subterrâneas nos Períodos Chuvoso e seco.	38
<b>FIGURA 6.6</b>	Projeção de Valores de Ni (a), Cu (b) e Cr (c) nas Águas Subterrâneas nos Períodos de Seca e Chuva.	39
<b>FIGURA 6.7</b>	Projeção em Diagrama Triangular de Sheppard dos Dados Granulométricos das Amostras de Solo	42
<b>FIGURA 6.8</b>	Difratograma das Amostras de Solos Associados á Área de Estudo.	44

<b>FIGURA 6.9</b>	Concentração de Níquel, Cobre e Cromo nos Solos Associados aos Pontos de Amostragem Próximos à Área de Descarte de Resíduos Galvânicos em Função da Distância do Rio Aricanduva.	51
<b>FIGURA 6.10</b>	Extrator do Tipo Soxhlet com H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> (I) e H <sub>2</sub> O (II).	54
<b>FIGURA 6.11</b>	Valores de pH das Soluções Percoladas dos Extratores E1 e E2.	55
<b>FIGURA 6.12</b>	Resultados de Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup> Lixiviados dos Experimentos E1 e E2.	56
<b>FIGURA 6.13</b>	Resultados de Níquel (a), Cobre (b) e Cromo (c) Lixiviados nos Experimentos E1 e E2	57
<b>FIGURA 6.14</b>	Concentração (%) de Níquel, Cobre e Cromo Lixiviados nos Sistemas Soxhlet com água (a) e Soxhlet com H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> (b).	58
<b>FIGURA 6.15</b>	Esquema Construtivo da Coluna Experimental C-I.	60
<b>FIGURA 6.16</b>	Colunas C-Referência (I) e C-Impactada por Lodo de Galvanoplastia (II).	61
<b>FIGURA 6.17</b>	Diagramas de pH (a), Eh (b), Na <sup>+</sup> (c), K <sup>+</sup> (d) e CE (e) das Colunas Referência e Impactada em Função do Volume Lixiviado.	65
<b>FIGURA 6.18</b>	Projeção dos Resultados Experimentais (mg dm <sup>-3</sup> ) Obtidos em Colunas de Percolação C-R e C-I de Níquel (a), Cobre (b) e Cromo (c) em Função do Volume	68
<b>FIGURA 6.19</b>	Resultados (mg kg <sup>-1</sup> ) de Ni, Cu e Cr das Extrações com Água dos Solos das Colunas Referência (a) e Impactada (b).	69
<b>FIGURA 6.20</b>	Resultados (mg kg <sup>-1</sup> ) de Ni, Cu e Cr das Extrações Totais dos Solos das Colunas Referência (a) e Impactada (a).	70
<b>FIGURA 6.21</b>	Teor (%) de Ni, Cu e Cr Lixiviados do Lodo Galvânico na Coluna C-I.	71

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 3.1</b>	Componentes Químicos e Respetivos Teores (g dm <sup>-3</sup> ) de Banhos Alcalinos de Cobre Toque, Rochelle e Brilhante	08
<b>TABELA 3.2</b>	Composições Químicas em g dm <sup>-3</sup> e Condições Operacionais para Banhos de Fluorborato de Cobre	09
<b>TABELA 3.3</b>	Composição Química em g dm <sup>-3</sup> de Banhos de Níquel	09
<b>TABELA 3.4</b>	Normas para Lançamento de Efluentes Tratados em mg dm <sup>-3</sup> Conforme Artigo 18 ou 19 A do Decreto 8 468 de 08 de setembro de 1976	13
<b>TABELA 5.1</b>	Propriedades Químicas de Alguns Íons Metálicos	24
<b>TABELA 5.2</b>	Adsorção de Íons Metálicos em Sistemas Competitivos	26
<b>TABELA 6.1</b>	Profundidade de Coleta dos Solos e Resíduos Amostrados na Área de estudo.	31
<b>TABELA 6.2</b>	Metodologia Utilizada para Análise química das Amostras Líquidas.	34
<b>TABELA 6.3</b>	Parâmetros Físico-Químicos Determinados em campo e Análises Químicas das Águas (mg dm <sup>-3</sup> ) do rio Aricanduva nos Períodos de Seca e Chuvoso.	34
<b>TABELA 6.4</b>	Resultados das Determinações Realizadas em campo e Análises químicas das Águas Subterrâneas (mg dm <sup>-3</sup> ) associados aos Pontos AS1, AS2 e AS3 nos Períodos de Seca e Chuva.	37
<b>TABELA 6.5</b>	Análise Granulométrica dos Solos da Área Impactada e associados aos Poços.	41
<b>TABELA 6.6</b>	Análise Mineralógica.	43
<b>TABELA 6.7</b>	Composição Química dos Solos.	47
<b>TABELA 6.8</b>	Determinação de CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ) e pH dos Solos.	48
<b>TABELA 6.9</b>	Resultados das Extrações Totais de Metais dos Solos em m kg <sup>-1</sup> .	50

<b>TABELA 6.10</b>	Composição Química do Resíduo Sólido de Galvanoplastia.	52
<b>TABELA 6.11</b>	pH das Extrações com H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> do Resíduo Galvanoplástico e Volume Acumulado das Soluções Extraídas (mL).	55
<b>TABELA 6.12</b>	Concentração de Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup> Extraídos com H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> .	55
<b>TABELA 6.13</b>	Concentração de Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Cr (t) nas Soluções Extraídas com H <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> .	56
<b>TABELA 6.14</b>	pH, Eh, Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> e CE Medidos nas Soluções Percoladas das Colunas C-R e C-I.	62
<b>TABELA 6.15</b>	Concentração (mg dm <sup>-3</sup> ) de Ni, Cu e Cr Extraídos das Colunas C-R e C-I.	66
<b>TABELA 6.16</b>	Composição (mg dm <sup>-3</sup> ) de Ni, Cu e Cr Extraídos dos Solos das Colunas C-R e C-I com Água e HNO <sub>3</sub> (8 M)	69
<b>TABELA 6.17</b>	Composição (%) de Íons Ni, u e Cr Lixiviados da Coluna C-I Após Percolação de Água Saturada com CO <sub>2</sub>	70

**PUGAS, MARISA SANTIAGO**

Íons de Metais Pesados Ni, Cu e Cr em Área Impactada por Resíduo de Galvanoplastia na Região Metropolitana de São Paulo - SP./ Marisa Santiago Pugas. – São Paulo, 2007. 82 p.: il.

Dissertação de Mestrado: IGC/USP  
Orient.: Prof. Dr. Raphael Hypolito

1. Metais pesados. 2. Galvanoplastia. 3. Resíduos industriais

Dedico este texto com imenso carinho  
As criaturas de luz que cruzaram meu caminho

A Manoel e Maria de Lourdes, meus pais queridos  
Ao professor Raphael Hypolito, anjo disfarçado de orientador  
A Mirian, Claudia, Silvia e Sibeles,  
Que não me faltaram com o ombro amigo,  
Eu lhes dedico este trabalho, vocês me dedicaram amor!

# 1 - INTRODUÇÃO

De acordo com o Inventário de Resíduos Sólidos Industriais (CETESB, 1999), o Estado de São Paulo produz 2,4 % de Resíduos Classe I, 92,7 % de Classe IIA - não inertes e 4,9 % de Classe IIB – inertes.

Nas indústrias, com o desenvolvimento da atividade econômica, tem-se maior geração de rejeitos que, devido à legislação brasileira não estipular limites de tempo para armazenamentos, aumenta a possibilidade de se criarem passivos ambientais de difícil solução, tanto nas fábricas geradoras ativas quanto naquelas que encerraram suas atividades.

Em apenas quatro anos (2002-2006) o número de áreas contaminadas aumentou de 255 para 1822, sendo 6,5 % impactadas por metais (CETESB, 2006a).

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE, 2005), mais de 70% do lixo industrial são dispostos de modo incorreto, misturados a lixões domésticos, descartados a céu aberto ou armazenados em tambores. Geralmente os danos causados somente são constatados após longo tempo de disposição quando não se pode identificar o rejeito e o gerador responsável.

Dentre as empresas geradoras de resíduos acham-se as Indústrias Metalúrgicas nas quais inserem-se os processos galvanoplásticos.

Os processos industriais do setor de tratamento de superfície – denominados galvanoplastia – destinam-se a eletrodeposição de metais em áreas preparadas por processos químicos e eletrolíticos, que conferem maior durabilidade à peça devido à proteção contra agentes corrosivos, aumento da espessura, melhoria da resistência mecânica, preparação para operações de soldagem, isolamento elétrico e aspectos decorativos (BURGESS, 1995).

Nos processos galvanoplásticos são utilizados banhos de características ácidas e alcalinas contendo sais de cobre, níquel, cromo, ouro, zinco, prata, estanho etc. com recobrimento das peças que, após operação de eletrodeposição, são lavadas em tanques com água.

Os efluentes gerados nos processos galvanoplásticos constam, geralmente, de soluções utilizadas como desengraxantes, decapantes, cromatizantes e fosfatizantes que, são descartados quando perdem sua eficiência. Há ainda a

considerar o contínuo descarte de misturas líquido/sólido provenientes das etapas de lavagem das peças, equipamentos e piso.

As soluções constituem efluentes com altas concentrações de íons metálicos que são separadas através de tubulações e enviadas para as unidades de tratamento.

Dentre os métodos de tratamento das águas residuárias o mais utilizado consiste basicamente no ajuste de pH com precipitação dos íons metálicos de forma que a concentração final da solução atenda aos artigos 18 ou 19 A (DECRETO ESTADUAL 8468, 1976) que determina normas para o descarte de efluentes em rios e redes coletoras de esgoto, respectivamente.

Os metais precipitados formam o lodo galvânico que é classificado, segundo a NBR 10 004, como resíduo classe I – Perigoso (ABNT, 2004); devido o alto custo e também aos riscos ambientais de sua destinação, ele representa grandes problemas para empresas e órgãos ambientais, uma vez que disposto de modo inadequado, os metais podem ser disponibilizados contaminando o meio ambiente e comprometendo a saúde da população no entorno.

Em uma área selecionada para estudos, localizada na Região Metropolitana de São Paulo, foi por uma indústria de galvanoplastia, depositado resíduo diretamente no solo. Estudos prévios permitiram que se detectassem camadas de lodo galvânico que chegam a 25 cm às margens do Rio Aricanduva. Este fato, somado a alguns resultados analíticos qualitativos levaram ao estudo da influência causada no solo, águas subterrâneas e superficiais pelos íons níquel, cobre e cromo oriundos de resíduos galvanoplásticos.

## 2- OBJETIVOS

Determinar, através de trabalhos de campo e laboratoriais, mecanismos de fixação e mobilidade de íons dos metais pesados Ni, Cu e Cr associados a solos de uma área impactada por resíduos sólidos de galvanoplastia localizada na Região Metropolitana do Estado de São Paulo – SP.

## 3 - PROCESSOS GALVANOPLÁSTICOS

Revestimentos por metais, de materiais cerâmicos e de natureza metálica, datam de 3 000 anos, quando foram encontrados, em escavações de cemitérios romanos, vasos decorados com lâminas de chumbo e objetos cerâmicos com traços metálicos (BERTORELLE, 1977). Luige Valentino Brugnatelli, colaborador de Alexandre Volta, realizou em 1 800 a primeira deposição de metais e pode ser considerado o precursor da galvanotécnica. Ele realizou vários recobrimentos com prata, cobre, zinco e desenvolveu métodos utilizando complexos metálicos amoniacaís (GALVANOTÉCNICA PRÁTICA, 1973).

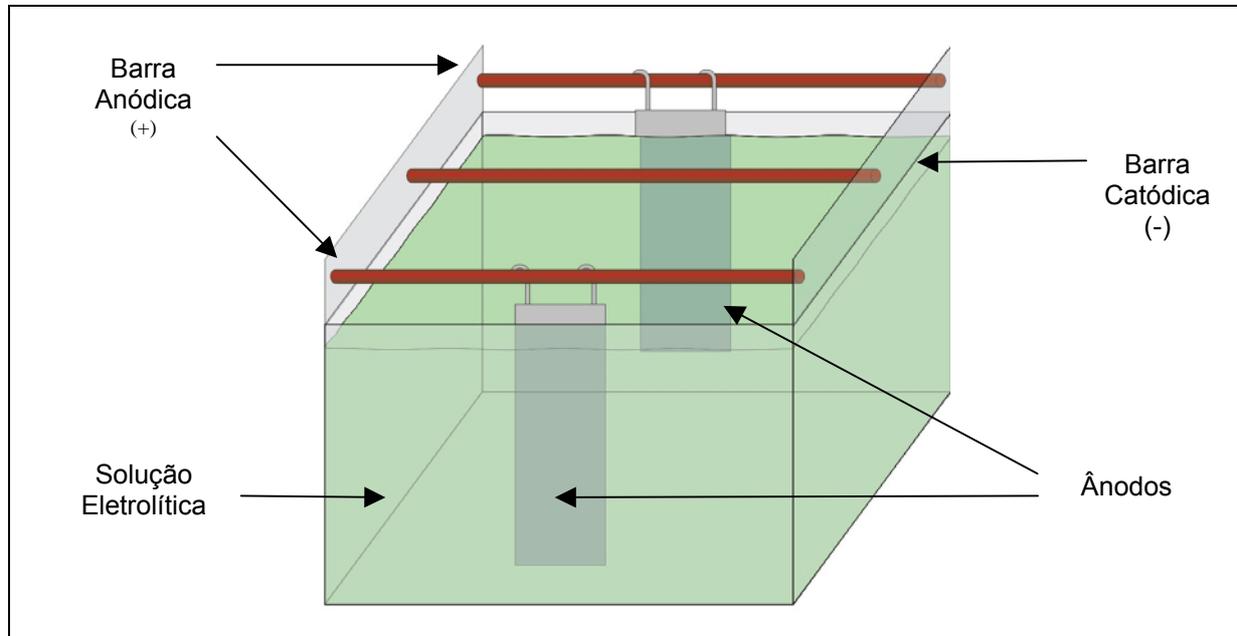
De 1831 a 1834, Michael Faraday estabeleceu as leis de eletrólise, tendo introduzido na eletroquímica os termos ânodo, cátodo, eletrólito e eletrólise, entretanto, o primeiro uso industrial da galvanotécnica foi em 1 865, por Issac Adams que recobriu com níquel grande quantidade de material de ferro (MASTERTON, 1990).

O termo *tratamento de superfície* tem sido utilizado para designar revestimentos de materiais para fins protetivos ou decorativos, cuja qualidade tem evoluído significativamente através da adição de uma série de produtos químicos aos banhos galvânicos.

O processo de galvanostegia refere-se ao recobrimento de objeto metálico com fina camada de outro metal enquanto que, galvanoplastia é a eletrodeposição de metal sobre um molde, no entanto, no Brasil utilizam-se o segundo termo para ambos os processos.

As reações de limpeza e revestimento das peças ocorrem em tanques, normalmente de ferro, revestidos internamente com polipropileno ou cloreto de polivinila providos de duas barras laterais (barra anódica) de cobre onde são

posicionados os eletrodos positivos (ânodos solúveis ou insolúveis), que oxidam-se durante as reações. As peças (cátodo), onde ocorrem as reações de redução, são presas em suportes denominados gancheiras e dispostos em uma terceira barra metálica fixada na porção central do tanque (barra catódica) (Figura 3.1).

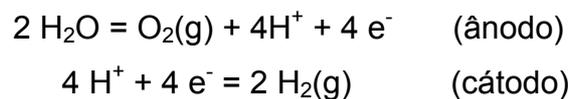


**FIGURA 3.1.** Figura esquemática de tanque eletrolítico.

Nos processos de desengraxamento e eletrodeposição de cromo e metais nobres, utilizam-se eletrodos insolúveis que, de acordo com a composição da solução, podem ser de chumbo, aço inoxidável ou grafite. Os ânodos solúveis constituem-se do mesmo metal da solução eletrolítica (banho de cobre, níquel etc.), do qual é efetuado o recobrimento das peças.

A fase de **pré-tratamento** consiste em duas etapas de limpeza da superfície a ser recoberta em duas etapas: inicialmente, as peças sujas principalmente de graxas e óleos, são imersas em soluções aquecidas (50°C a 85°C) sem o emprego da corrente elétrica – denominados desengraxantes químicos – compostos por hidróxido, fosfato e carbonato de sódio e solventes. Na segunda etapa aplica-se a corrente elétrica (desengraxantes eletrolíticos) para o desengraxamento em soluções, em geral sem aquecimento, podendo ser de mesma composição que os desengraxantes químicos. É comum, para melhorar a ação de limpeza, a adição de cianetos solúveis (de sódio ou potássio) em ambos desengraxantes (ABTS, 1995).

Em soluções eletrolíticas, a reação de oxidação da água promove a formação de gás oxigênio e cátion hidrogênio no ânodo. No eletrodo negativo, forma-se gás hidrogênio pela redução do  $H^+$ , que se desprende em volume duas vezes maior que o  $O_2$  no ânodo, este fato induz a uma ação mecânica que auxilia na remoção da sujeira na superfície da peça.



Após desengraxamentos e banhos galvânicos (eletrodeposição), as peças são submetidas às **lavagens e ativações ácidas** nas quais são limpas em seqüências de tanques com água e imersas em solução de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico (10%) para neutralização e limpeza da superfície a ser recoberta.

A **eletrodeposição** ocorre em tanques que contêm eletrólitos constituídos principalmente de sais e/ou complexos metálicos que serão reduzidos e depositados sobre a peça.

A massa de metal depositado pode ser determinada de acordo com as leis de eletrólise estabelecidas por Michael Faraday (ABTS, *op. cit.*). A Primeira Lei estabelece que a massa de uma substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica (Q) que atravessa a solução.

$$Q = i \times t$$

Q = quantidade de carga (Coulombs - C)

i = intensidade da corrente (Ampères - A)

t = tempo (Segundos - s)

Define-se 1C (Coulomb) como a carga liberada por uma corrente elétrica de um ampère fluindo através de uma dada seção ( $\varnothing$  1,0 cm) condutora durante um segundo; 96 500 Coulombs correspondem a 1 Faraday (F).

A Segunda Lei determina que a massa de diferentes metais depositados pela eletrólise, utilizando a mesma quantidade de carga elétrica, é diretamente proporcional ao equivalente-grama do elemento.

$$m = Q \times E$$

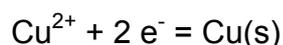
m = massa (g)

E = equivalente-grama

O estudo quantitativo da eletrólise pode ser feito pela Equação Geral da Eletrólise que expressa as duas Leis de Faraday:

$$m = \frac{E \times i \times t}{96500}$$

No setor de galvanoplastia considera-se ainda o rendimento da solução eletrolítica e a área da superfície recoberta; por exemplo, para o recobrimento de uma peça de 70 cm<sup>2</sup> em banho de cobre, cuja eficiência corresponde a 95%, são aplicados 4,00 A durante cinco minutos, o cálculo da massa de cobre depositado é:



$$E = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ g}$$

$$m = \frac{4,00 \times 300 \times 31,75}{96500} \times 0,95 = 0,38 \text{ g}$$

O volume do metal depositado é:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{0,38}{8,92} = 0,04 \text{ cm}^3$$

Espessura da deposição metálica:

$$\frac{0,04 \text{ cm}^3}{70 \text{ cm}^2} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm} = 6,0 \mu\text{m}$$

Na prática, o simples cálculo da espessura não se aplica às peças recobertas no processo industrial por se tratar de superfícies com geometria irregular, onde a facilidade de depósito é maior em determinadas áreas que em outras.

As composições de alguns banhos galvânicos, bem como suas propriedades técnicas são apresentadas a seguir.

### 3.1 - BANHOS GALVÂNICOS

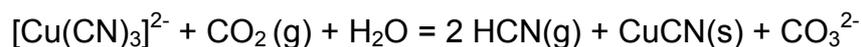
#### Cianídricos de cobre

A principal aplicação de banhos de cobre cianídricos para fins decorativos/protetivos é o recobrimento de peças em ferro, latão, ligas de zinco e alumínio etc. pela deposição de uma fina camada (0,25 - 0,80 micrometros), suficiente para proteger superfícies metálicas da ação agressiva de soluções ácidas (ABTS, 1995).

Neste processo o cianeto de cobre (I), insolúvel em água, reage com cianeto de sódio ou potássio e forma complexos solúveis tetracianocuprato (I) ( $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ) e tricianocuprato (I) ( $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ), sendo este último em maior proporção.



Parte do cianeto solúvel adicionado à solução permanece na forma iônica (“cianeto livre”), necessária para impedir a formação de ácido cianídrico (HCN) e a precipitação de cianeto de cobre (I) resultante da decomposição dos complexos pela ação do gás carbônico atmosférico.



Na Tabela 3.1 são apresentadas as composições químicas dos eletrólitos de cobre tipo Toque, Rochelle e Brilhante, aplicados diretamente sobre ligas metálicas devido à boa aderência do recobrimento.

**TABELA 3.1.** Componentes químicos e respectivos teores ( $\text{g dm}^{-3}$ ) de banhos alcalinos de cobre tipo Toque, Rochelle e Brilhante.

Substâncias químicas	Tipos de banhos cianídricos de cobre		
	Cobre Toque	Cobre Rochelle	Cobre Brilhante
cianeto de cobre ( $\text{CuCN}$ )	15,00	25,00	73,00
cianeto de sódio ( $\text{NaCN}$ )	22,00	35,00	90,00
carbonato de sódio ( $\text{CaCO}_3$ )	15,00	30,00	60,00
hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )	-	7,00	30,00
cianeto de sódio “livre”	6,00	6,00	10,00
pH	11,00 -12,20	12,20 -12,80	> 13,00
temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	20,00 - 45,00	60,00	70,00

Fonte: ABTS, 1995.

### Ácidos de Cobre

Trata-se de uma das mais antigas aplicações na história da galvanoplastia sendo que em 1 810 operou o primeiro eletrólito ácido de cobre. As soluções compostas por sulfato de cobre ( $220,00 \text{ g dm}^{-3}$ ) e ácido sulfúrico ( $70,00 \text{ g dm}^{-3}$ ) atuam com temperatura ao redor de  $22^{\circ}\text{C}$  e são amplamente empregadas por apresentar, em pouco tempo de eletrodeposição, camadas dúcteis e brilhantes que proporcionam excelente nivelamento em superfícies irregulares (GALVANOTÉCNICA PRÁTICA, 1973).

Peças de ferro previamente recobertas em banhos ácidos podem ser polidas mecanicamente com maior facilidade devido às propriedades técnicas do recobrimento. Em superfícies metálicas utilizam-se pré-cobreamento em banho alcalino para impedir que a área exposta à solução seja atacada pela acidez do banho ou que receba camadas sem aderência.

Há ainda os eletrólitos compostos por fluoborato de cobre empregados na produção de tubos, chapas, fios e moldes onde é necessário aplicar maior intensidade de corrente elétrica para obtenção de camadas espessas com alta velocidade de eletrodeposição. A Tabela 3.2 apresenta duas composições e condições operacionais típicas para este processo.

**TABELA 3.2.** Composições químicas em g dm<sup>-3</sup> e condições operacionais para banhos de fluoborato de cobre.

Composição química	Banho I	Banho II
fluoborato de cobre (Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	220,00	450,00
ácido fluobórico (HBF <sub>4</sub> )	2,00	2,00
ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	-	15,00 - 30,00
temperatura (°C)	27,00 - 75,00	27,00 - 75,00

Fonte: ABTS, 1995.

## Níquel

Os eletrólitos essencialmente compostos por sulfato de níquel (Banho tipo Watts) (GALVANOTÉCNICA PRÁTICA, 1973) atuam em temperaturas entre 40°C e 70°C e pH de 3,00 a 4,00, e são amplamente utilizados devido o fácil controle qualitativo da solução e também por apresentarem camadas de características técnicas e decorativas apropriadas para o recebimento do depósito de cromo.

Empregam-se ainda, outros processos com diferentes composições químicas como as apresentadas na Tabela 3.3. Em banhos com altas concentrações de cloreto de níquel a principal vantagem é a maior condutividade elétrica que proporciona melhor distribuição do metal no cátodo e menor gasto com energia. Depósitos metálicos com excelentes qualidades mecânicas podem ser obtidos utilizando soluções de sulfamato de sódio, contudo, a velocidade de deposição é similar a do eletrólito tipo Watts (GALVANOTÉCNICA PRÁTICA, *op. cit.*).

**TABELA 3.3.** Composição química em g dm<sup>-3</sup> de banhos de níquel.

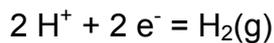
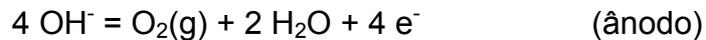
Composição Química	Banho de Alto Cloreto	Banho de Sulfamato
sulfato de níquel (NiSO <sub>4</sub> )	250,00 - 300,00	-
cloreto de níquel (NiCl <sub>2</sub> )	90,00	5,00
ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	45,00	30,00
sulfamato de níquel (Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-	500,00
pH	3,50 - 4,50	3,50 - 4,50
temperatura (°C)	60,00 - 65,00	60,00 - 65,00

Fonte: ABTS, 1995.

## Cromo

A aplicação de camadas de cromo denominado cromo duro e também cromo brilhante está relacionada às suas excelentes propriedades de dureza e resistência ao desgaste. Ambos os processos são constituídos por óxidos de cromo (VI) em concentrações entre 250,00 e 400,00 g dm<sup>-3</sup> e íons sulfato provenientes do ácido sulfúrico utilizado como catalisador. O banho atinge máxima eficiência quando a relação entre os teores de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CrO<sub>3</sub> é igual a 1:100. Em meio ácido, o óxido de cromo forma o oxiânion dicromato que será reduzido no eletrólito negativo e depositado sobre a peça niquelada.

Para condução da corrente elétrica empregam-se eletrodos insolúveis de chumbo com 6% a 8% de antimônio que impede o desgaste anódico pela solução eletrolítica. Durante a eletrólise 80% a 90% da energia é consumida para formação de H<sub>2</sub> no cátodo que, com o oxigênio produzido no ânodo, arrasta ácido crômico em forma de névoa para o meio ambiente caso não haja sistema de ventilação ou exaustão adequado (ABTS, 1995).



Camadas de cromo brilhante são obtidas com espessuras de 0,20 a 0,50 µm em banhos que operam com temperaturas entre 30°C e 55°C. Nos processos de cromo duro à 55°C obtem-se depósitos acima de 1,0 µm e com tensões superiores.

### 3.2 - TRATAMENTO DE EFLUENTES GALVÂNICOS

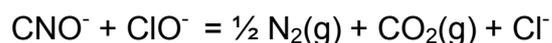
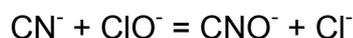
Os despejos provenientes das atividades de tratamento superficial são constituídos pelas águas utilizadas para lavagens de peças, dos tanques, de equipamentos e pisos bem como o descarte de soluções concentradas como desengraxantes e decapantes. Esses despejos são separados em função de suas características químicas e enviados a tanques equalizadores onde são temporariamente armazenados.

Os efluentes são tratados por métodos físico-químicos compreendidos em: (I) oxidação de cianetos: tratamento de águas provenientes dos processos cianídricos (cobre alcalino); (II) redução de cromo (VI) que consiste na adição de reagentes redutores aos efluentes resultantes da lavagem de peças após a eletrodeposição do cromo, descarte de soluções cromatizantes etc. e (III) precipitação de metais que nada mais é que a remoção dos íons metálicos dos efluentes tratados nas fases anteriores e também as águas correspondentes às soluções ácidas do processo galvanoplástico (CETESB, 1998).

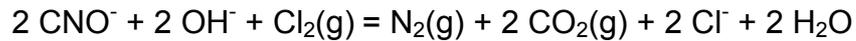
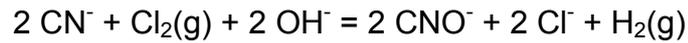
Os tanques de tratamento são providos de sistema de agitação e conjuntos de eletrodos de pH e Eh ligados a gabinetes eletrônicos, com função de controlar os parâmetros de potencial de óxido-redução e acidez/alcalinidade e, quando automatizado, é munido de válvulas para dosagem de reagentes.

#### **Efluentes cianídricos**

Em geral os efluentes cianídricos são tratados pela adição de hipoclorito de sódio.



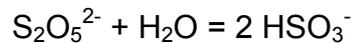
Em indústrias onde há maior volume de efluentes em vazão contínua a oxidação é realizada com gás cloro liberando gás carbônico e nitrogênio.



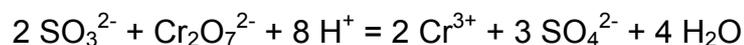
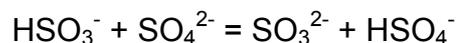
As reações ocorrem em duas etapas: na primeira, em pH entre 10,00 e 12,50, o  $\text{CN}^-$  é oxidado à  $\text{CNO}^-$ ; neste caso, o pH não deve ser menor que 9,50 para evitar a formação de ácidos cianídrico, altamente tóxico. Na segunda, ocorre a oxidação do  $\text{CNO}^-$  com formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  em pH 8,0.

### **Efluentes de cromo (VI)**

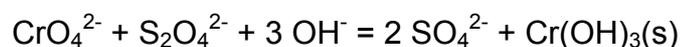
O cromo (VI), em meio ácido, é reduzido a cromo (III) em solução à 10,0% de hidrogenossulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) ou metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Este último é amplamente utilizado devido sua estabilidade à estocagem e formação de hidrogenossulfito, resultante da reação de hidrólise (CETESB, 1998).



Em pH 2,0 a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  é praticamente instantânea e torna-se mais demorada a medida que a acidez da solução decresce. No tratamento do cromo ocorre etapa intermediária onde o  $\text{HSO}_3^-$  reage em meio sulfúrico para formar o agente redutor sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) e hidrogenossulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ).

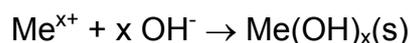


Os despejos alcalinos que contêm cromo (VI) são tratados com hipossulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) que apresenta maior vantagem por tornar desnecessário o emprego de ácidos e álcalis para redução de cromatos e posterior precipitação do Cr(III).



## Precipitação de metais

Os despejos que contêm níquel, cobre, zinco, ferro entre outros íons metálicos são tratados em tanque onde as soluções de cromo (III) provenientes da etapa de redução de cromo (VI) e aquelas resultantes da oxidação de cianetos, são reunidos e, os metais precipitados como hidróxidos pouco solúveis pela adição de álcali (hidróxido de sódio ou cal).



O tratamento consiste em ajuste de pH que possibilite a precipitação dos metais de forma que as concentrações dos íons em solução atendam às normas do Decreto 8 468 de 08 de setembro de 1976, que determina que os efluentes tratados lançados em rios e rede coletora de esgoto estejam em conformidade com os artigos 18 ou 19 A respectivamente, cujos limites para alguns elementos encontram-se na Tabela 3.4.

Os valores de pH para os efluentes são 5,00 – 9,00 (Artigo 18) e 6,00 – 10,00 (Artigo 19 A) (DECRETO ESTADUAL 8 468, 1976). Os metais precipitados se constituem no lodo galvânico que, após ser sedimentado por gravidade no tanque de decantação, acham-se em mistura com 90% de água; ele é enviado para leitos de secagem constituído por areia e pedras britadas como elementos filtrantes.

**TABELA 3.4.** Normas para lançamento de efluentes tratados em  $\text{mg dm}^{-3}$  conforme Artigos 18 e 19A do Decreto 8 468 de 08 de setembro de 1976.

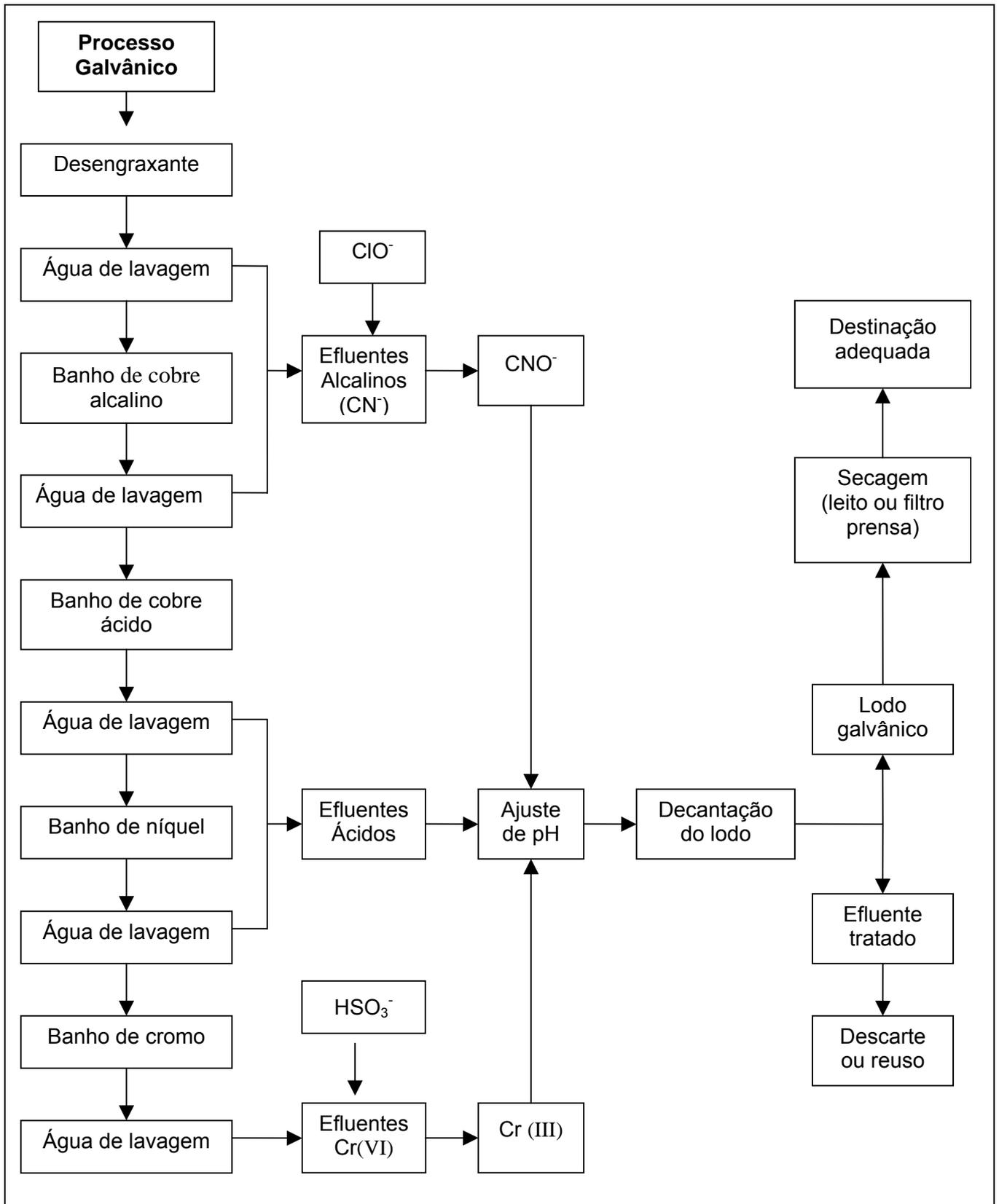
Elementos	Artigo 18	Artigo 19A
Cádmio	0,20	1,50 (*)
Chumbo	0,50	1,50 (*)
Cobre	1,00	1,50 (*)
Cromo (VI)	0,10	1,50
Cromo total ( $\text{Cr}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$ )	5,00	5,00
Estanho	4,00	4,00 (*)
Ferro solúvel ( $\text{Fe}^{2+}$ )	15,00	15,00
Mercúrio	0,01	1,50 (*)
Níquel	2,00	2,00 (*)
Prata	0,02	1,50 (*)
Zinco	5,00	5,00 (*)

(\*) o somatório da concentração dos elementos assinalados deve ser inferior a  $5,00 \text{ mg dm}^{-3}$ .  
(Fonte: CETESB, 1998).

Na ausência de espaço físico para instalação dos leitos que permitem a redução de volume do lodo, utilizam-se filtros prensa onde o resíduo (torta) é comprimido através de placas de polipropileno.

O lodo galvanoplástico é classificado como Resíduo Classe I – Perigoso cujo armazenamento deve ser em acordo com a NBR 1183 - Armazenamento de Resíduos Perigosos (1988) ou destinado adequadamente conforme Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais (CADRI) emitido pela CETESB.

A Figura 3.2 mostra o processo de galvanoplastia e o tratamento de efluentes galvânicos.

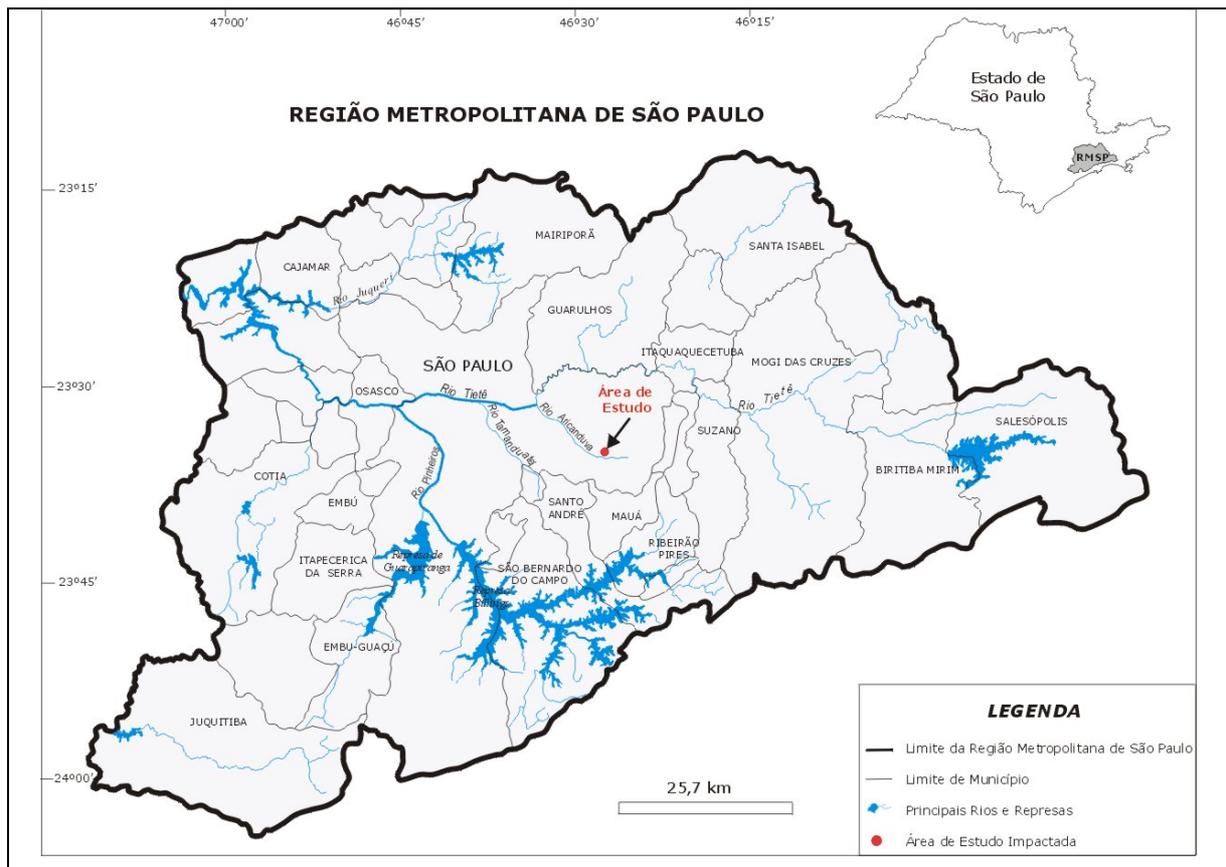


**FIGURA 3.2.** Fluxograma do Processo de eletrodeposição de cobre, níquel e cromo e do tratamento dos efluentes gerados.

## 4 - ÁREA DE ESTUDOS

### LOCALIZAÇÃO

O local de estudo situa-se dentro dos limites administrativos da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) – SP, como mostra a Figura 4.1.



**FIGURA 4.1.** Localização da Área de Estudo na Região Metropolitana de São Paulo (Fonte: Adaptado de Mapa Rodoviário do Estado de São Paulo, 2000).

A área de estudo apresenta aproximadamente 2000 m<sup>2</sup> (Figura 4.2) onde está inserido local no qual se encontram dispersos diretamente sobre o solo, resíduos sólidos oriundos do tratamento de efluentes galvânicos, em camadas que chegam a 25 cm, a 15 m do rio (FOTO 1). Ela foi escolhida e delimitada baseando-se em trabalhos prévios de análises químicas que detectaram teores elevados, principalmente, de níquel, cobre e cromo.



**FIGURA 4.2.** Área de estudo localizada próxima ao Rio Aricanduva. (Fonte: Google. Earth, 2005).

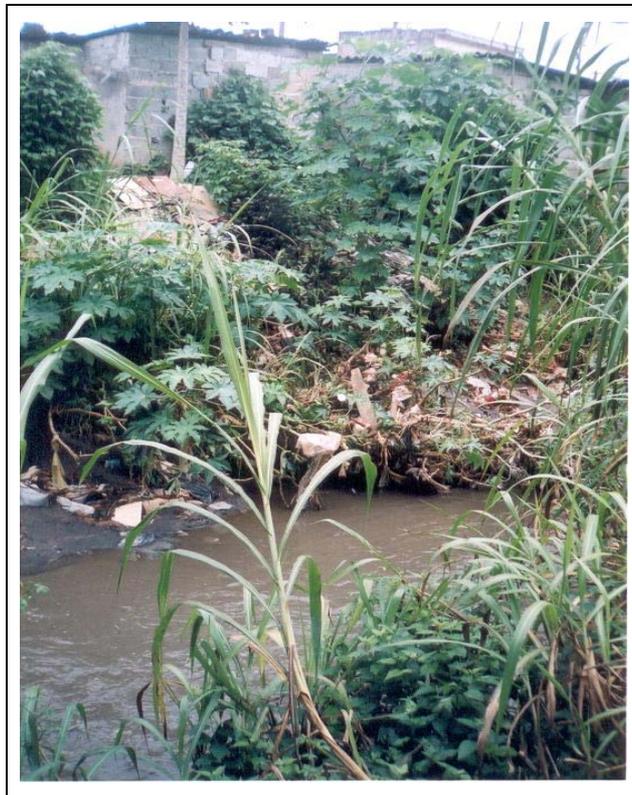


**FOTO 1.** Local de disposição de lodo galvânico diretamente no solo.

Embora as circunvizinhanças do local de descarte de resíduos seja bastante arborizada, nos solos associados aos depósitos de lodo galvanico não há desenvolvimento de vegetação e no Rio Aricanduva observou-se total ausência de vida aquática (FOTOS 2 e 3).



**FOTO 2.** Local de descarte do lodo galvanoplástico.



**FOTO 3.** Trecho do Rio Aricanduva mostrando o alto grau de poluição.

## HIDROLOGIA E HIDROGEOLOGIA

O Rio Aricanduva, afluente pela margem esquerda do rio Tietê, localiza-se no setor leste-sudeste da cidade de São Paulo.

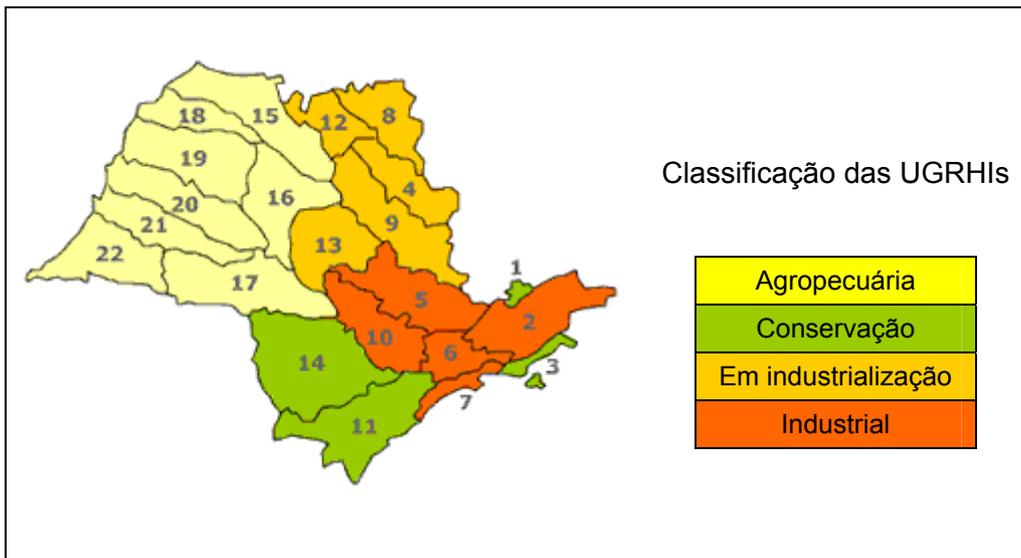
A área de drenagem do rio compreende 100 km<sup>2</sup> e suas nascentes encontram-se próximas à cidade de Mauá, adjacentes ao divisor norte das cabeceiras do rio Tamanduateí. O talvegue apresenta extensão total de cerca de 20 km, desenvolvendo-se desde a cota 905 m até 720 m.

Os afluentes, principalmente os da margem direita, são de pequeno porte excetuando-se o ribeirão Rincão/Gamelinha, próximo à foz. Na margem esquerda, destacam-se o rio Caanguassu, localizado no trecho médio do Rio Aricanduva além dos córregos do Taboão e dos Machados.

A partir de 1974, a CETESB iniciou a operação da Rede de Monitoramento de qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, e dentre suas 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), tem-se a Unidade 6 – Alto Tietê, na qual está inserido o Rio Aricanduva (Figura 4.3).

De acordo com as avaliações de qualidade da água realizadas entre janeiro e dezembro de 2005, as águas do Rio Aricanduva são classificadas como “péssimas” para fins de abastecimento público (índice de Abastecimento Público – IAP) (CETESB, 2006b).

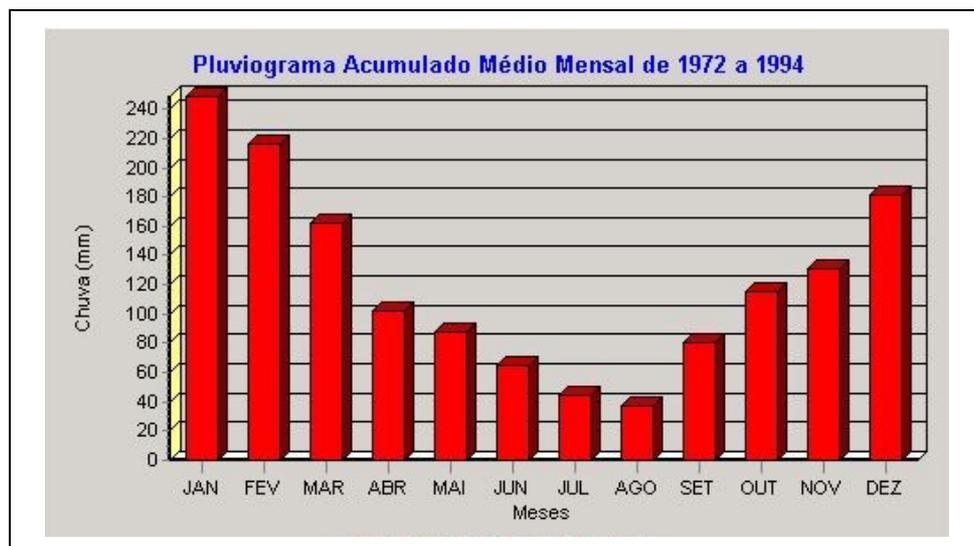
A degradação da água deve-se, principalmente, à ausência de áreas de preservação (com exceção do Parque do Carmo) e à urbanização das regiões próximas ao rio, uma vez que a Unidade do Alto Tietê corresponde a cerca de 66% da população de todo Setor Industrial do Estado de São Paulo, e também pelo baixo atendimento da rede pública de esgoto na Bacia Aricanduva (84,2%) (SIGRH, 2005).



**FIGURA 4.3.** Localização da Unidade 6 de Gerenciamento de Recursos Hídricos – Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. (Fonte: CETESB, 2006b).

## CLIMA

O clima da região é classificado como tropical sub-úmido, com boa definição dos regimes pluviométricos. A pluviosidade anual média da Bacia está compreendida entre 1 300 e 1 400 mm; a estação chuvosa (outubro – março) apresenta índice médio de cerca de 1 000 mm e a estação seca (abril – setembro), índice pouco inferior a 400 mm (Figura 4.4) (SIGRH, 2006).



**FIGURA 4.4.** Pluviograma da bacia do rio Aricanduva. (Fonte: SIGRH, 2006).

## **GEOLOGIA E TIPOS DE SOLO**

Na Bacia do Rio Aricanduva predominam rochas metamórficas atribuídas ao Proterozóico Superior e, em apenas 1/3 da área, ocorrem rochas sedimentares terciárias da Bacia de São Paulo (Grupo São Paulo) e sedimentos quaternários (EMPLASA, 1980) (Figura 4.5). Este conjunto sedimentar recobre as rochas do Embasamento Cristalino e sua espessura pode atingir algumas centenas de metros. Atualmente, parte das rochas cristalinas está aflorando por erosão do capeamento sedimentar. Tal processo de denudação é muito evidente em praticamente toda porção média e alta da Bacia.

As rochas pré-Cambrianas são principalmente representadas pelos micaxistos do Complexo Pilar (do Grupo Açungui) e, localmente, por ocorrências pouco expressivas de gnaisses e migmatitos do Embasamento e de intrusões graníticas da Fácies Cantareira.

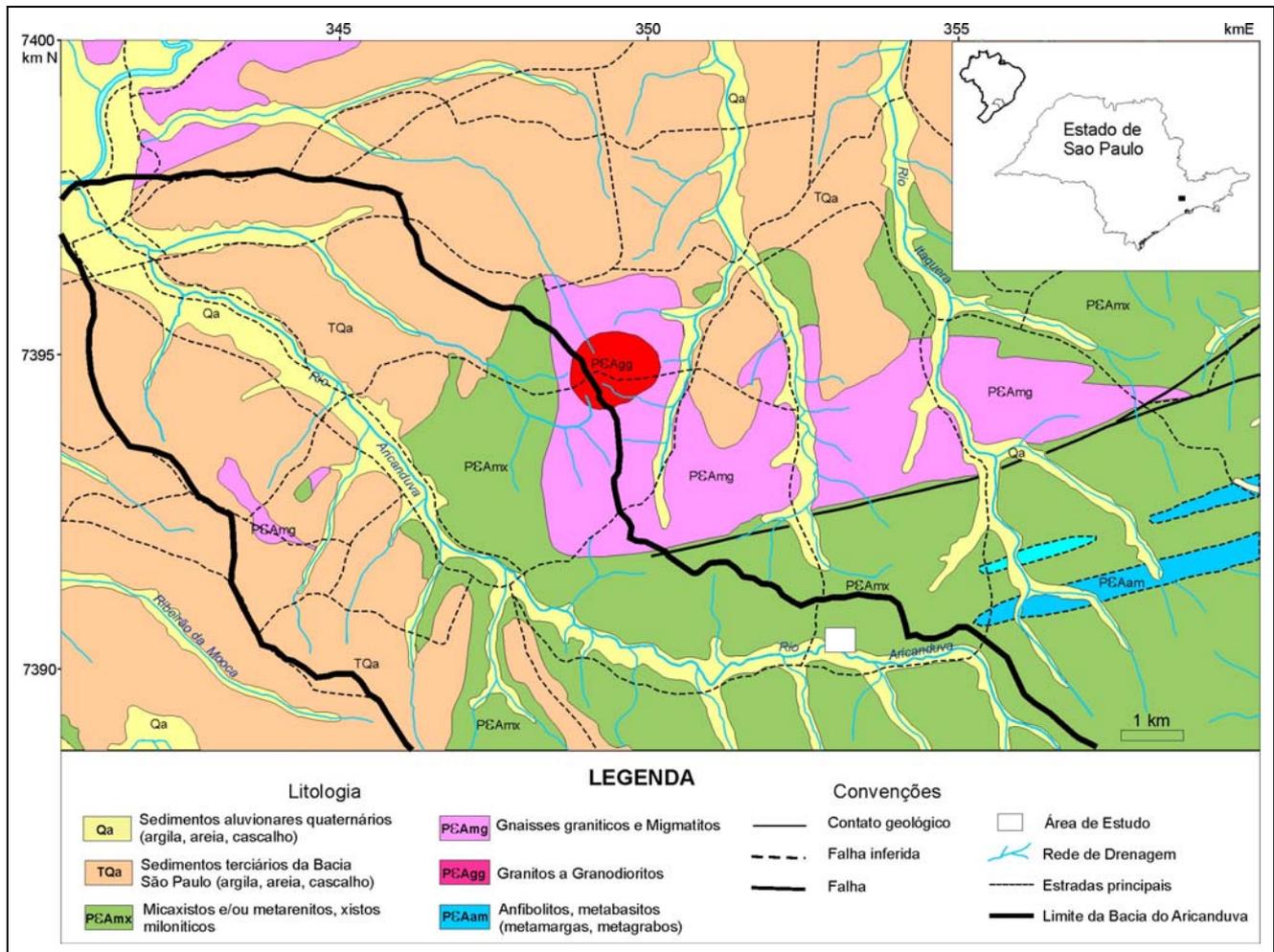
As rochas sedimentares de idade Terciária constituem-se de siltes argilosos intercalados com camadas contínuas ou não de areias finas, com fácies de areias médias e grossas, e pedregulhos. São atribuídos à Formação Resende, do Grupo São Paulo.

Os sedimentos aluvionares quaternários acompanham principalmente as calhas do Rio Aricanduva e de alguns de seus afluentes, com a conformação de cordões com larguras geralmente compreendidas entre 50 e 100 metros. Em geral, as espessuras destes depósitos não devem ultrapassar 2 ou 3 m, podendo chegar a 4 – 5 metros no trecho terminal do rio.

Associados a todos estes litotipos, há os depósitos tecnogênicos, designação técnica de aterros lançados para regularização topográfica das superfícies, principalmente das várzeas, para fins de ocupações diversas. São de grande abrangência, compreendendo inclusive entulhos diversos e até mesmo lixo. Geralmente recobrem os aluviões, principalmente nas áreas de maior ocupação urbana.

Em termos pedológicos ressalta-se que as rochas do Embasamento, principalmente as Proterozóicas representadas pelos micaxistos, são em geral, capeadas por mantos de intemperismo com espessuras de até várias dezenas de

metros. A constituição destes solos é essencialmente, argilo-siltosa, o que confere a estas áreas um elevado potencial de escoamento superficial (DAEE, 1998).



**FIGURA 4.5.** Mapa geológico da área da Bacia do Rio Aricanduva. (Fonte: EMPLASA, 1980).

## GEOMORFOLOGIA

A área da Bacia do Rio Aricanduva pode ser classificada quanto a duas Unidades Morfoesculturais principais: as porções Alta e Média da Bacia situam-se no Planalto Paulista/Alto Tietê, pertencente ao Cinturão Orogênico do Atlântico, enquanto que o trecho Baixo situa-se na Unidade Planalto de São Paulo, pertencente às Bacias Sedimentares Cenozóicas/Depressões Tectônicas (IPT, 1997).

A Unidade Planalto Paulistano/Alto Tietê apresenta formas de relevo decorrentes de erosão, com morros médios e altos de topos convexos. A altimetria

está compreendida entre 800 e 1000 m, com declividades das vertentes entre 10 e 20%; a drenagem apresenta densidade média e alta e vales entalhados, fato este estruturalmente controlado pelas principais feições estruturais dos litotipos constituintes. Os talwegues apresentam, neste setor da bacia, declividades compreendidas entre 0,022 e 0,026 m/m.

A Unidade Planalto de São Paulo apresenta formas de relevo também erosivas, com colinas e de patamares aplanados. A altimetria geral varia entre 700 e 800 m, destacando-se que as colinas atingem de 800 a 850 m, tendo suas vertentes declividades compreendidas entre 20 e 30%. As planícies fluviais estão altimetricamente situadas entre as cotas 720 e 740. A declividade dos talwegues é baixa, da ordem de 0,020 m/m.

## 5. SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

A adsorção é um importante mecanismo no controle da concentração, disponibilidade e toxicidade de metais no solo e depende de fatores como teor de argila, matéria orgânica, óxidos de ferro, alumínio e manganês, pH, constituição mineralógica do solo etc.

Em geral a afinidade dos colóides em adsorver cátions com diferentes valências segue a ordem  $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$ , no entanto, cada metal apresenta diferentes características e pode precipitar ou ser adsorvido em condições específicas. Valores elevados de potencial iônico (carga/raio iônico), por exemplo, indicam maior grau de hidratação possibilitando a interação solo-metal, assim, entre cátions de mesmo número de oxidação, aqueles que apresentam menor raio aproximam-se com maior facilidade da superfície coloidal favorecendo a adsorção (JI & LI, 1997; CAMARGO *et al.*, 2001).

A Tabela 5.1 apresenta valores de pH de precipitação como óxi-hidróxido bem como de potencial iônico de alguns íons metálicos, obtidos a partir de soluções puras (KABATA PENDIAS, 2001).

**TABELA 5.1.** Propriedades químicas de alguns íons metálicos.

Elemento	pH de precipitação como óxi-hidróxido	Potencial iônico (Carga/Raio)
K <sup>+</sup>	-	0,6
Na <sup>+</sup>	-	0,9
Ca <sup>2+</sup>	-	1,8
Mg <sup>2+</sup>	10,5	2,5
Pb <sup>2+</sup>	7,2 – 8,7	1,9
Cu <sup>2+</sup>	5,4 – 6,9	2,5
Mn <sup>2+</sup>	7,9 – 9,4	2,0
Zn <sup>2+</sup>	5,2 – 8,3	2,6
Fe <sup>3+</sup>	2,2 – 3,2	4,4
Cd <sup>2+</sup>	8,0 – 9,5	-
Ni <sup>2+</sup>	6,7 – 8,2	2,6
Cr <sup>3+</sup>	4,6 – 5,6	4,3
Al <sup>3+</sup>	3,8 – 4,8	5,6
Cr <sup>6+</sup>	-	16,0

Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias, *op. cit.*

O pH é um dos mais importantes fatores no controle do comportamento de íons metálicos. Mudanças neste parâmetro alteram a distribuição dos metais entre os componentes do solo (ALLOWAY, 1990). Em geral, quando o pH diminui, os metais tornam-se mais móveis, uma vez que o número de sítios negativos para adsorção de cátions diminui e há competição, por exemplo, entre  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$  por cargas permanentes disponíveis.

Os solos estão ainda, sujeitos a variações no estado de óxido-redução que afetam principalmente os elementos C, N, O, S, Fe e Mn. As reações redox no solo são freqüentemente lentas embora sejam catalisadas por componentes como microorganismos e raízes de plantas que consomem quantidades significativas de oxigênio (SPOSITO, 1989).

Ambientes onde os níveis de potencial de óxido-redução (Eh) tornam-se mais negativos, favorecem por exemplo, a redução de  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{S}^{2-}$  e a precipitação de metais pesados como Pb, Ni, Zn, Cd e Cu como sulfeto (POHLAND, 1992). A diminuição do Eh propicia, por outro lado, a solubilização de outras espécies que se reduzem para formas mais solúveis em água, assim Fe (III) passa para Fe (II) e Mn (IV) para Mn (II).

A concentração de íons metálicos em solução dependerá do pH, uma vez que este parâmetro também controla a dissolução/precipitação de metais na forma de óxidos-hidróxidos, carbonatos, fosfatos etc., assim, os óxidos de Fe e Mn que desempenham importante papel na retenção de metais em solos, dissolvem em pH menor que 6,0 liberando metais adsorvidos para solução (MACLEAN & BLEDSOE, 1992).

A matéria orgânica do solo consiste em uma mistura de produtos de origem animal e vegetal, em diferentes estágios de decomposição. Além de substâncias húmicas (ácido húmico, ácido fúlvico e húmica) e não-húmicas, apresentam um número relativamente grande de grupos funcionais ( $\text{COOH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) com elevada afinidade por íons metálicos, podendo formar complexos organo-metálicos (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1984).

Os ácidos húmicos apresentam propriedades que conferem a essas substâncias menor mobilidade através dos poros do solo (ROSS, 1994), assim, as combinações insolúveis estão associadas a estes ácidos e as solúveis, aos ácidos fúlvicos (MELLIS & CASAGRANDE, 2001; ALLEONI, 2000; McBRIDE, 1994; STEVENSON, 1991; CAMARGO *et al.*, 1989).

A estabilidade de complexos orgânicos é fortemente influenciada pela acidez do meio devido a protonação que ocorre nos grupos funcionais dependentes de pH (grupos carboxílicos, fenólicos e amino) (FILEP, 1999), por esta razão, dependendo da solubilidade, o complexo metal-matéria orgânica pode ser encontrado na fase líquida ou sólida do solo (McBRIDE, 1994).

O comportamento dos metais no sistema solo/água também é influenciado pela competitividade entre os íons pelos sítios de adsorção. A Tabela 5.2 mostra o resultado de experimentos, nos quais aplicações simultâneas de íons metálicos aos solos estudados resultaram na determinação de seqüência preferencial para adsorção de cátions por diversos constituintes da fase sólida.

**TABELA 5.2.** Adsorção de íons metálicos em sistemas competitivos.

Componentes	Seqüência
Óxidos de alumínio	Cu>Zn>Ni>Co
Goethita	Cu>Pb>Zn>Cd>Co>Ni>Mn
	Zn>Ni>Cd
	Zn>Cd>Ni
	Cu>Zn>Co>Ni
Óxidos de manganês	Cu>Co = Ni>Zn
	Cd>Zn>Ni
	Cu>Co>Zn>Ni
	Cu>Zn>Co>Ni
	Pb>Cu>Mn>Co>Zn>Ni
Substâncias Húmicas	Cd>Zn>Co>Ni
	Cu>Pb>Ni>Co>Zn
	Cu>>Fe>Co = Ni = Zn>Mn
	Cu>Cd>Ni = Zn>Co>Mn
	Cu>Cd>Ni = Zn>Co>Mn
	Cu>Pb>Ni>Co>Zn

Fonte: UREN (1994); SCHWERTMANN & TAYLOR, (1989); GILKES & MCKENZIE (1988); SCHNITZER (1969).

GOMES *et al.* (2001), com base no coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) que representa a afinidade para sorção de metais pela fase sólida, definiram duas seqüências de adsorção mais comuns dentre os metais estudados: Cr>Pb>Cu>Cd>Zn>Ni e Pb>Cr>Cu>Cd>Ni>Zn.

FONTES & GOMES (2003) avaliaram a adsorção competitiva de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb em solos representativos do Brasil (Latosolos, Argissolos e Nitossolos).

Após a remoção da matéria orgânica observaram que os metais com maior efeito competitivo foram Cr, Cu e Pb. A seqüência de seletividade mais comum foi Cr~Pb>>Cu>>>Ni>Cd~Zn. Sem a remoção da matéria orgânica, o níquel foi sempre o metal menos retido pelos solos.

MOREIRA (2003) avaliou a adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em amostras de camadas superficiais de 14 solos representativos do Estado de São Paulo com diferentes concentrações dos metais em solução. Os íons metálicos foram adicionados isoladamente (sistema não-competitivo) e em conjunto (sistema competitivo). A seqüência de afinidade comumente encontrada no sistema não-competitivo foi Cu>Zn>Ni>Cd, no entanto, no sistema competitivo, obteve-se Cu>Cd>Zn>Ni.

## METAIS DE INTERESSE

A biodisponibilidade do **níquel** é afetada pelo pH do solo, o decréscimo do pH geralmente mobiliza o metal. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel em pH < 6,5 e em pH > 6,7 o metal existe predominantemente na forma insolúvel como hidróxido de níquel (SUNDERMAN, 1988; KABATA & PENDIAS, 2001).

Em solos alcalinos (pH 8,0) as formas mais prováveis do níquel em solução são  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , podendo ocorrer também  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$  e  $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$  (SPOSITO, 1989, ALLOWAY, 1995 ).

A chuva ácida apresenta pronunciada tendência para mobilizar o níquel a partir do solo e aumentar as concentrações do cátion na água subterrânea, elevando eventualmente o potencial de toxicidade para os organismos, plantas e animais (SUNDERMAN, *op. cit.*).

A remoção de níquel da solução a baixas concentrações é influenciada por sua afinidade à superfícies da fase sólida (matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês), sendo as espécies catiônicas  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{NiOH}^+$  as mais fortemente adsorvidas. A sorção do níquel é dependente do pH para óxidos-hidróxidos e matéria orgânica, contudo bem menos para ilita e caulunita; praticamente independe para montmorilonitas (ANDERSON apud UREN, 1992).

CAMARGO *et al.* (1989) determinaram que a adsorção de Ni, aplicado à amostras superficiais de Latossolos Paulistas, ocorreu de forma dependente do pH e do teor de matéria orgânica do solo.

Dentre as operações que acarretam exposição ocupacional ao níquel estão a exploração do metal nas minas, moagem e fundição dos minérios a partir de sulfetos e óxidos, além do uso de produtos primários de níquel na produção do aço inoxidável e na fundição de ligas não-ferrosas (WARNER, 1984).

Os compostos solúveis absorvidos pelo organismo não se encontram especialmente em nenhum órgão, embora teores mais elevados sejam detectados nos ossos, fígado, rim e glândula pituitária (SARKAR, 1994).

Nos locais de trabalho, a via respiratória é o principal meio de introdução dos compostos de níquel no organismo. O metal é inalado, principalmente, na forma de poeiras de compostos solúveis (WARNER, 1984) predispondo os trabalhadores ao cancro de pulmão e de nariz.

O **cobre** é micronutriente essencial para plantas e animais, inclusive para o homem. A principal função no homem é atuar como catalisador de reações bioquímicas, participando da síntese da hemoglobina e outras proteínas que contém ferro. É constituinte de numerosas enzimas, entre elas, por exemplo, a tirosinase responsável pela pigmentação da pele.

Nos solos e em solução aquosa encontra-se sempre como cátion bivalente. Sua redução para cobre (I) e cobre metálico é possível em condições fortemente redutoras, especialmente na presença de íons sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) (ALLOWAY, 1995; McBRIDE, 1994).

O metal é adsorvido por óxidos de ferro, alumínio e manganês, argilas e húmus, sendo este comportamento favorecido pelo aumento do pH (McBRIDE, *op. cit.*).

A disponibilidade de cobre para plantas é controlada pelo pH. Em solução com  $\text{pH} < 6,9$  predominam os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e produtos de sua hidrólise como  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  enquanto a  $\text{pH} > 7,0$ , tem-se o  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  como espécie predominante. Assim, em solos ácidos encontra-se disponível para plantas na forma  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$  e em solos neutro/alcalinos, como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuCO}_3$  (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, *op. cit.*; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

Altas concentrações de íons cobre levam a ações tóxicas resultando, em particular, na atrofia de vários órgãos e tecidos, anemia endêmica etc. (MERIAN, 1991; MATTIAZZO-PREZOTO, 1994). A exposição humana a poeiras e fumos de cobre pode irritar olhos, nariz e garganta ou ainda, provocar úlceras e perfuração de septo (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

O **cromo** ocorre em diversos estados de oxidação (2+ a 6+), sendo que, no meio natural está presente principalmente como Cr(III) e Cr(VI) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Na maioria dos solos ocorre como Cr(III), insolúvel e pouco móvel e em ambiente oxidante, predominantemente, na forma hexavalente, solúvel, móvel e muito tóxica (ATSDR, 2000).

A especiação química do metal é dependente do potencial de óxido-redução e pH do solo. O cromo (III) em pH > 5,5 precipita completamente e sua solubilidade decresce com pH > 4,0 (ALLOWAY, 1995), por outro lado, Cr (VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ) é muito instável em solos e facilmente mobilizado tanto em meio ácido como em alcalino. Sob condições oxidantes (500 mV) a pH 5,0, predomina  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ocorre entre pH 5,0 e 7,0; e  $\text{CrO}_4^{2-}$  a pH 7,0.

O comportamento do cromo também pode ser modificado pelos efeitos da matéria orgânica que estimula a redução de  $\text{Cr}^{6+}$ , atuando como doadora de elétrons. Isto implica na diminuição da disponibilidade de cromo para plantas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Em águas subterrâneas as espécies predominantes são  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , e em pH alcalino  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (ATSDR, 2000).

Além de perfurações de septo nasal e ulcerações, o metal também está relacionado ao desenvolvimento de câncer pulmonar, gastro-intestinal, brônquico e de trato-respiratório em trabalhadores do setor de galvanoplastia e indústrias de compostos do cromo.

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente o trabalho consistiu no reconhecimento do local de estudo onde se encontram dispersos, sobre o solo, depósitos de lodo oriundo da indústria galvanoplástica. Realizaram-se coletas de resíduos, de solo e de águas subterrânea e superficial.

Em seguida realizaram-se caracterizações das amostras sólidas e líquidas, assim como se efetuaram experimentos de extração em colunas de vidro e em extrator do tipo sohxlet.

### 6.1 – ATIVIDADES DE CAMPO

Foram efetuadas três campanhas para amostragens em um ano hidrológico; ou seja, uma no período de chuvas e uma durante a estação seca.

As amostras de solo foram coletadas ao se perfurarem poços com trado manual do tipo holandês ( $\varnothing$  3"). A cada mudança de características do solo como textura, cor etc. coletaram-se cerca de 2 kg de amostra que foram acondicionados em sacos plásticos, lacrados e identificados.

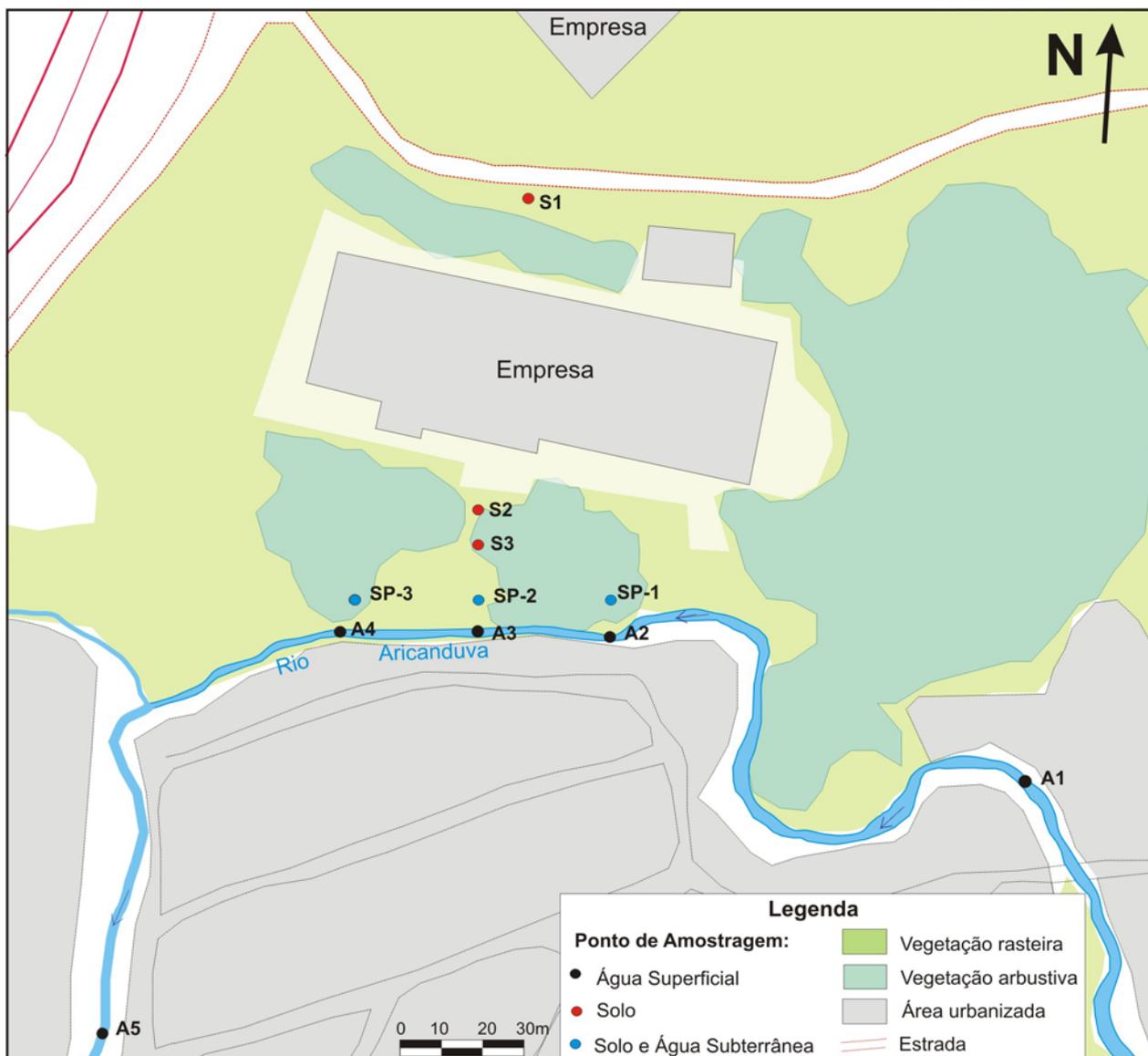
O solo tomado como referência (S1) foi coletado em área afastada cerca de 150 m do local (Figura 6.1). A área apresenta desnível de 4,00 m do ponto S2 até o Rio Aricanduva (Figura 6.2).

Na área impactada foram coletadas amostras de solo (S2 e S3) e, com o auxílio de pás, resíduos sólidos associados aos pontos de amostragem R2 e R3.

Para coleta de águas subterrâneas foram perfurados perfis em áreas mais afastadas (8 e 15 m) da margem do rio, no entanto, à esta distância, a zona saturada não foi atingida, sendo possível realizar a coleta, somente a 4m do rio; os pontos SP1, SP2 e SP3 referem-se às amostras de solos associados aos perfis onde foram coletadas as águas subterrâneas AS1, AS2 e AS3 respectivamente. O nível d'água foi atingido a 1,50 m. A Tabela 6.1 apresenta as profundidades de coleta de solos e resíduos galvânicos.

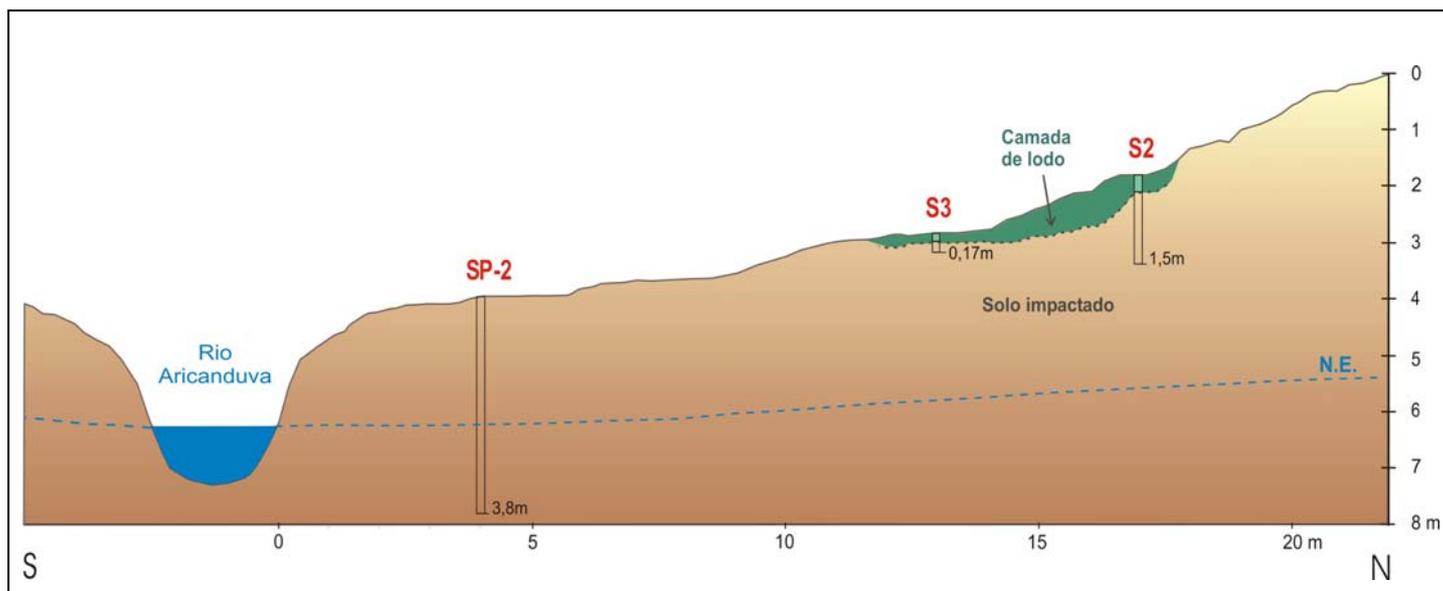
**TABELA 6.1.** Profundidade de coleta dos solos e resíduos amostrados na área de estudo.

Ponto de amostragem	Solo referência	Área impactada por resíduos galvânicos					Solos associados aos poços						
	S1	R1 (resíduo)	S2-A	S2-B	R2 (resíduo)	S3-A	SP1-A	SP1-B	SP2-A	SP2-B	SP3-A	SP3-B	SP3-C
Profundidade (m)	0,00-0,90	0,00-0,25	0,25-1,00	1,00-1,55	0,00-0,06	0,06-0,17	0,00-0,40	0,40-3,80	0,00-0,65	0,65-4,20	0,00-0,45	0,45-1,05	1,05-2,50



**FIGURA 6.1.** Mapa de localização dos pontos de amostragem.

Os pontos A1, A2, A3, A4 e A5 correspondem às amostras de águas superficiais coletadas no Rio Aricanduva no período de seca, no período chuvoso, foram realizadas novas coletas exceto nos pontos A1 e A5 devido ao difícil acesso à área nesta época.



**FIGURA 6.2.** Figura esquemática do desnível do terreno da área de estudo.

As técnicas de amostragem das águas subterrâneas e superficiais foram empregadas conforme normas da American Public Health Association (APHA, 1995). As amostras foram filtradas (milipore de 0,45  $\mu\text{m}$ ), acondicionadas em frascos plásticos e mantidas a temperatura 4°C em recipiente termoisolante.

Durante as amostragens foram realizadas medidas de pH e potencial de óxido-redução (Eh) com eletrodos de vidro e combinado de platina respectivamente, ambos modelo multilínea P3-marca WTW e, para leitura de temperatura e condutividade elétrica (CE) utilizou-se eletrodo P3/oxi/cond WTW.

A determinação da alcalinidade total foi realizada por acidimetria com ácido sulfúrico 0,1000 N utilizando conta-gotas previamente calibrado e indicador misto (solução alcoólica de verde de bromo cresol e vermelho de metila) (HYPOLITO, 2006).

## 6.2 - TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de solo e lodo foram espalhadas sobre tabuleiros de madeira distintos e secas ao ar, a temperatura ambiente. Após a secagem, o solo foi destorroado, peneirado e quarteado, separando-se as frações maior e menor que 2 mm. As duas frações foram pesadas e armazenadas em sacos plásticos identificados. O lodo, após o destorroamento, foi reduzido à fração de 200 *mesh* e armazenado em sacos de plástico identificados.

## 6.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 6.3.1 – ÁGUAS

Os metais pesados constituem-se num dos principais contaminantes das águas subterrâneas e superficiais, de origem natural e antrópica, introduzidos por lançamento direto de resíduos nos corpos d'água ou através de transporte de materiais oriundos de processos erosivos.

A especiação química de cátions nas águas é influenciada principalmente por fatores como pH, potencial de oxirredução (Eh), presença de cátions competidores, agentes complexantes orgânicos e inorgânicos, força iônica etc. A combinação de processos químicos (complexação, precipitação etc) e físicos (sorção, dessorção etc.) controlam os mecanismos de fixação e mobilidade dos íons alterando a qualidade das águas.

O pH é um dos principais parâmetros que interferem nas reações de disponibilidade dos metais na água, de maneira geral, com baixos valores os metais apresentam-se solúveis, enquanto que em pH elevados são adsorvidos, complexados ou ainda precipitados quando a concentração dos íons ultrapassa os valores do produto de solubilidade dos cátions.

As amostras líquidas (águas superficiais e subterrâneas bem como as soluções obtidas em experimentos laboratoriais) foram caracterizadas quimicamente conforme metodologia apresentada na Tabela 6.2 no Laboratório do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) e de Química e ICP – OES/MS do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

**TABELA 6.2.** Metodologia utilizada para análise química das amostras líquidas.

Elementos	Metodologia	Preservante	Equipamento
Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cr(t), Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> e Fe(t)	Absorção Atômica	Ácido nítrico	CGAA 7000 BC
	ICP - OES		ARL - 3410
Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup>	Fotometria de Chama	Ácido sulfúrico	B262/MICRONAL

### ÁGUAS SUPERFICIAIS

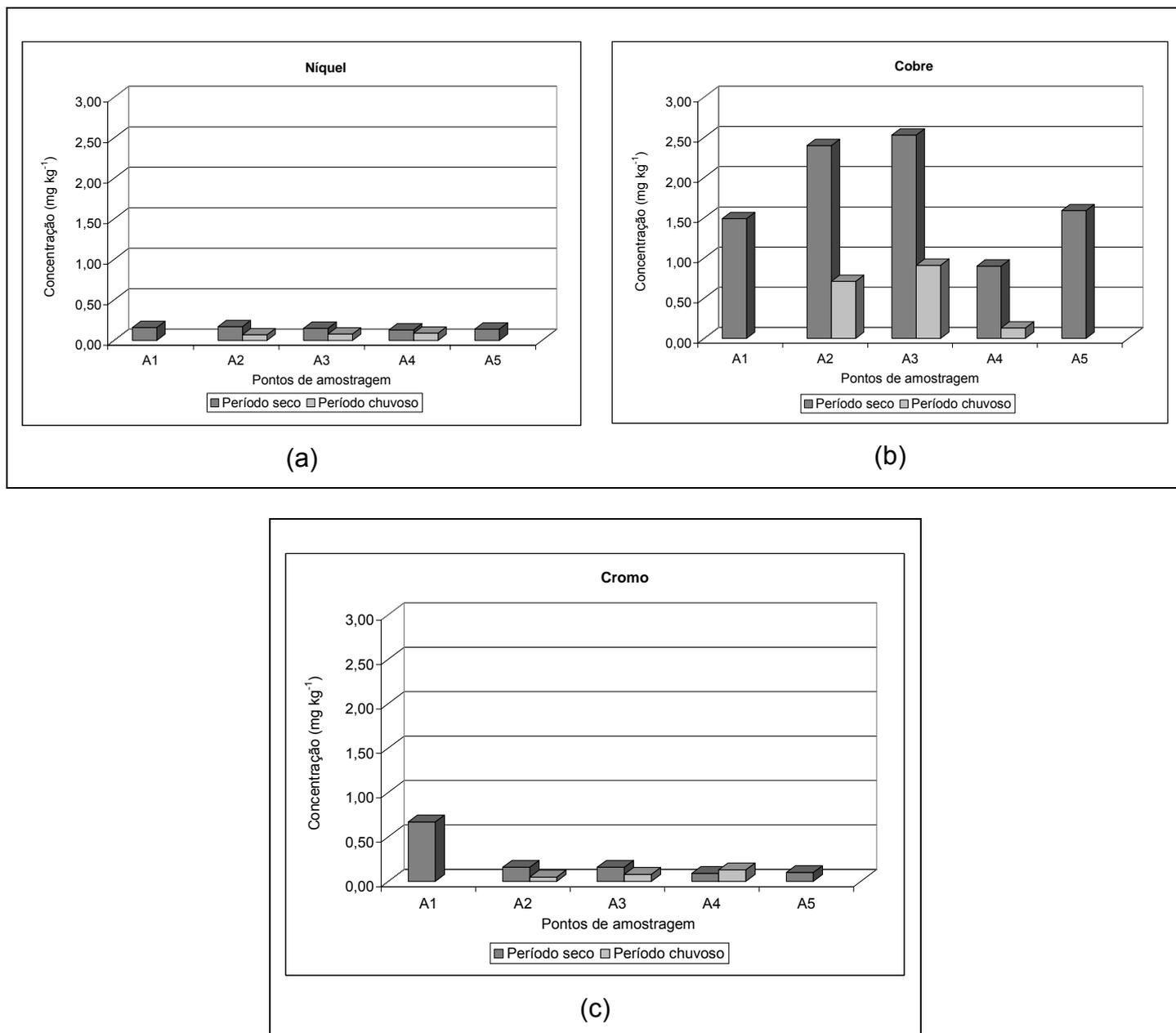
Os parâmetros medidos em campo como pH, potencial de óxido-redução (Eh), alcalinidade, condutividade elétrica (CE) e temperatura, bem como os resultados das análises químicas das águas superficiais coletadas no Rio Aricanduva acham-se na Tabela 6.3.

**TABELA 6.3.** Parâmetros físico-químicos determinados em campo e análises químicas das águas (mg dm<sup>-3</sup>) do rio Aricanduva nos períodos de seca e chuvoso.

Pontos de Amostragem		Período Seco					Período chuvoso		
		A1	A2	A3	A4	A5	A2	A3	A4
<b>Parâmetros</b>									
pH		9,45	9,48	9,48	9,50	9,52	8,85	8,57	8,20
Eh (V)		+0,02	+0,40	+0,40	+0,40	+0,30	+0,13	+0,13	+0,17
CE (µS cm <sup>-1</sup> )		130,00	190,00	190,00	150,00	130,00	220,80	300,80	340,30
Alcalinidade CaCO <sub>3</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )		162,65	212,70	215,20	218,00	155,28	50,05	32,53	20,02
T (°C)		18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	26,70	26,00	26,90
		<b>Análises Químicas</b>							
Íons	Limite de detecção								
Na <sup>+</sup>	-	520,00	450,00	520,00	530,00	520,00	430,00	400,00	465,00
K <sup>+</sup>	-	254,00	251,00	220,00	225,00	235,00	232,00	175,00	150,00
Ni <sup>2+</sup>	0,04	0,16	0,17	0,15	0,13	0,14	0,07	0,08	0,09
Cu <sup>2+</sup>	0,025	1,49	2,40	2,53	0,90	1,59	0,71	0,91	0,13
Cr (t)	0,02	0,67	0,16	0,16	0,09	0,10	0,05	0,08	0,13

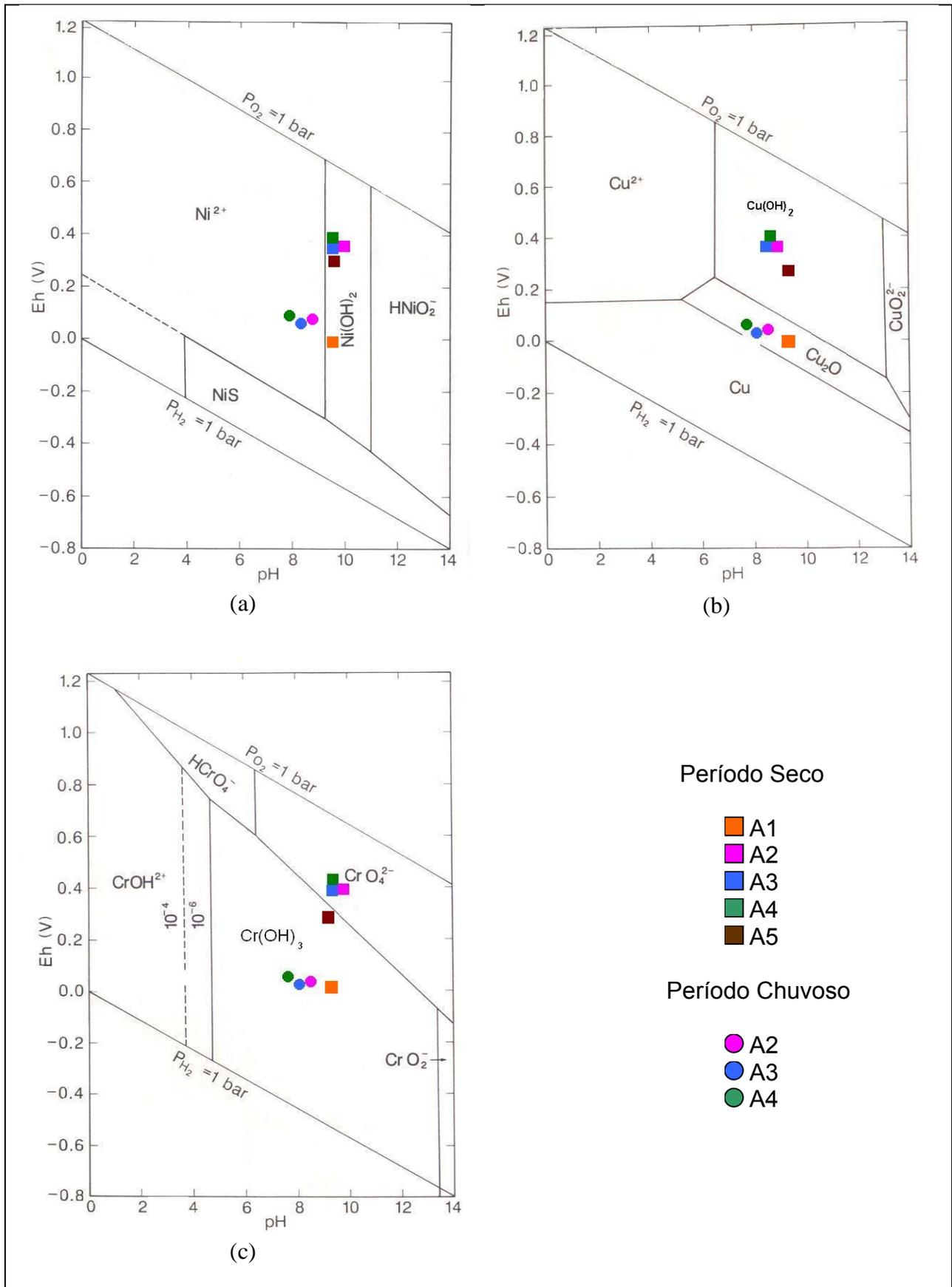
Em ambos períodos (chuvoso e seco) o potencial de óxido-redução apresentou-se ligeiramente oxidante, os valores de pH na estação chuvosa, variaram ao redor de 8,5 enquanto que no período seco a média foi de 9,5.

A concentração de níquel, cobre e cromo nos dois períodos amostrados acham-se graficamente demonstrados na Figura 6.3.



**FIGURA 6.3.** Concentração (mg dm<sup>-3</sup>) de níquel (a), cobre (b) e cromo (c) do Rio Aricanduva nos períodos de seca e chuva.

A projeção dos dados analíticos de Ni, Cu e Cr em diagramas de pH em função de Eh (Figura 6.4) indicam a especiação química dos íons do Rio Aricanduva.



**FIGURA 6.4.** Projeção de valores de Ni (a), Cu (b) e Cr (c) nas águas superficiais nos períodos de seca e chuva (Fonte: BROKINS, 1988).

Na estação chuvosa, o níquel apresenta-se solúvel e os metais Cu e Cr, influenciados pelo baixo Eh, acham-se precipitados.

O alto pH das águas no período seco indica condição favorável para precipitação de Cu e Ni como hidróxidos, sendo este comportamento observado em todos os pontos amostrados, exceto em A1 onde o cobre se encontra na forma reduzida (Cu<sub>2</sub>O) (BROKINS, 1988). O cromo, no entanto, devido o aumento no valor de Eh (+0,40 V) acha-se oxidado (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) nos pontos A2, A3 e A4 e reduzido (Cr<sup>3+</sup>) nos pontos A1 e A5 (BROKINS, *op. cit.*)

### ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

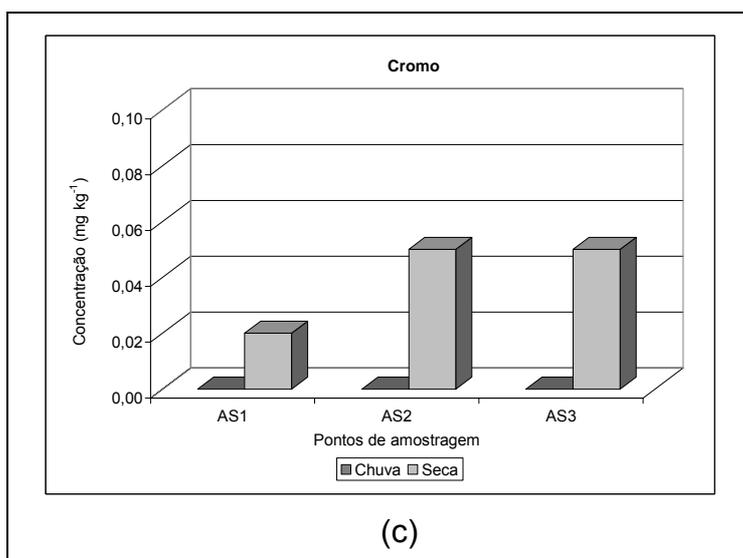
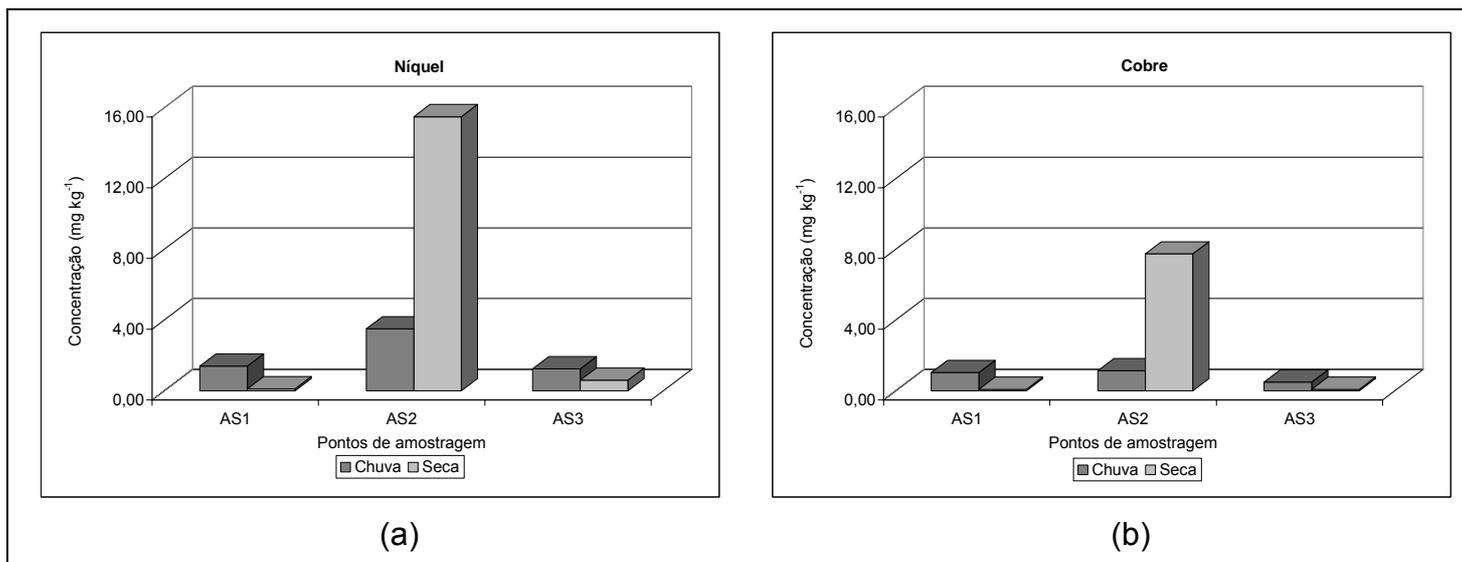
Os valores de pH, Eh, alcalinidade, condutividade elétrica e temperatura bem como os resultados das análises químicas das águas subterrâneas coletadas durante os períodos seco e chuvoso encontram-se na Tabela 6.4.

**TABELA 6.4.** Resultados das determinações realizadas em campo e análises químicas das águas subterrâneas (mg dm<sup>-3</sup>) associadas aos pontos AS1, AS2 e AS3 nos períodos de seca e chuva.

Pontos de Amostragem		Período chuvoso			Período seco		
		AS1	AS2	AS3	AS1	AS2	AS3
Parâmetros							
pH		6,87	5,97	5,61	6,10	5,99	5,51
Eh (V)		+0,23	+0,22	+0,24	+0,25	+0,25	+0,34
CE (µS cm <sup>-1</sup> )		253,0	513,0	78,0	267,00	515,00	67,00
Alcalinidade CaCO <sub>3</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )		62,56	12,52	12,52	15,14	7,51	5,01
T (°C)		28,00	28,00	28,00	14,00	18,00	18,00
Íons	CETESB	<b>Análises Químicas</b>					
Na <sup>+</sup>	-	17,50	26,50	4,10	19,70	27,30	6,90
K <sup>+</sup>	-	14,10	8,90	7,80	16,20	9,10	7,90
Ni <sup>2+</sup>	0,02	1,39	3,50	1,24	0,11	15,50	0,59
Cu <sup>2+</sup>	2,00	1,03	1,13	0,49	0,08	7,74	0,08
Cr (t)	0,05	nd	nd	nd	0,02	0,05	0,05

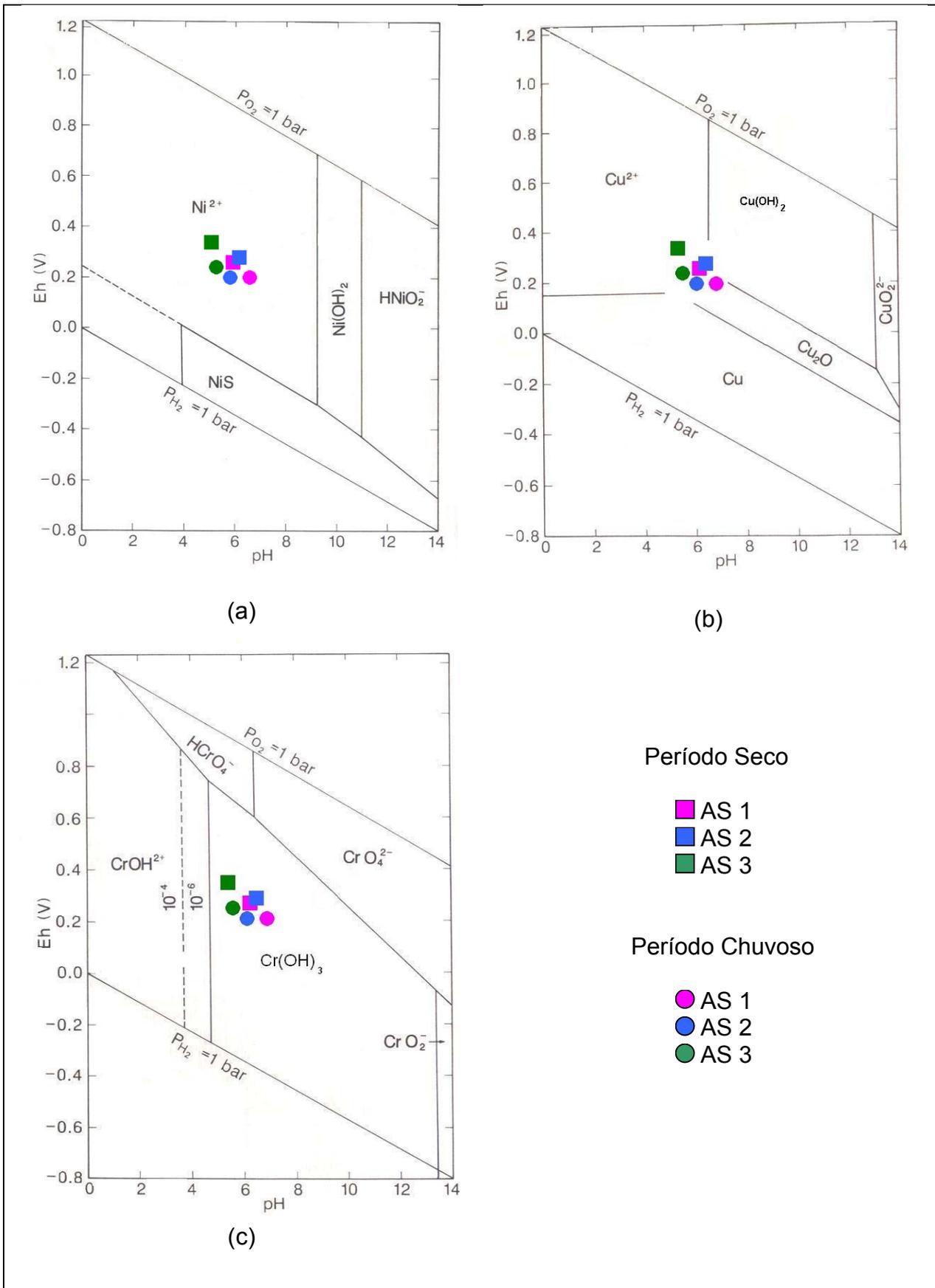
Obs: Em vermelho estão assinalados valores superiores aos teores de Intervenção da CETESB (2005).

A concentração de níquel, cobre e cromo nos dois períodos amostrados acham-se graficamente demonstrados na Figura 6.5.



**FIGURA 6.5.** Resultados das análises químicas ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) de níquel (a), cobre (b) e cromo (c) das águas subterrâneas nos períodos chuvoso e de seca.

A projeção dos dados analíticos de Ni, Cu e Cr em diagramas de pH em função de Eh (Figura 6.6) indicam a especiação química dos íons da água subterrânea associada aos pontos AS1, AS2 e AS3 nos períodos de seca e chuva.



**FIGURA 6.6.** Projeção de valores de Ni (a), Cu (b) e Cr (c) nas águas subterrâneas nos períodos de seca e chuva (Fonte: BROKINS, 1988).

O pH apresentou-se ligeiramente ácido e o Eh manteve-se oxidante em ambas estações.

Como era de se esperar, próximo à área de descarte dos resíduos galvânicos, os teores de Ni, Cu e Cr são superiores aos resultados encontrados nas amostras de águas associadas às áreas mais afastadas.

O cobre apresenta teor acima dos Valores de Intervenção da CETESB (2005) no período seco somente no ponto AS2, no entanto, em todos os pontos de amostragem as concentrações de níquel nas duas campanhas excedem até 700 vezes os Valores permitidos pela CETESB. O cromo não foi detectado no período chuvoso e no seco, não excedeu o limite estabelecido.

Em ambos períodos, o níquel encontra-se solúvel e o cromo precipitado como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . O cobre apresenta-se na forma iônica, exceto no período chuvoso no qual encontra-se precipitado nos pontos AS1 e AS2.

### **6.3.2 - SOLOS**

A adsorção de íons de metais pesados pelo solo depende do teor de argila, da matéria orgânica, óxido-hidróxidos de Fe, Al e Mn, pH e sua constituição mineralógica (ALLEONI *et al.*, 2005).

Amostras de superfície e sub-superfície de mesmo perfil podem exibir diferentes capacidades em adsorver íons metálicos, uma vez que esse comportamento está relacionado com as propriedades do solo.

O pH é um dos mais importantes fatores de controle do comportamento de metais no solo, no entanto, é necessário que se deixe bem claro que sua determinação deve ser efetuada com bastante cuidado devido, principalmente, a sua heterogeneidade (ALLOWAY, 1995). Em pH elevados predominam superfícies carregadas negativamente ocasionando a adsorção de cátions e pH com características ácidas favorecem a disponibilidade de partículas positivas para solução do solo uma vez que o número de sítios negativos para adsorção de cátions diminui e há competição, por exemplo, entre  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$  por cargas permanentes disponíveis (KABATA & PENDIAS, 2001).

A capacidade de troca catiônica (CTC) refere-se a permuta de cátions que ocorre entre a fase sólida e a solução do solo. Neste mecanismo as substituições são determinadas por reações reversíveis e controladas por difusão onde as cargas negativas do solo são estequiometricamente balanceadas pelos íons da fase aquosa.

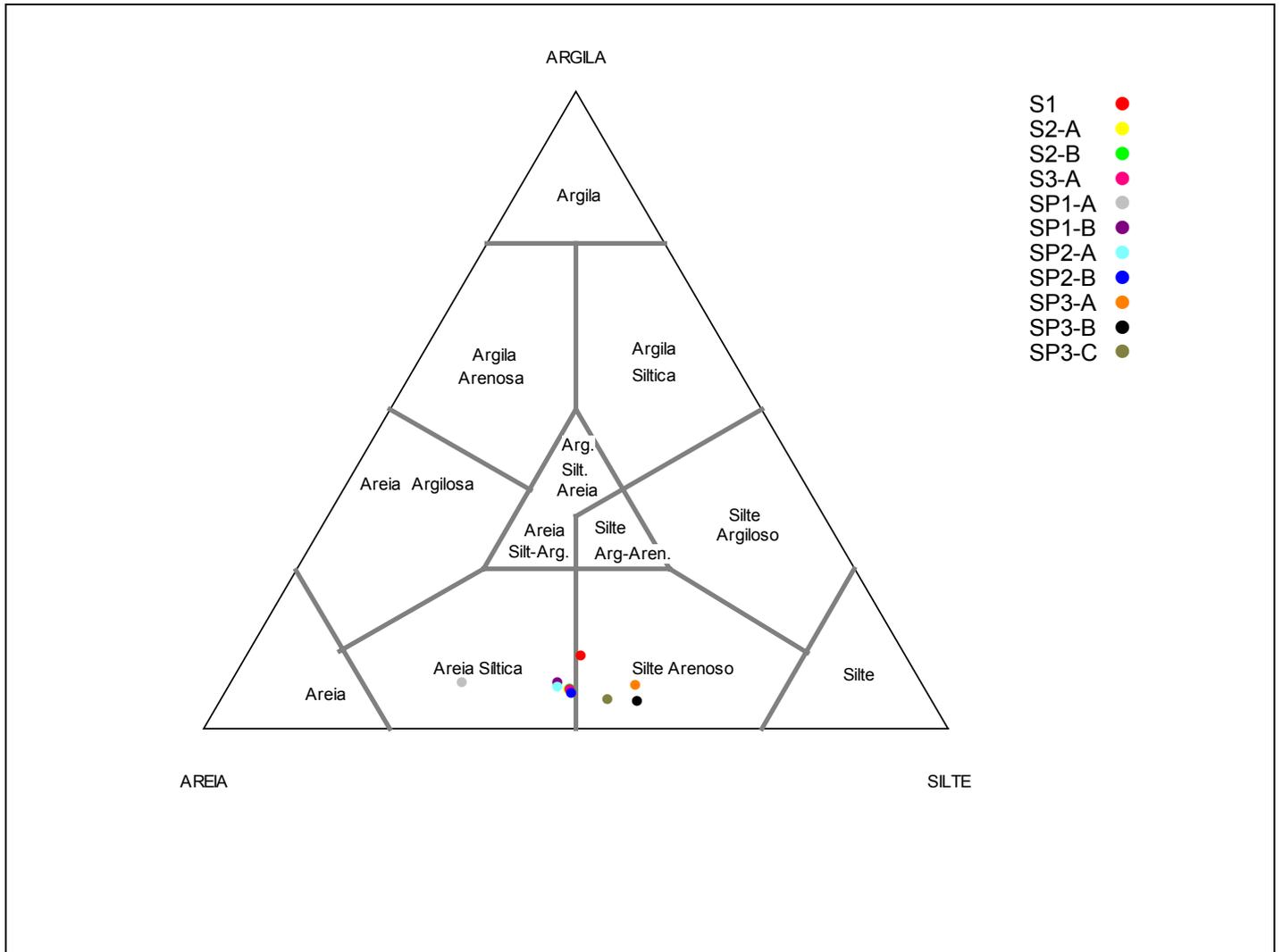
Os processos de troca iônica também são influenciados pela valência e grau de hidratação dos cátions (SPOSITO, 1989) e matéria orgânica, pH e constituintes mineralógicos do solo (montmorilonita, vermiculita > illita, clorita > caulinita > haloisita) (KABATA & PENDIAS, 2001).

### CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

As análises granulométricas dos solos foram realizadas pelo Método de Pipeta de Robson no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc-USP. Os resultados (Tabela 6.5) foram projetados em diagrama triangular e classificados segundo SHEPPARD (1954) (Figura 6.7).

**TABELA 6.5.** Análise granulométrica dos solos da área impactada e solos associados aos poços.

Pontos de amostragem		Profundidade (m)	Fração (%)		
			Argila	Silte	Areia
Solo Referência	S1	0,00 – 0,90	11,44	44,40	43,48
Área impactada	S2-A	0,25 – 1,00	6,24	44,97	47,22
	S2-B	1,00 – 1,55	6,42	45,32	47,36
	S3-A	0,06 – 0,17	6,31	45,51	47,29
Solos associados aos poços	SP1-A	0,00 – 0,40	7,31	30,26	60,37
	SP1-B	0,40 – 3,80	7,39	43,16	48,55
	SP2-A	0,00 – 0,65	6,77	43,79	48,96
	SP2-B	0,65 – 4,20	5,76	46,18	47,76
	SP3-A	0,00 – 0,45	6,97	54,08	38,58
	SP3-B	0,45 – 1,05	4,67	55,46	39,51
	SP3-C	1,05 – 2,50	4,88	51,39	43,32



**FIGURA 6.7.** Projeção em Diagrama Triangular de Sheppard dos dados granulométricos de amostras de solos.

O solo tomado como referência (S1) bem como aqueles associados ao ponto SP3 apresentam textura silte arenosa. As demais amostras, em todos os perfis, são classificadas como areia siltica.

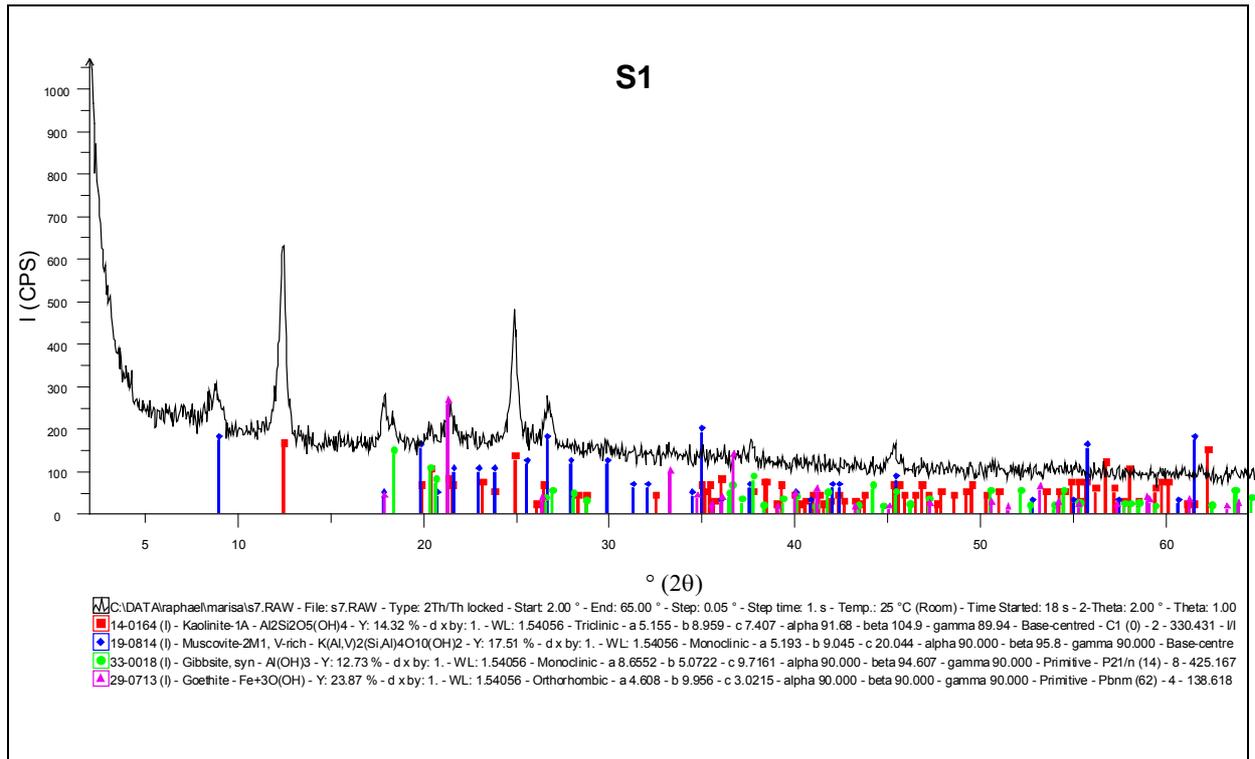
## ANÁLISE MINERALÓGICA

A composição mineralógica dos solos foi determinada por análise de Difração de Raios X, com radiação Cu K $\alpha$  (equipamento SIEMENS-D5000) realizada no Laboratório GGG/IGc – USP. Os difratogramas gerados variaram de 2 a 65 graus, passo 0,050°, contagem de 1,0 passo/seg (Tabela 6.6).

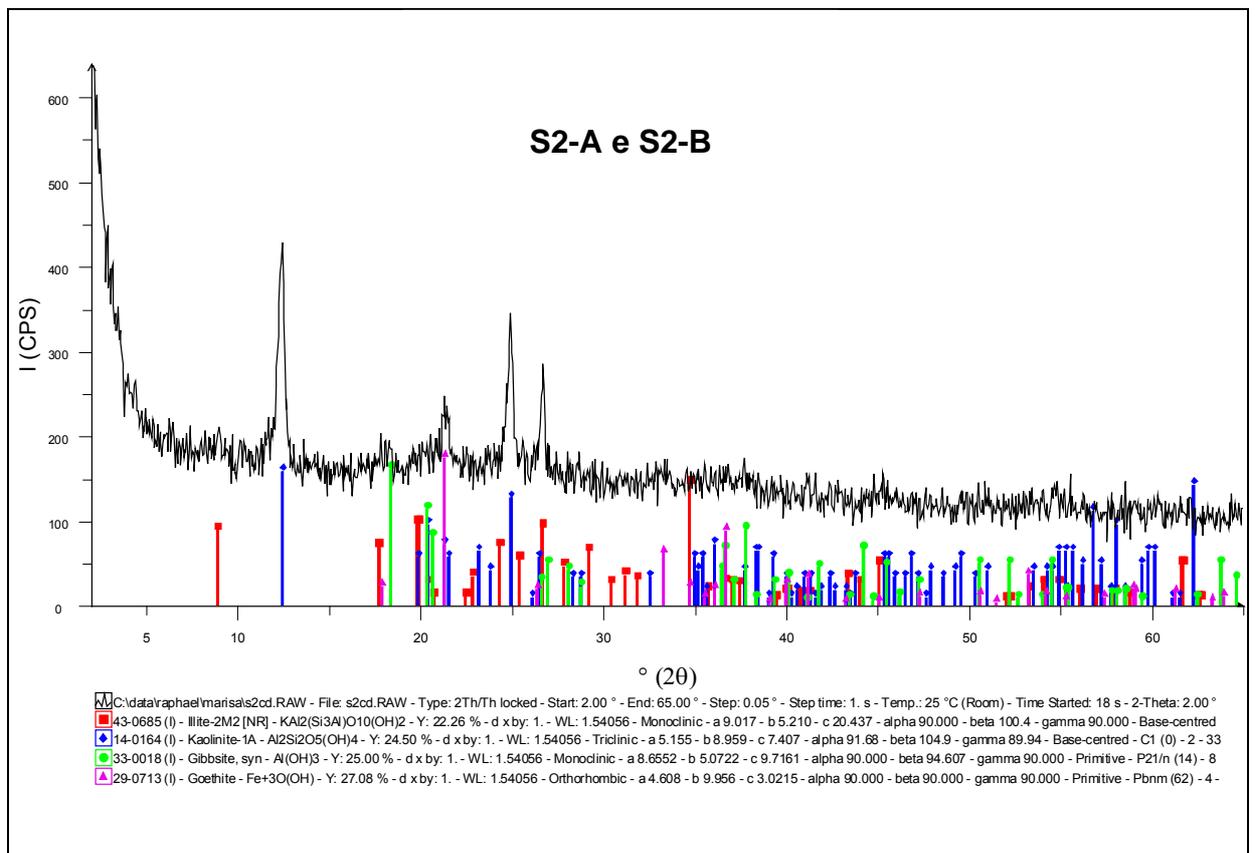
**TABELA 6.6.** Análise mineralógica.

Ponto de amostragem		Profundidade (m)	Mineralogia
Solo Referência	S1	0,00 – 0,90	Caulinita, Muscovita, Gibbsita e Goetita
Área impactada	S2-A	0,25 – 1,00	Caulinita, Gibbsita, Goetita e Illita
	S2-B	1,00 – 1,55	Caulinita, Gibbsita, Goetita e Illita
	S3-A	0,06 – 0,17	Caulinita, Goetita e Illita
Solos associados aos poços	SP1-A	0,00 – 0,40	Caulinita, Gibbsita e Goetita
	SP1-B	0,40 – 3,80	Caulinita, Gibbsita e Goetita
	SP2-A	0,00 – 0,65	Caulinita, Muscovita e Actinolita
	SP2-B	0,65 – 4,20	Caulinita, Goetita e Illita
	SP3-A	0,00 – 0,45	Caulinita, Gibbsita e Goetita
	SP3-B	0,45 – 1,05	Caulinita, Goetita e Muscovita
	SP3-C	1,05 – 2,50	Caulinita, Goetita e Muscovita

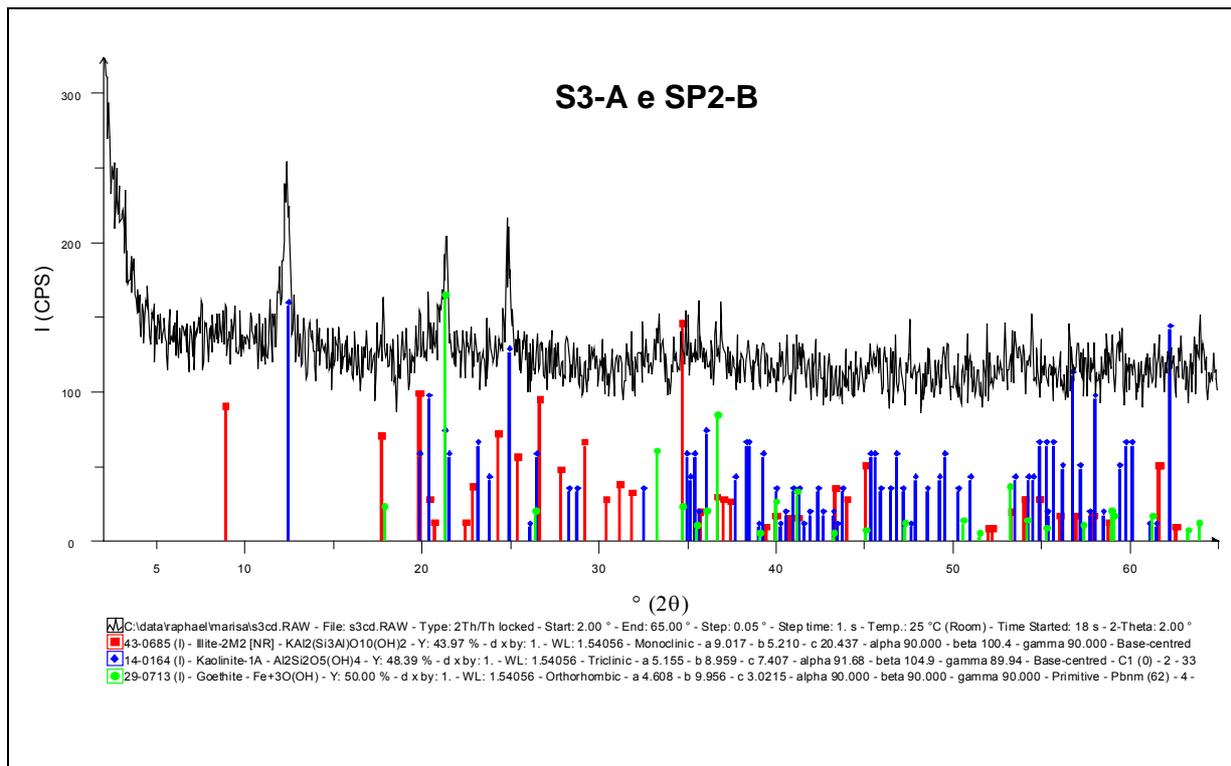
São apresentados na Figura 6.8 os difratogramas com as composições mineralógicas comuns.



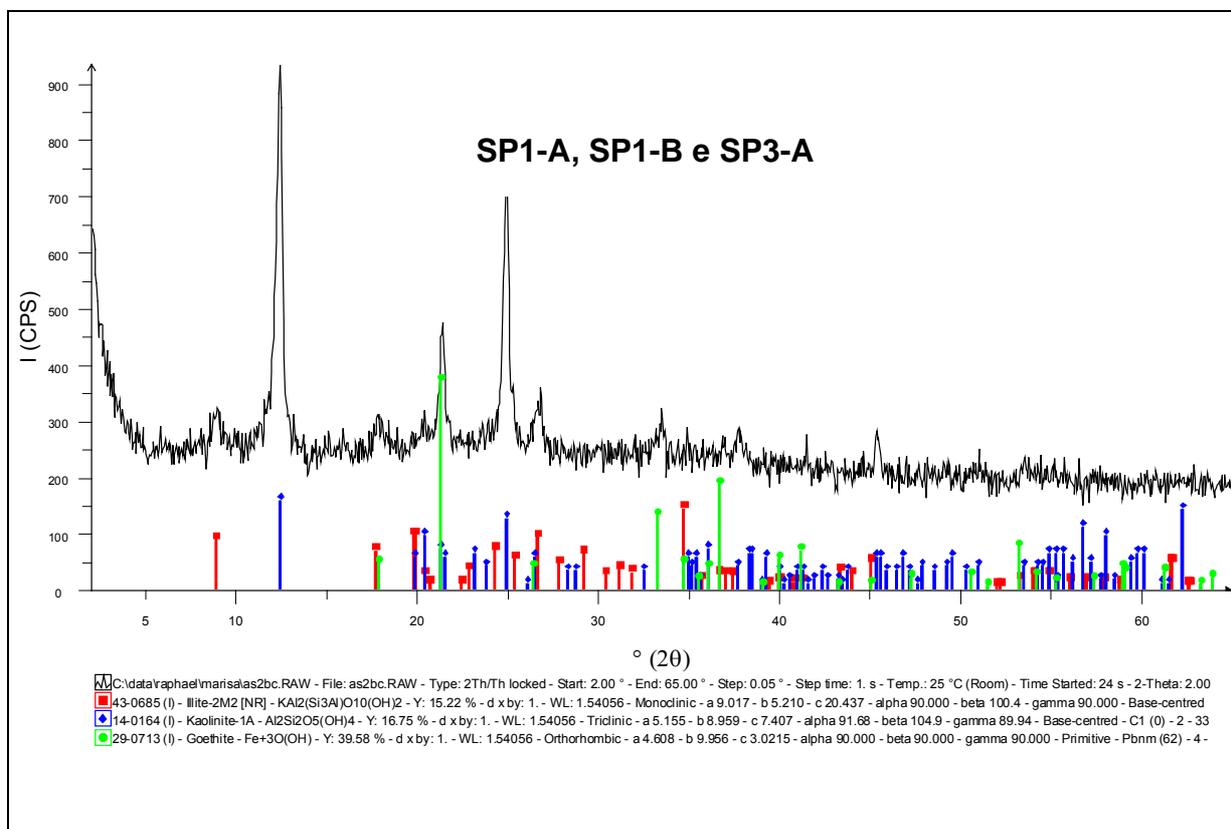
**FIGURA 6.8 (a-f).** Difratomogramas das amostras de solos associados à área de estudo. (a)



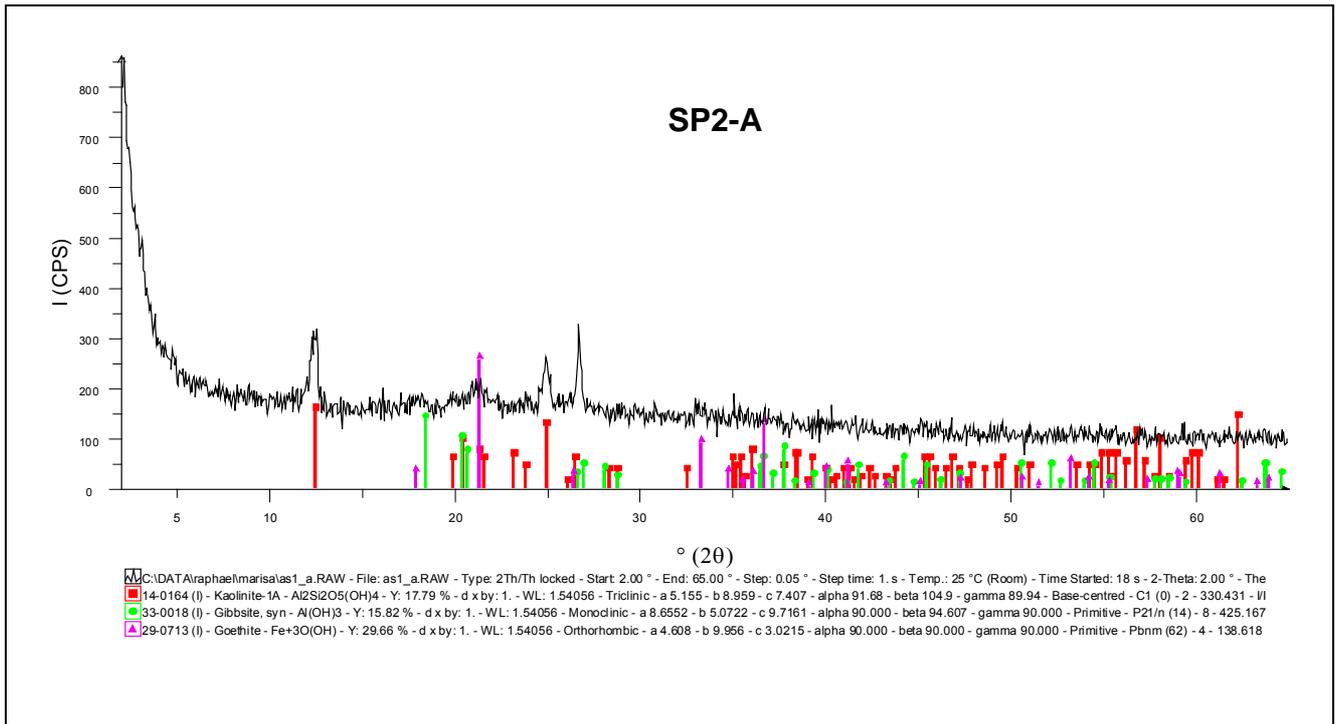
(b)



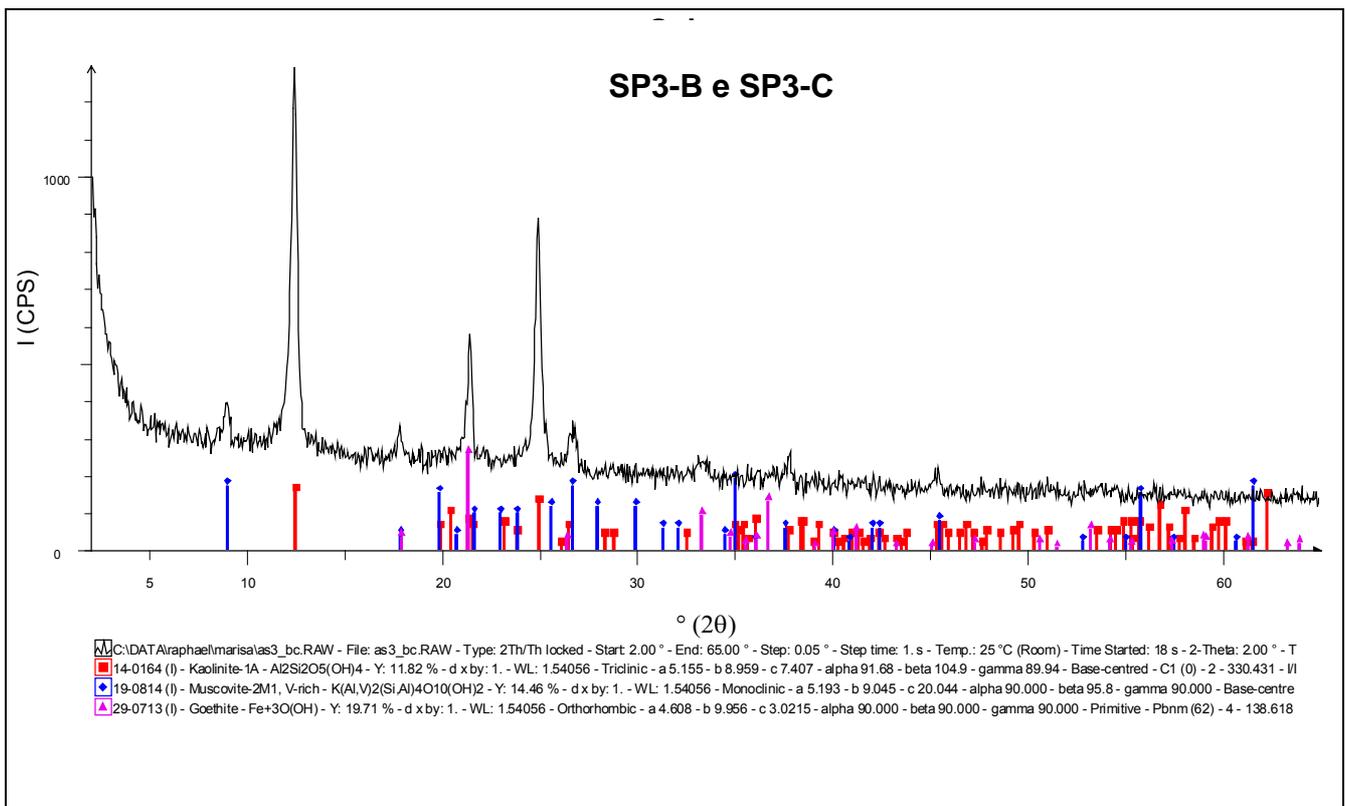
(c)



(d)



(e)



(f)

Os difratogramas dos solos mostram mineralogia comum, constituídos praticamente por caulinita, gibbsita e goetita.

## ANÁLISES QUÍMICAS

As determinações da composição química quantitativa dos solos foram realizadas no Laboratório de Química-GMG/Ic-USP, por Fluorescência de Raios X (PW2400/Phillips) (Tabela 6.7).

**TABELA 6.7.** Composição química dos solos.

Amostra Elementos	S1	S2-A	S2-B	S3-A	SP1-A	SP1-B	SP2-A	SP2-B	SP3-A	SP3-B	SP3-C
SiO <sub>2</sub> %	58,85	58,18	59,02	59,26	58,48	59,48	67,49	57,30	58,33	56,42	57,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	20,53	20,49	20,45	18,67	20,05	19,54	14,57	20,17	19,86	21,03	20,67
MnO %	0,01	0,01	0,07	0,06	0,12	0,09	0,077	0,06	0,12	0,12	0,07
MgO %	0,15	0,18	0,12	0,15	0,23	0,43	0,240	0,20	0,03	0,03	0,02
CaO %	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,05	<0,01	0,040	<0,01	0,03	0,02	0,02
Na <sub>2</sub> O %	0,22	0,25	0,23	0,20	0,25	0,19	0,13	0,25	0,31	0,33	0,30
K <sub>2</sub> O %	3,22	3,01	2,97	2,81	2,99	2,79	1,750	3,22	2,88	3,09	2,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0,01	0,01	0,01	0,10	0,07	0,07	0,340	0,14	0,07	0,08	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	9,31	10,21	9,84	9,06	9,55	9,37	5,180	8640	9,90	10,20	9,62
TiO <sub>2</sub> %	150	150	150	150	150	150	150	150	192	150	111
<b>Ni</b> mg kg <sup>-1</sup>	25	140	37	318	30	30	591	278	25	24	25
<b>Cu</b> mg kg <sup>-1</sup>	57	175	61	625	93	95	1608	940	60	59	48
<b>Cr</b> mg kg <sup>-1</sup>	109	935	149	2949,	141	138	6334	1953	102	102	96
Cl mg kg <sup>-1</sup>	<15	<15	<15	<15	<15	<15	44	<15	<50	<50	<50
F mg kg <sup>-1</sup>	836	738	738	592	689	704	498	620	708	714	1003
S mg kg <sup>-1</sup>	<150	<150	<150	403	<150	<150	2180	872	<300	<300	<300

Os dados indicam valores acima daqueles preconizados pela CETESB (2005).

## pH e CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

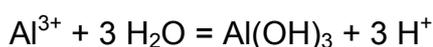
A determinação dos valores de pH e de Capacidade de Troca Catiônica foi realizada no Laboratório de Fertilidade dos Solos – ESALQ, Piracicaba-SP (Raij, *et al.*, 1987) (Tabela 6.8).

**TABELA 6.8.** Determinação de CTC ( $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) e pH dos solos.

Ponto de amostragem		Profundidade (m)	Matéria Orgânica ( $\text{g kg}^{-1}$ )	CTC	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	pH (KCl)	$\Delta\text{pH}$
<b>Solo Referência</b>	S1	0,00 – 0,90	3	30,1	6,6	6,2	+0,4
<b>Área Impactada</b>	S2-A	0,25 – 1,00	1	11,1	5,2	5,2	0,0
	S2-B	1,00 – 1,55	2	18,3	5,7	5,7	0,0
	S3-A	0,06 – 0,17	1	11,5	5,9	5,9	0,0
<b>Solos associados aos poços</b>	SP1-A	0,00 – 0,40	24	61,7	4,6	4,5	+0,1
	SP1-B	0,40 – 3,80	14	29,9	4,9	4,6	+0,3
	SP2-A	0,00 – 0,65	53	160,7	4,7	4,5	+0,2
	SP2-B	0,65 – 4,20	16	36,5	5,2	4,8	+0,4
	SP3-A	0,00 – 0,45	6	17,5	4,8	4,3	+0,5
	SP3-B	0,45 – 1,05	5	12,6	5,2	4,3	+0,9
	SP3-C	1,05 – 2,50	5	13,4	5,4	4,7	+0,7

A determinação de pH foi realizada em suspensão de solo em água e refere-se a acidez ativa (livre, atual ou iônica) que corresponde à concentração de  $\text{H}^+$  livres na solução intersticial do solo.

A acidez total (potencial ou trocável), medida em suspensão de solo com KCl  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , refere-se aos íons  $\text{H}^+$  e principalmente àqueles resultantes da hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$  adsorvidos eletrostaticamente à superfície dos colóides do solo.



As cargas das partículas coloidais do solo são determinadas pelos valores de  $\Delta\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}_{\text{KCl}}$ ). Valores positivos de  $\Delta\text{pH}$  ( $\Delta\text{pH} > 0$ ) indicam predominância de cargas negativas, aptas a adsorver cátions e em solos cujo  $\Delta\text{pH}$  apresenta valores negativos ( $\Delta\text{pH} < 0$ ) prevalecem partículas carregadas positivamente (TAN, 1993).

No solo tomado como referência (S1) a CTC é influenciada, provavelmente, pela presença de superfícies com cargas negativas indicadas pelo valor de  $\Delta\text{pH}$  positivo. Embora os solos sejam predominantemente constituídos por caulinita, as amostras de solo SP1-A, SP1-B, SP2-A e SP2-B apresentaram valores mais altos de CTC em função da maior concentração de matéria orgânica nestes perfis.

Os valores positivos de  $\Delta\text{pH}$  dos solos associados aos poços demonstram elevada capacidade de retenção de íons metálicos à superfície de seus constituintes enquanto que na área impactada, os valores nulos de  $\Delta\text{pH}$  representam saturação das cargas positivas e negativas pelas espécies iônicas do solo.

## EXTRAÇÃO TOTAL DE ÍONS

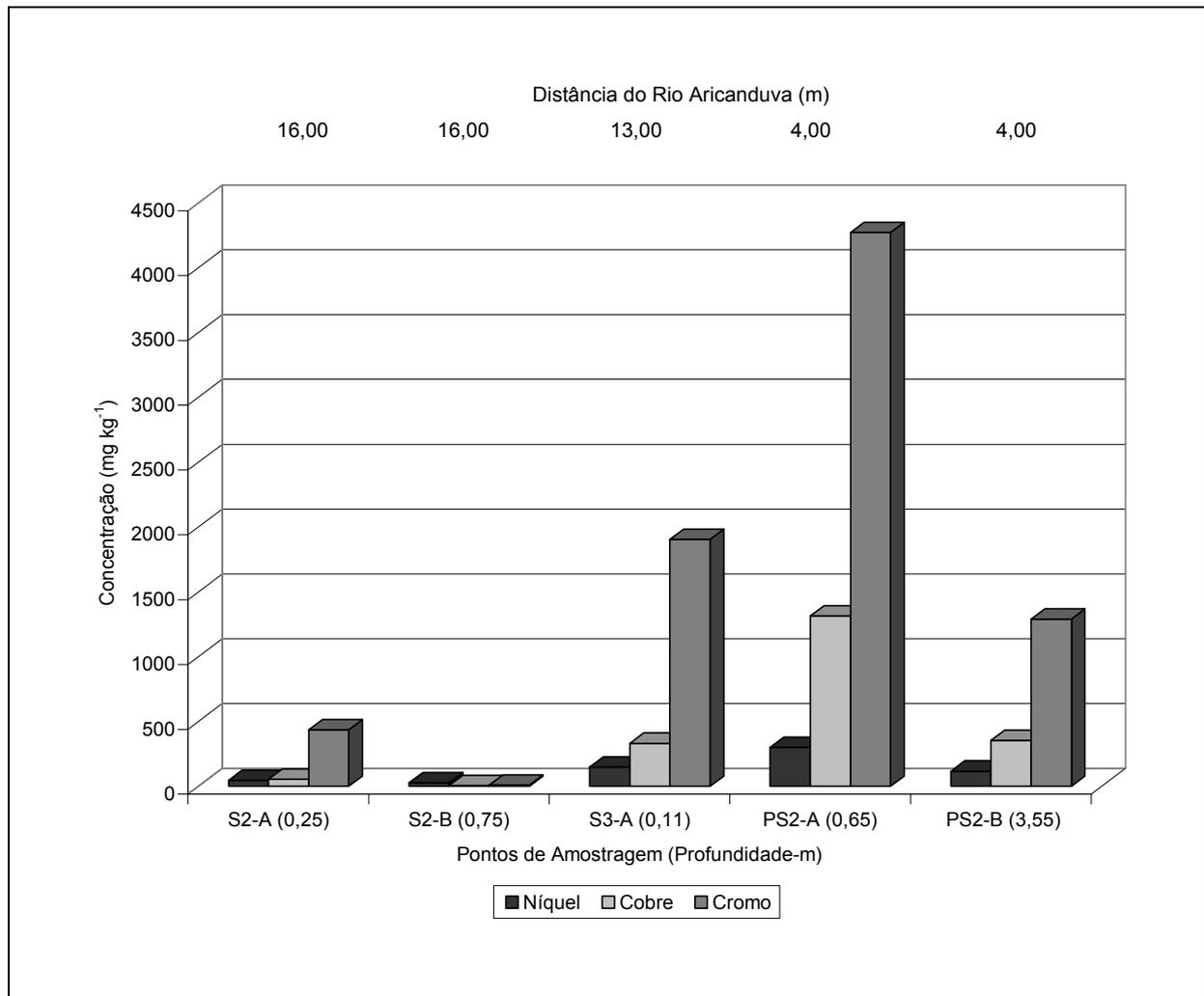
Para determinação total dos íons metálicos associados ao solo, foram realizadas extrações com ácido nítrico (8M) conforme MARQUES (2003) (Tabela 6.9).

As amostras de solo foram mantidas a 40°C e, posteriormente, em dessecador por 1h. Utilizou-se 1,0000g de solo, pesado em béquer de 150 mL, e 50 mL de HNO<sub>3</sub> (8 M). As misturas foram agitadas a cada 30 minutos e filtradas após 2h. A solução foi analisada por Espectrofotometro de Absorção Atômica (AA700BC/CG) no Laboratório de Hidrogeoquímica II, do CEPAS – IGc/USP.

**TABELA 6.9.** Resultado das extrações totais de metais dos solos em mg kg<sup>-1</sup>.

Íon	CETESB Ref.	Pontos de amostragem										
		S1	S2-A	S2-B	S3-A	SP1-A	SP1-B	SP2-A	SP2-B	SP3-A	SP3-B	SP3-C
Fe (t)	-	669,39	320,33	171,45	1189,28	618,67	224,69	1424,88	1856,45	625,33	258,74	248,32
Mn <sup>2+</sup>	-	53,95	29,94	20,93	33,98	109,23	91,47	37,76	61,55	115,32	102,25	96,65
Mg <sup>2+</sup>	-	69,44	25,94	20,93	16,99	19,87	14,91	127,19	48,65	18,36	14,58	14,89
Al <sup>3+</sup>	-	663,40	117,75	96,69	292,82	205,56	169,02	4346,18	1582,45	221,54	178,25	162,54
Ca <sup>2+</sup>	-	607,46	153,68	119,62	77,95	97,32	97,43	119,24	89,35	89,65	86,51	74,52
Pb <sup>2+</sup>	17	12,97	32,93	28,91	65,96	31,77	29,83	246,42	108,21	10,59	14,63	13,95
Zn <sup>2+</sup>	60	6,99	18,96	6,98	41,97	8,94	7,95	128,18	53,61	7,25	7,69	6,58
Cd <sup>2+</sup>	0,5	2,99	3,99	3,98	2,99	2,98	2,98	3,97	2,97	1,68	1,57	1,83
Ni <sup>2+</sup>	13	5,99	44,90	9,97	147,91	4,96	3,97	301,07	117,15	3,60	3,45	3,28
Cu <sup>2+</sup>	35	8,99	54,88	6,98	331,80	18,87	5,96	1313,59	355,40	17,25	14,95	14,69
Cr (t)	40	0,99	437,08	26,91	1904,85	8,94	0,99	4271,66	1289,58	8,25	8,69	7,68

As amostras assinaladas em vermelho indicam a presença de metais em concentrações superiores aos Valores Orientadores de Referência da Qualidade dos Solos (CETESB, 2005), evidenciando a contaminação pelo resíduo galvânico. A Figura 6.9 apresenta os teores de níquel, cobre e cromo dos solos coletados nas áreas afetadas pelo descarte inadequado do lodo.



**FIGURA 6.9.** Concentração de níquel, cobre e cromo nos solos associados aos pontos de amostragem próximos à área de descarte de resíduos galvânicos em função da profundidade e distância do Rio Aricanduva.

Dentre os metais estudados o cromo apresenta-se em maior concentração em todos os pontos de amostragem. A adsorção/acumulação dos íons é maior nas camadas com até 65 cm de profundidade (S2-A, S3-A e SP2-A).

Uma vez que a declividade da área facilita a movimentação horizontal dos elementos, os metais lixiviados do lodo concentram-se nos solos próximos ao rio, no entanto, nos pontos S2-B e SP2-B observa-se menor teor de cátions demonstrando baixa mobilidade com o aprofundamento do perfil.

### 6.3.3 - LODO GALVÂNICO

O lodo galvânico apresenta aparência pastosa, de cor verde azulada e elevado teor de umidade.

As propriedades dos resíduos gerados pelas indústrias galvânicas dependem do grau de pureza das matérias primas utilizadas, natureza das peças a serem revestidas (metálicas, plásticas etc.), concentração dos banhos galvânicos, eficiência do processo de tratamento de efluentes etc.

Para determinar a composição química do lodo galvânico foram utilizados 2 g, de resíduo seco e fracionado a 200 # e 100 mL de ácido nítrico 8 M. A mistura foi mantida durante 2 horas em repouso com eventual agitação sem aquecimento.

O lodo foi totalmente solubilizado e a solução analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Os resultados encontram-se na Tabela 6.10.

**TABELA 6.10.** Composição química do resíduo sólido de galvanoplastia.

Elemento	mg kg <sup>-1</sup>	Elemento	mg kg <sup>-1</sup>
Cd <sup>2+</sup>	2,98	Mn <sup>2+</sup>	597,46
Sr <sup>2+</sup>	5,97	Al <sup>3+</sup>	647,25
Ba <sup>2+</sup>	87,13	Pb <sup>2+</sup>	867,81
Mg <sup>2+</sup>	366,44	Fe (t)	1190,44
Ca <sup>2+</sup>	463,03	Zn <sup>2+</sup>	3570,33

Dentre os íons determinados destacam-se, em maiores concentrações, Ni, Cu e Cr que são de interesse para este trabalho, com valores de 0,99%, 1,47% e 9,23% respectivamente.

## 6.4. EXPERIMENTOS

O comportamento de íons de metais pesados em solos e águas contaminadas por resíduos de galvanoplastia foi estudado através de extrator do tipo sohxlet e colunas de lixiviação.

A lixiviação do resíduo através do sohxlet, sob condições controladas de temperatura e pH da água, permitiu simular o processo natural de liberação dos metais para solução.

Os experimentos com colunas consistiram na reprodução da área impactada com lodo galvânico percolando água saturada de CO<sub>2</sub> representando águas de chuva na disponibilidade dos íons para o solo.

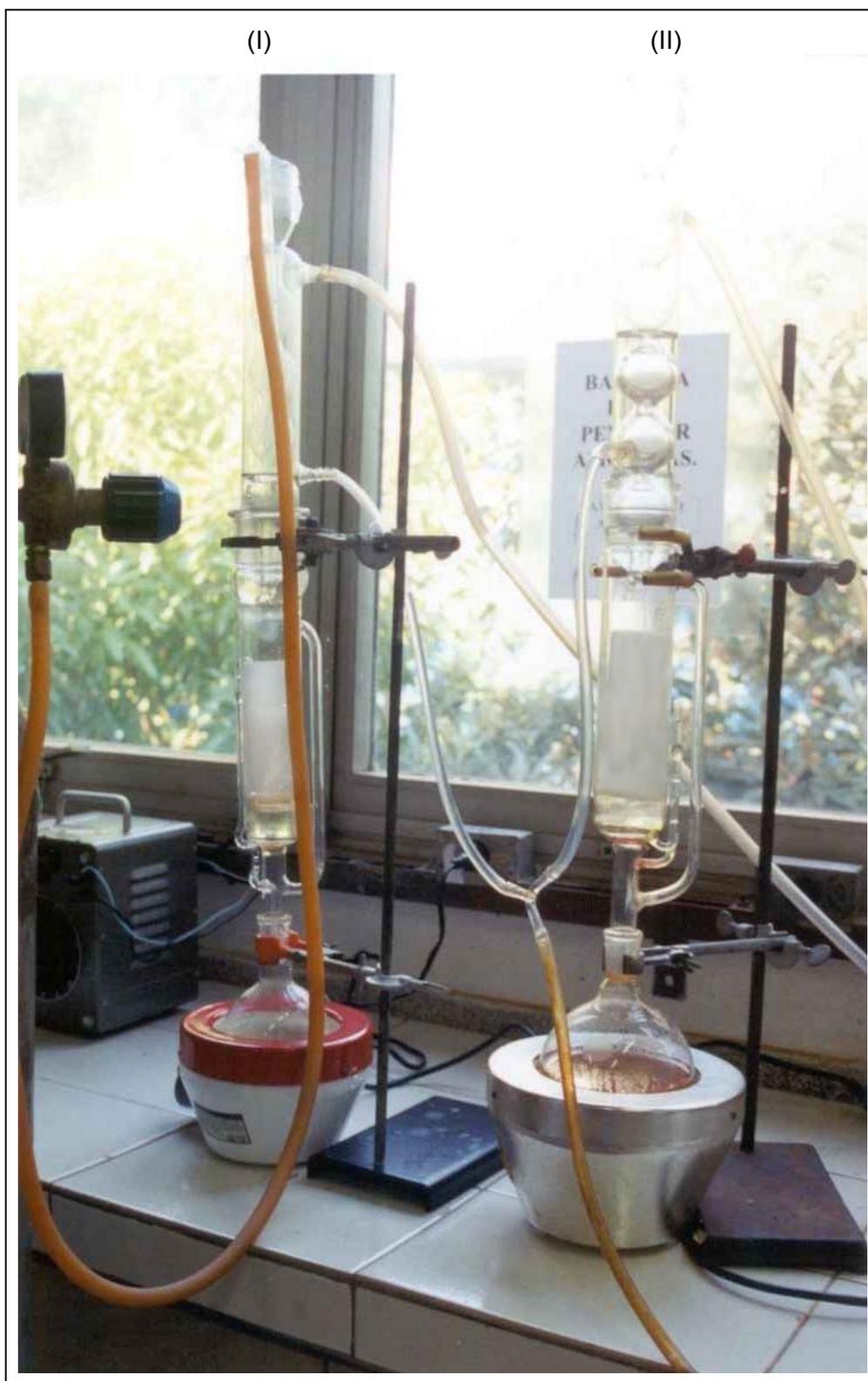
### 6.4.1 - EXTRAÇÕES COM SOHXLET

O extrator do tipo sohxlet (Figura 6.10), através de mecanismo de evaporação/condensação da água permite a simulação, de modo acelerado, dos fenômenos naturais de alteração.

Utilizou-se um extrator, com capacidade de refluxo de 200 mL, no qual foi adaptado 12 g de resíduo em cartucho de porosidade média. Foi efetuada lixiviação com água pura, catalogado como experimento E1; o experimento E2 consistiu de percolação de água continuamente saturada com CO<sub>2</sub>. A temperatura média foi de 68° com taxa de fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup>.

A evolução dos experimentos foi acompanhada por medições diárias de pH, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> das soluções extraídas que serviram de indicadores para o término do processo experimental que ocorreu após 3000 mL de solução percolada, com a obtenção de valores constantes desses parâmetros.

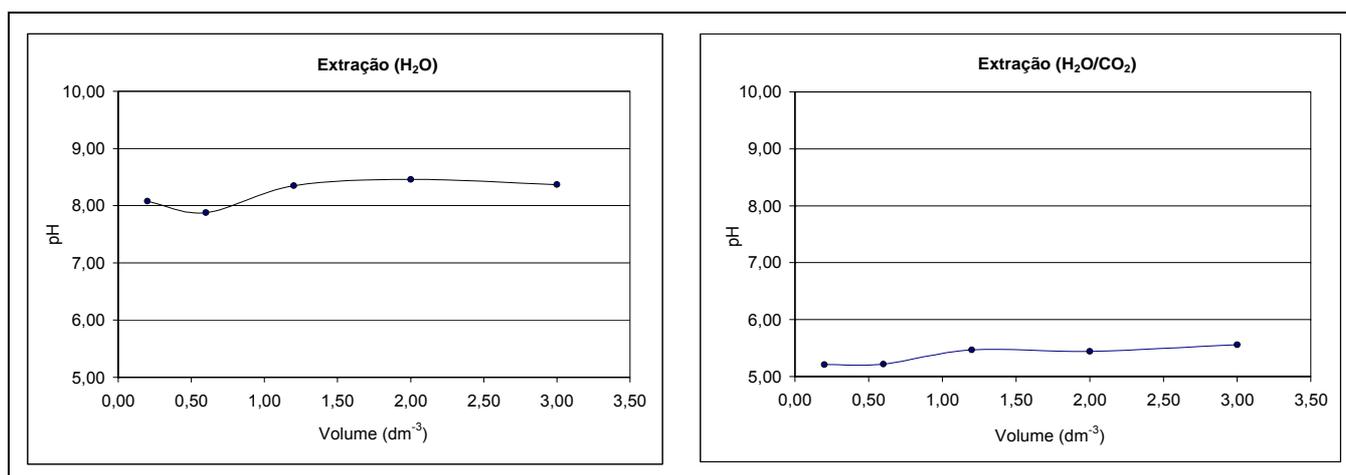
Após equilíbrio térmico com o meio ambiente, foram efetuadas leituras de pH cujos resultados encontram-se na Tabela 6.11 e Figura 6.11. Os valores de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> lixiviados nas extrações com H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (Tabela 6.12) acham-se graficamente representados na Figura 6.12. As soluções foram concentradas e destinadas a análises químicas.



**FIGURA 6.10.** Extrator do tipo sohxlet (I) com  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  e (II) com  $\text{H}_2\text{O}$ .

**TABELA 6.11.** pH das extrações com H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> do resíduo galvanoplástico e volume acumulado das soluções extraídas (mL).

pH H <sub>2</sub> O	8,08	7,88	8,35	8,46	8,42
pH H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	5,21	5,22	5,47	5,44	5,46
V extraído (mL)	200	600	1200	2000	3000



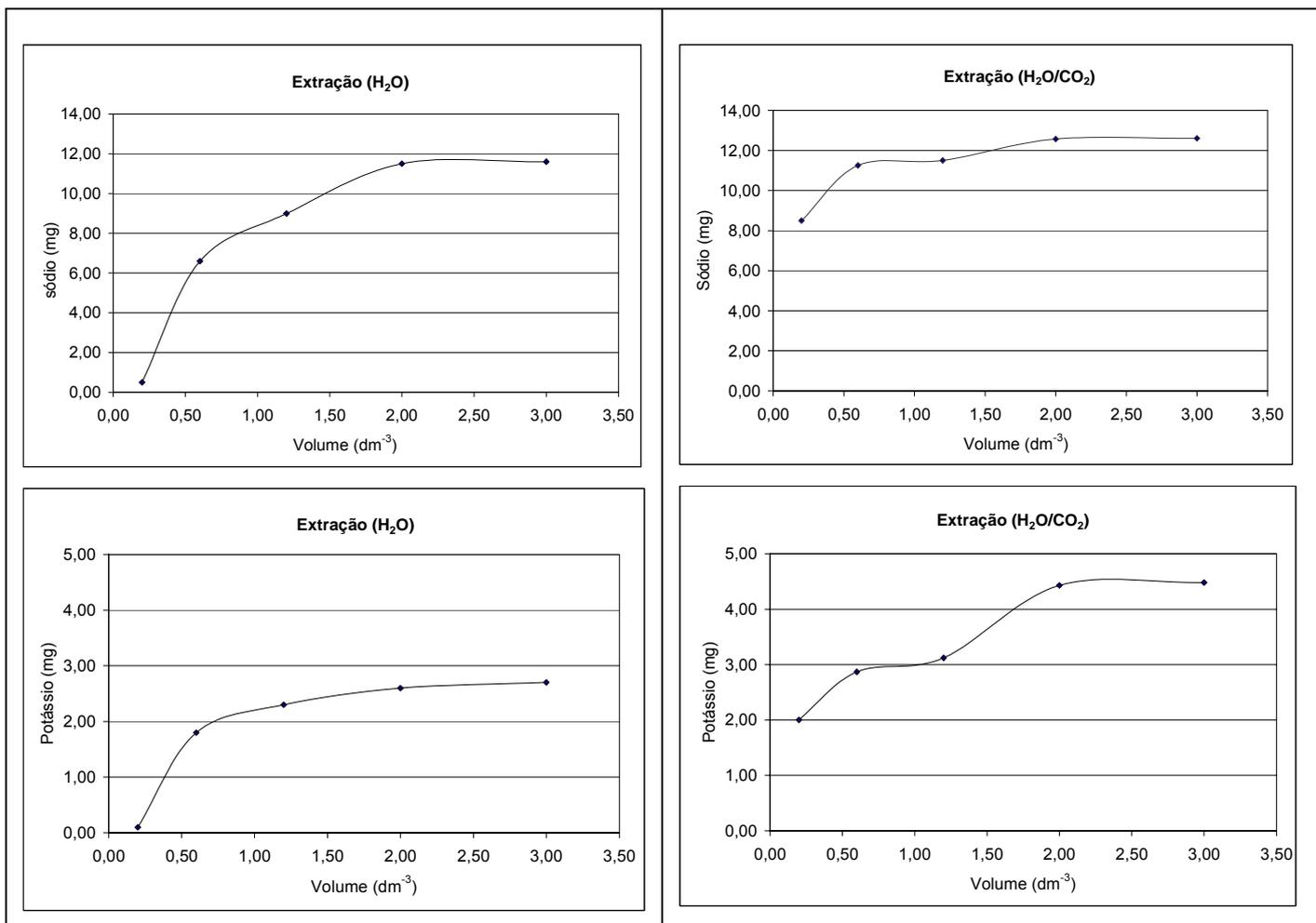
**FIGURA 6.11.** Valores de pH das soluções percoladas dos extratores E1 e E2.

Como se observa o pH em ambos os experimentos permanecem praticamente constantes com valores médios de 8,22 e 5,38 para os experimentos com H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Uma vez que o resíduo galvânico é constituído essencialmente por hidróxidos metálicos, constatado pela total dissolução em ácido, os valores de pH de ambos experimentos foram influenciados pela presença de hidroxilas. No experimento E2, entretanto, não se observou alteração significativa do pH devido a presença de H<sup>+</sup> gerado pela reação da água com CO<sub>2</sub> e neutralização dos íons OH<sup>-</sup>.

**TABELA 6.12.** Concentração de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> extraídos com H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

V extraído (mL)		0,20	0,60	1,20	2,00	3,00
Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	0,50	6,60	9,00	11,50	11,60
	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	8,50	11,25	11,50	12,57	12,61
K <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	0,10	1,80	2,30	2,60	2,70
	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	2,00	2,87	3,12	4,43	4,48



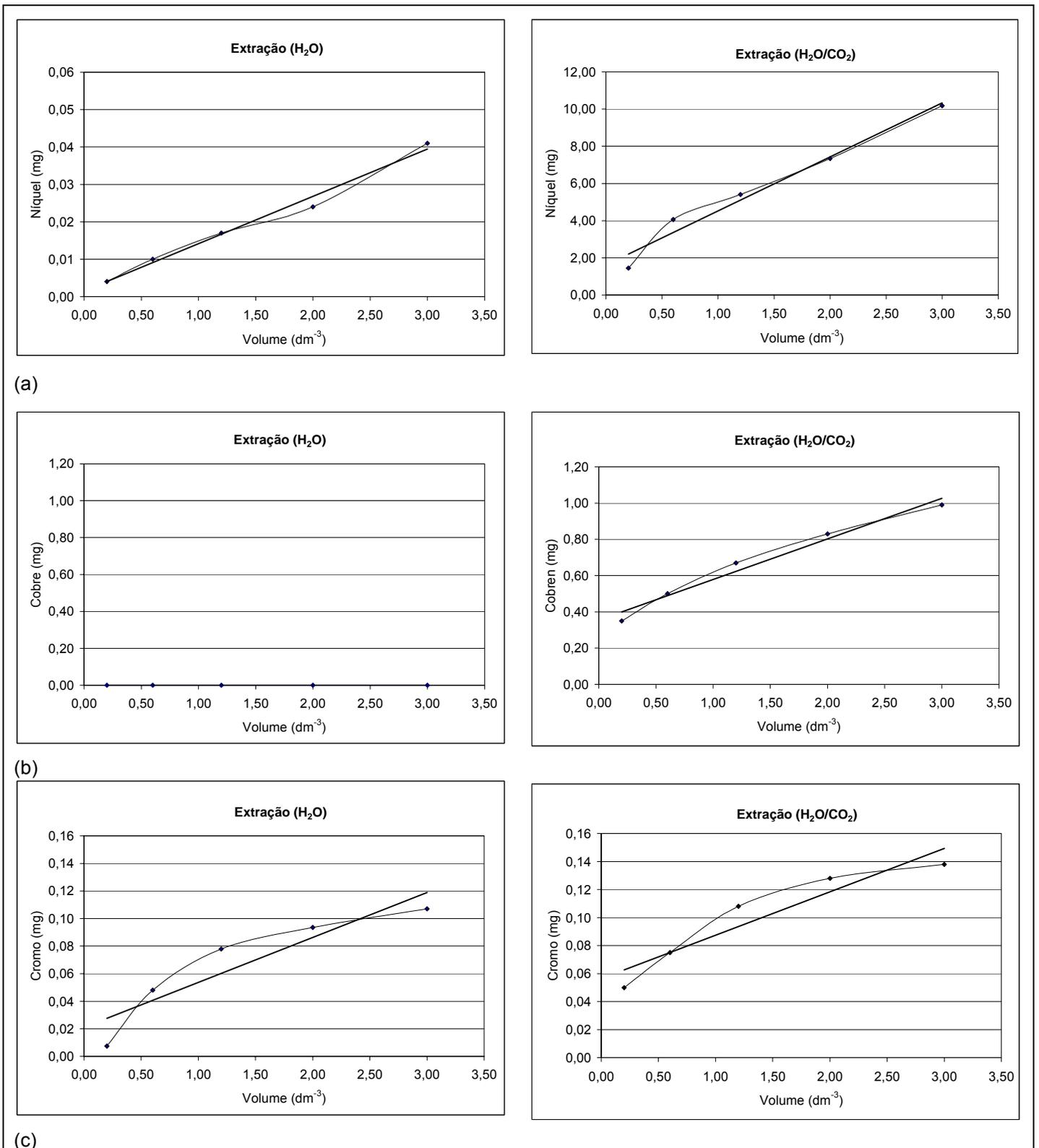
**FIGURA 6.12.** Resultados de sódio e potássio lixiviados dos experimentos E1 e E2.

Como era de se esperar, os íons Na e K por serem muito móveis foram extraídos em maior concentração no sohxlet com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

Os resultados das análises químicas de níquel, cobre e cromo das soluções lixiviadas dos experimentos com água pura e água saturada com CO<sub>2</sub> encontram-se na Tabela 6.13 e estão graficamente representados na Figura 6.13.

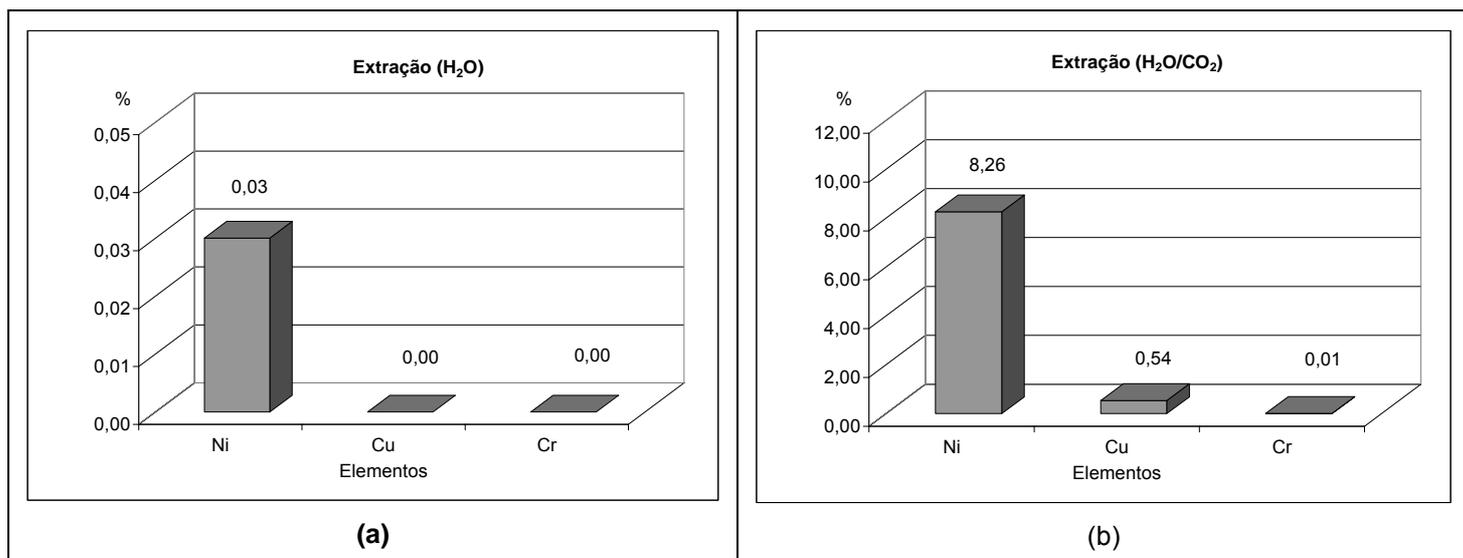
**TABELA 6.13.** Concentração de Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cr(t) nas soluções extraídas com H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.

V extraído (mL)		200	1200	1,20	2000	3000
Ni <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04
	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	1,45	4,06	5,41	7,34	10,18
Cu <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	0,35	0,50	0,67	0,83	0,99
Cr(t)	H <sub>2</sub> O	0,01	0,05	0,08	0,09	0,11
	H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub>	0,05	0,07	0,11	0,13	0,14



**FIGURA 6.13.** Resultados de níquel (a), cobre (b) e cromo (c) lixiviados nos experimentos E1 e E2.

Para melhor visualização da extração iônica de Ni, Cu e Cr foram projetadas as quantidades extraídas em porcentagem (Figura 6.14). Pelas figuras verifica-se maior eliminação de Ni em relação ao Cu e Cr, chegando a valor maior que 15 vezes ao de Cu e mais de 800 vezes ao de Cr. A elevada eficiência da extração com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> relacionada à água pura também pode ser observada comparando os dois gráficos onde a lixiviação em meio ácido ocorreu de forma muito acentuada.



**FIGURA 6.14.** Concentração (%) de níquel, cobre e cromo lixiviados nos sistemas soxleth com H<sub>2</sub>O (a) e soxleth com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (b).

Em ambos experimentos, o resíduo não disponibilizou cromo para fase aquosa. O Ni<sup>2+</sup>, entretanto, apresentou maior mobilidade para solução, sendo fortemente influenciado pelo meio ácido que ocasionou elevada lixiviação do metal com o decréscimo do pH.

O comportamento dos íons metálicos pode ser constatado comparando-se os valores de produto de solubilidade de Ni, Cu e Cr como hidróxidos, 10<sup>-15</sup> e 10<sup>-19</sup> e 10<sup>-31</sup> respectivamente, cujos valores indicam menor solubilidade para o cromo.

#### 6.4.2 - COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

A contaminação existente na área de estudo, foi estudada através de simulações utilizando duas colunas (C-R, referência e C-I, impactada) de vidro com 5 cm de diâmetro e 30 cm de altura. Elas eram munidas de torneiras e possuíam placa de porcelana porosa média na base.

Ambas as colunas foram preenchidas com 125 g de solo coletado em S1 utilizando fração menor que 2 mm. Na coluna C-I, sobre o solo, foi depositado 35 g de lodo galvânico seco, mantendo a relação lodo/solo 1:3,5 (Figura 6.15).

Com o objetivo de aumentar a velocidade de percolação da água, o resíduo foi misturado a 80 g de pedrisco previamente lavado com solução de HCl e água destilada.

Um dos fatores que mais influenciam no deslocamento iônico do solo é a acidez das águas de chuva. Trabalhos de caracterização de águas de chuva como os de TRESMONDI *et al.* (2005); LEAL *et al.* (2004); MELLO (2001); MIRLEAN *et al.* (2000) e MILANO *et al.* (1989) relatam ocorrência de chuvas com pH inferior a 4,0. Para simular a influência de águas com essas características, no topo de cada coluna adaptou-se um dispositivo que permitiu manter constante o volume nas colunas em 500 mL de água saturada com CO<sub>2</sub> e pH 4,0. O gotejamento da água nas colunas foi, durante todo o experimento, mantido em atmosfera de CO<sub>2</sub> (Figura 6.16).

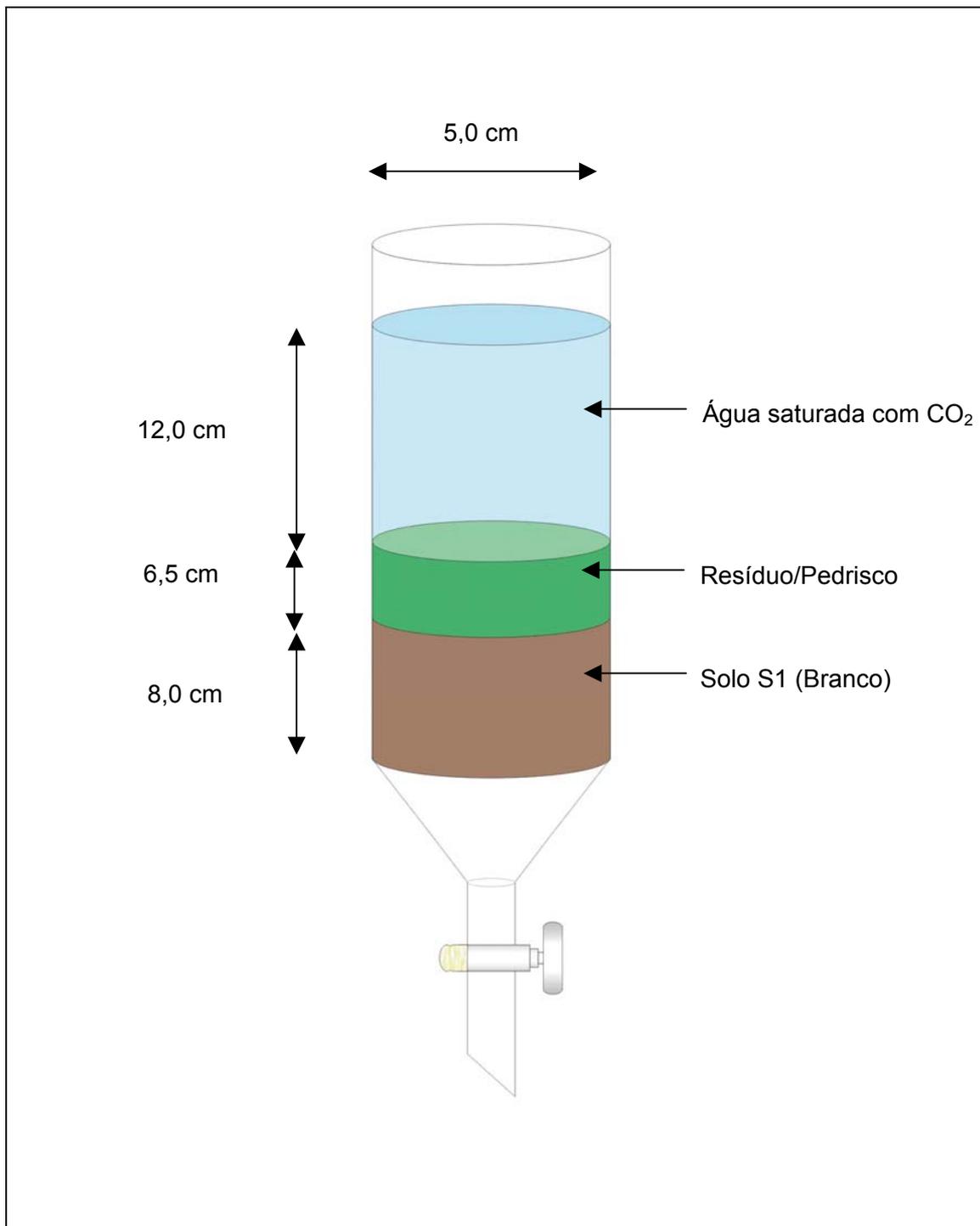
A velocidade de percolação foi mantida em torno de 1 mL min<sup>-1</sup> e as amostras consistiram em coleta de alíquotas de 200 mL, na primeira amostragem, e 500 mL nas demais.

Para acompanhamento da evolução dos experimentos, utilizaram-se como indicadores medidas diárias, a cada amostra, de condutividade elétrica (CE), juntamente com os teores de sódio e potássio. Foram efetuadas leituras de pH, potencial de óxido-redução (Eh) e temperatura durante todas as experiências.

O término do processo experimental foi indicado pela obtenção de valores constantes de CE, sódio e potássio das colunas C-R e C-I, nas soluções. A maior parte dos íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> foi extraída nas três primeiras lixiviações com eliminação total desses cátions ao término de 6,20 L. A prova da validade dos teores de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> como indicadores foi obtida pela continuidade dos experimentos controlados, agora, pela condutividade elétrica.

O volume de amostras obtidas totalizou 7,2 litros e a temperatura ambiente manteve-se praticamente constante ao redor de 25°C.

No final dos experimentos, após esgotar totalmente a fase líquida das colunas, os solos apresentaram pequena acomodação do lodo galvânico nos espaços intersticiais não se observando quaisquer alterações de cor e odor.



**FIGURA 6.15.** Esquema construtivo da coluna experimental C-I.



## SOLUÇÕES PERCOLADAS

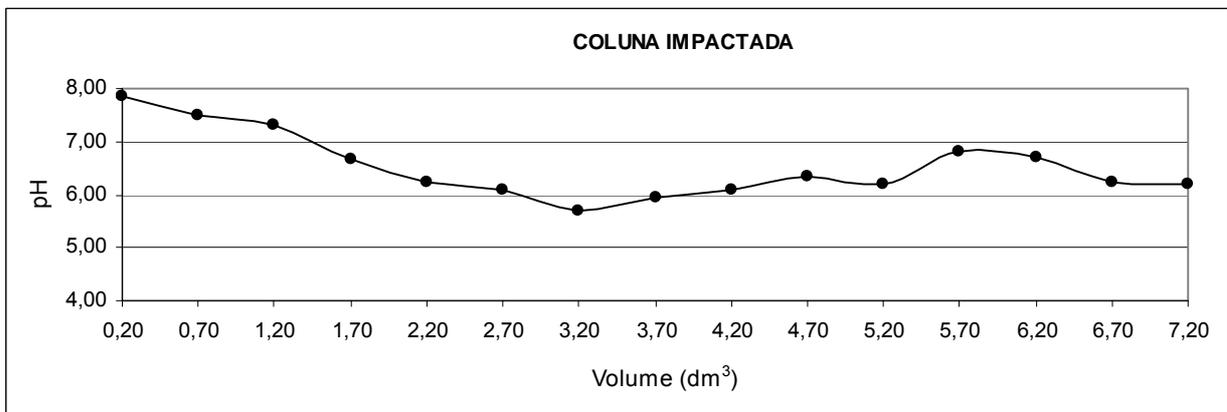
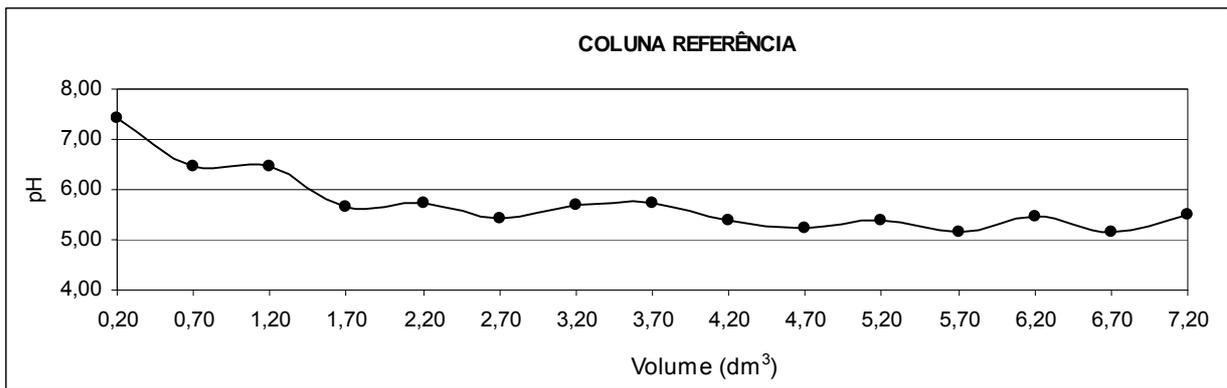
Os resultados de pH e Eh, bem como de CE, Na e K, cujos valores serviram de parâmetros para acompanhamento da evolução dos experimentos, medidos nas soluções obtidas pela percolação de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> nas colunas de Referência e Impactada na Tabela 6.14.

**TABELA 6.14.** pH, Eh, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e CE medidos nas soluções das colunas C-R e C-I.

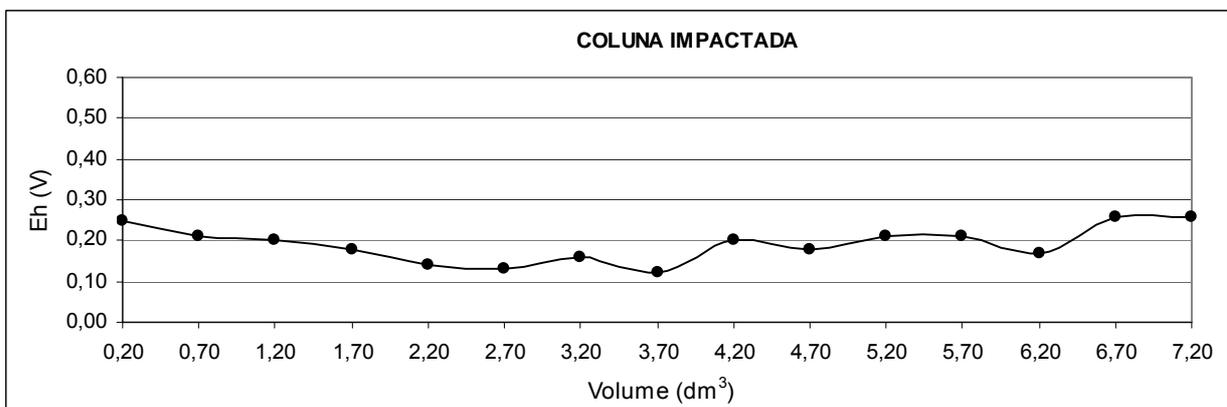
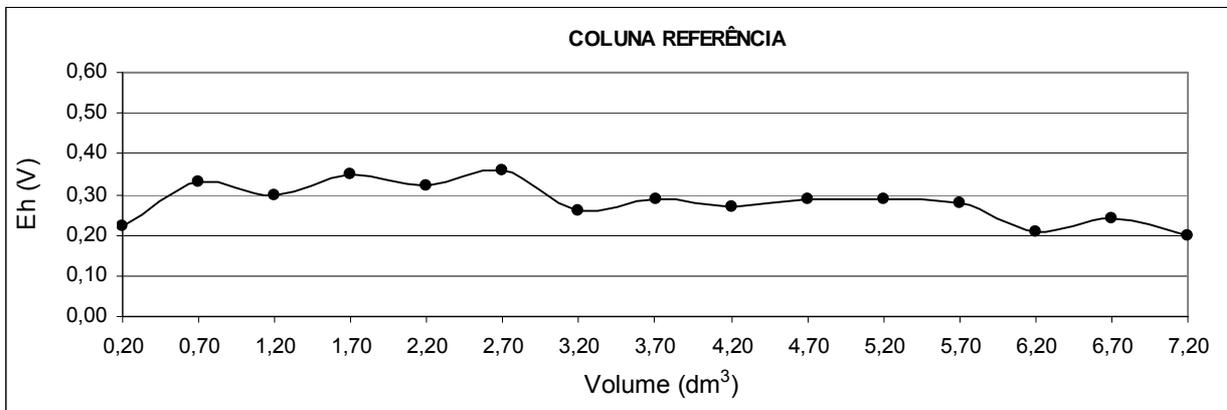
V (dm <sup>3</sup> )	pH		Eh (V)		Na <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )		K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )		CE (μS cm <sup>-1</sup> )	
	C-R	C-I	C-R	C-I	C-R	C-I	C-R	C-I	C-R	C-I
0,20	7,44	7,84	+0,22	+0,25	1,40	3,80	33,00	36,00	777,00	905,00
0,70	6,48	7,50	+0,33	+0,21	0,80	1,40	12,10	14,40	705,00	512,00
1,20	6,45	7,32	+0,30	+0,20	0,30	0,90	1,70	4,20	364,00	361,00
1,70	5,67	6,65	+0,35	+0,18	0,20	0,60	1,00	2,50	130,00	309,00
2,20	5,74	6,24	+0,32	+0,14	0,30	0,50	0,40	1,20	130,00	240,00
2,70	5,43	6,09	+0,36	+0,13	0,20	0,60	0,50	0,70	79,00	221,00
3,20	5,68	5,70	+0,26	+0,16	0,30	0,90	0,70	0,70	136,00	188,00
3,70	5,73	5,96	+0,29	+0,12	0,20	0,50	0,60	0,80	93,00	149,00
4,20	5,39	6,09	+0,27	+0,20	0,20	0,30	0,60	0,50	99,00	118,00
4,70	5,23	6,35	+0,29	+0,18	0,10	0,20	0,30	0,90	73,00	107,00
5,20	5,39	6,21	+0,29	+0,21	0,10	0,20	0,30	0,60	59,00	126,00
5,70	5,14	6,80	+0,28	+0,21	0,00	0,00	0,10	0,30	59,00	125,00
6,20	5,48	6,70	+0,21	+0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	58,00	124,00
6,70	5,15	6,22	+0,24	+0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	55,00	122,00
7,20	5,51	6,19	+0,20	+0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	53,00	123,00

Como se verifica no início o experimento se caracterizou por significativas alterações nos valores de pH, CE, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e, a partir de 1,70 dm<sup>3</sup> de solução lixiviada, não se observou alterações relevantes. A seguir é apresentada a Figura 6.17, com projeções dos dados da Tabela acima em função do volume.

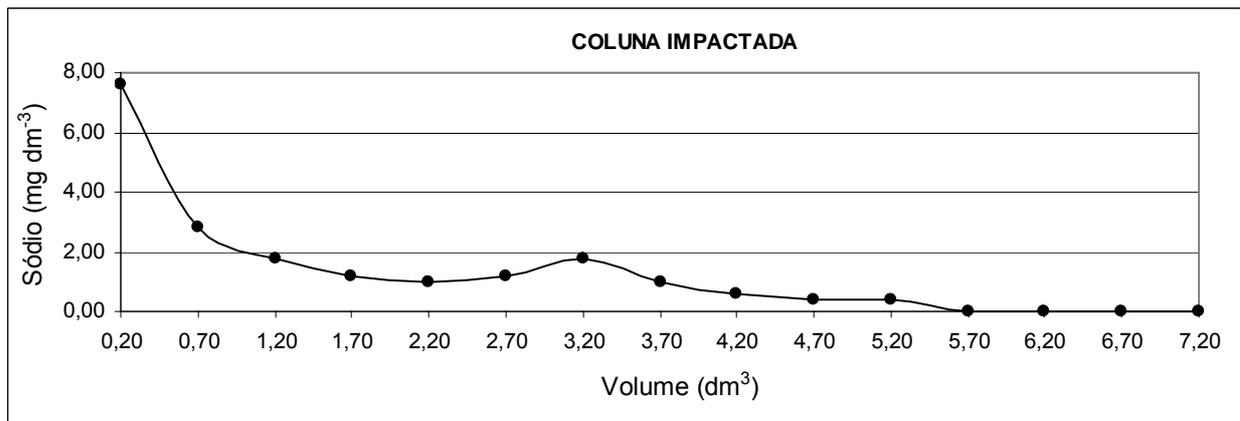
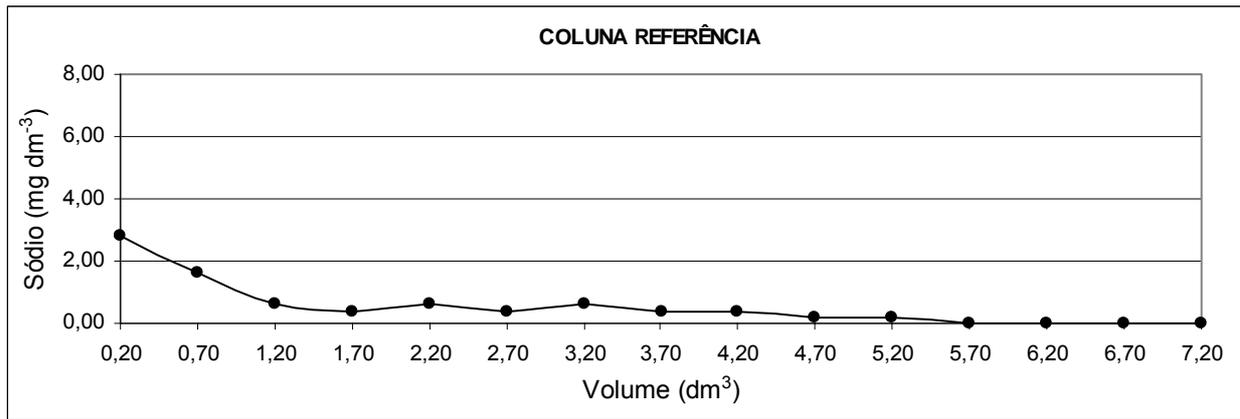
(a)



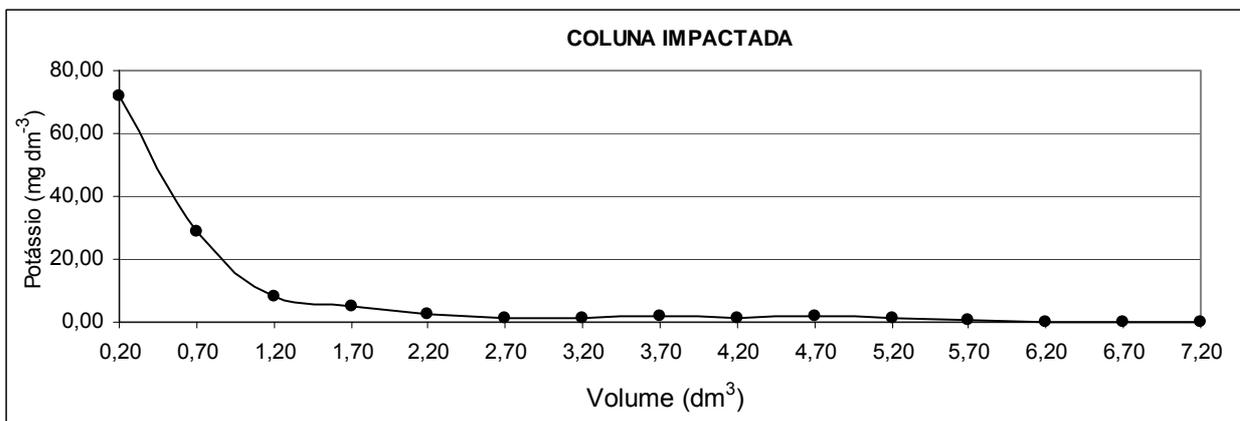
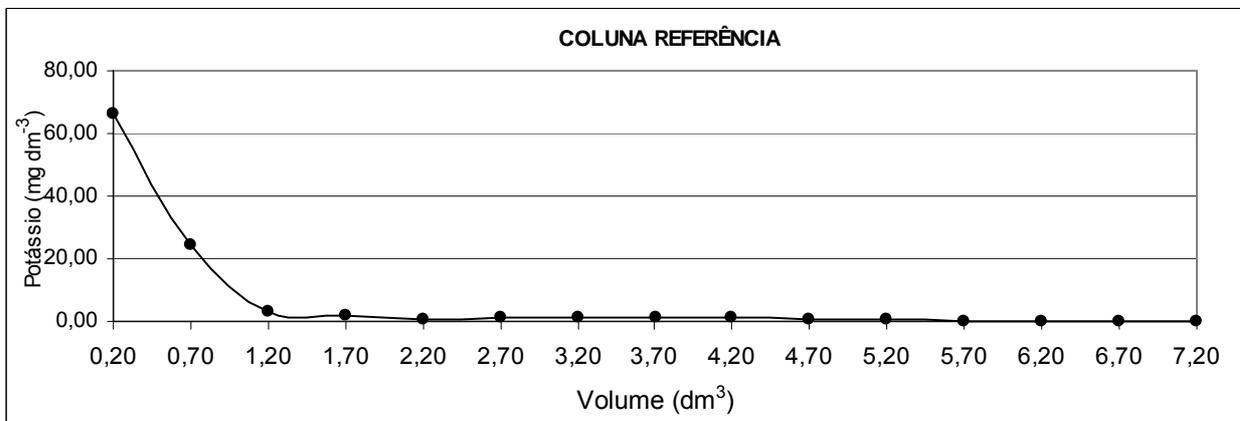
(b)

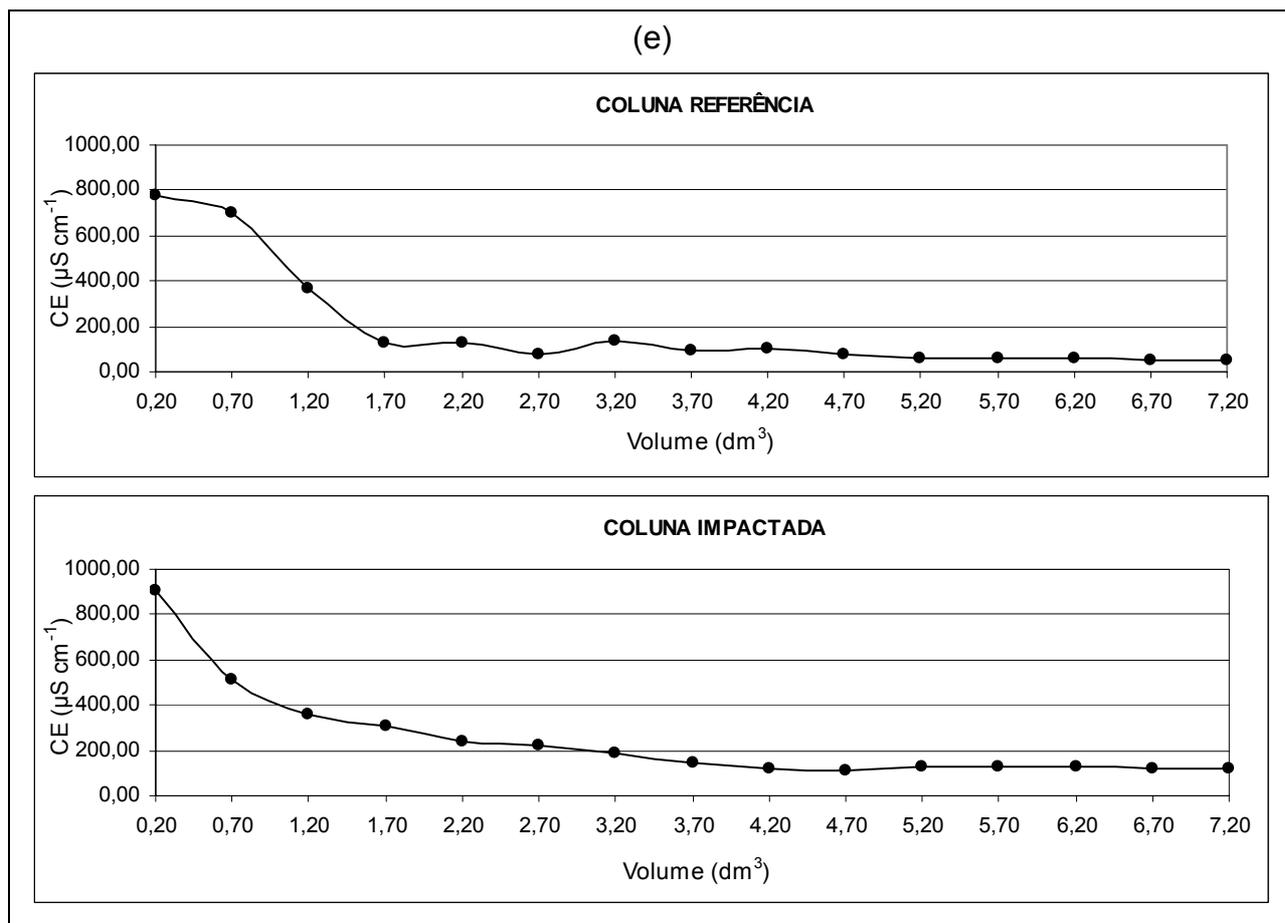


(c)



(d)





**FIGURA 6.17.** Diagramas de pH (a), Eh (b), CE (c), Na<sup>+</sup> (d) e K<sup>+</sup> (e) das colunas Referência e Impactada em função do volume lixiviado.

A percolação de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> nas colunas ocasionou adsorção de íons H<sup>+</sup> pelas partículas do solo e, conseqüentemente, a elevação do pH das soluções percoladas, devido o aumento de OH<sup>-</sup> na fase aquosa. Na coluna impactada, ocorreu ainda, a liberação de OH<sup>-</sup>, proveniente do resíduo galvânico lixiviado pelas soluções ácidas, que contribuiram para o decréscimo da acidez do meio.

Após estabelecimento do equilíbrio entre as fases solução/solo, mesmo com contínua lixiviação ácida, o pH sofreu apenas pequenas variações em ambos experimentos. A média de pH para a coluna utilizada no experimento como referência (C-R) foi 5,4 e na coluna impactada o pH médio foi de 6,10.

Os valores elevados de CE, Na e K, utilizados como indicadores, são conseqüência do deslocamento iônico por H<sup>+</sup>.

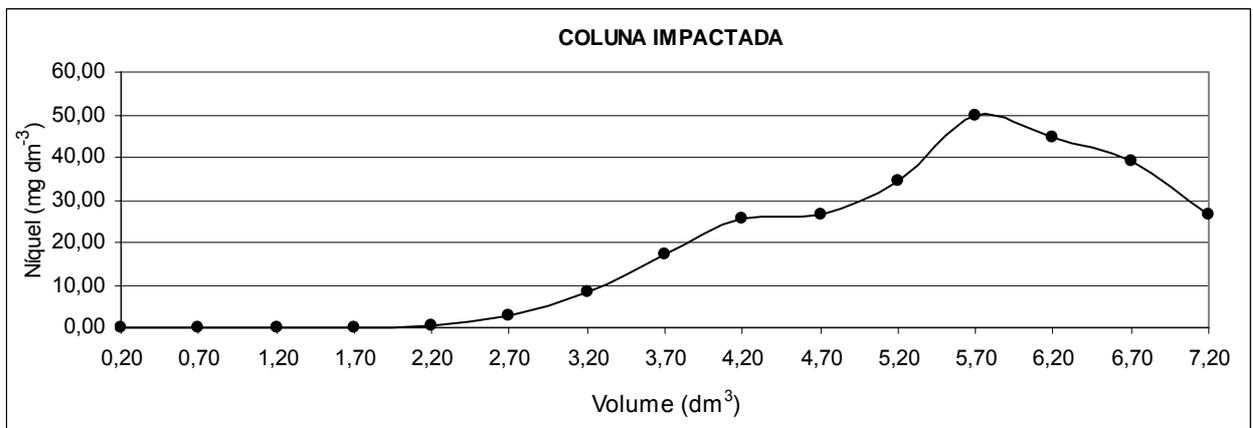
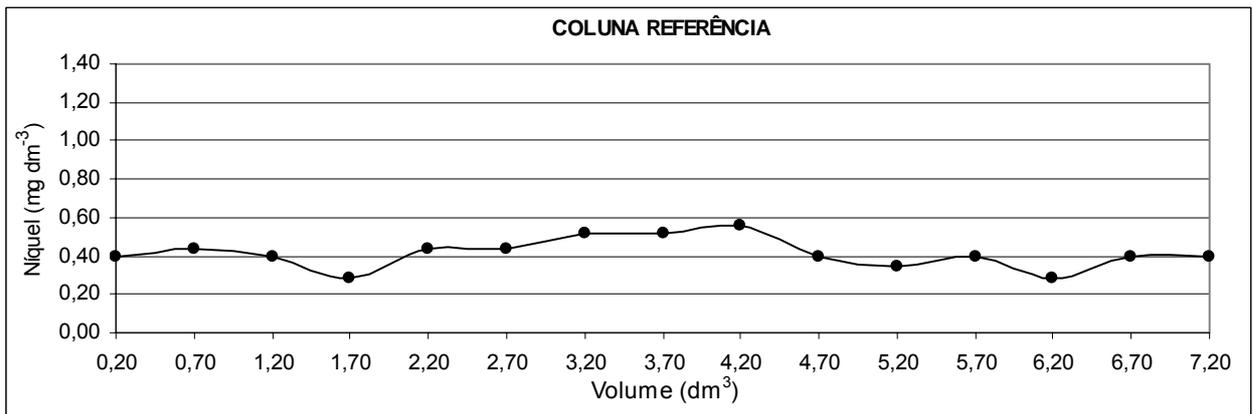
Os valores de Eh permitem afirmar que nas colunas, durante todo o experimento, o ambiente foi oxidante. O potencial de óxido-redução da coluna referência manteve-se em torno de +0,28 V e das soluções da coluna Impactada apresentaram Eh um pouco menor (+0,19 V).

Na Tabela 6.15 encontram-se os resultados ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) de níquel, cobre e cromo das colunas C-R e C-I e a projeção em diagramas  $C=f(V)$  acha-se na Figura 6.18.

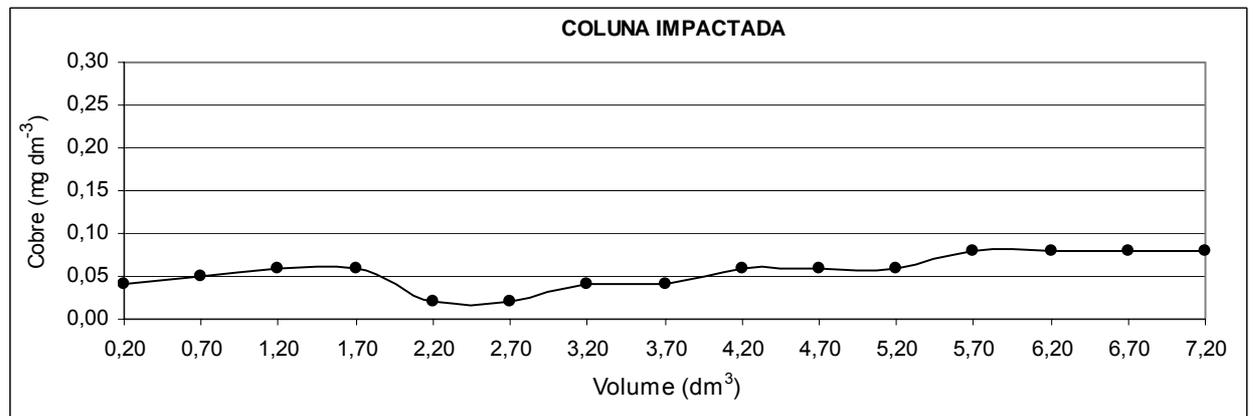
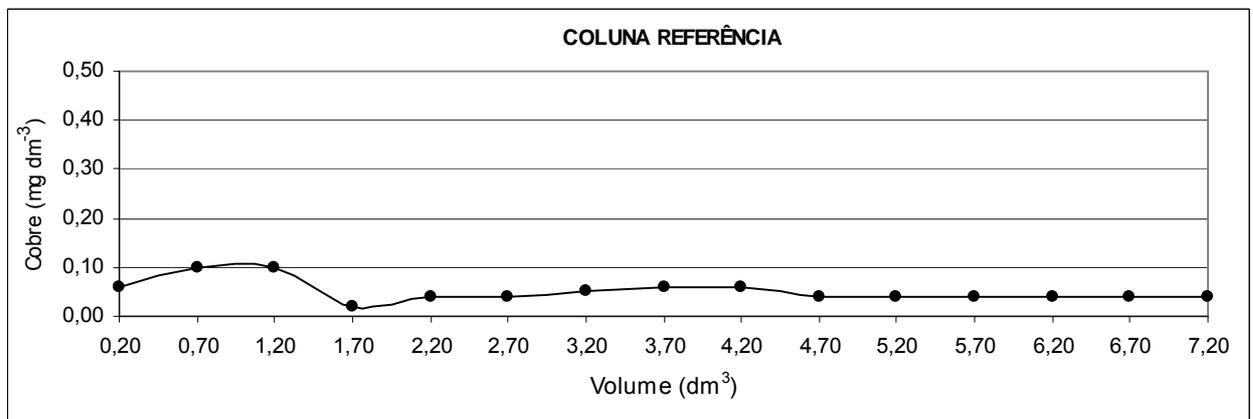
**TABELA 6.15.** Concentração ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) de Ni, Cu e Cr extraídos das colunas C-R e C-I.

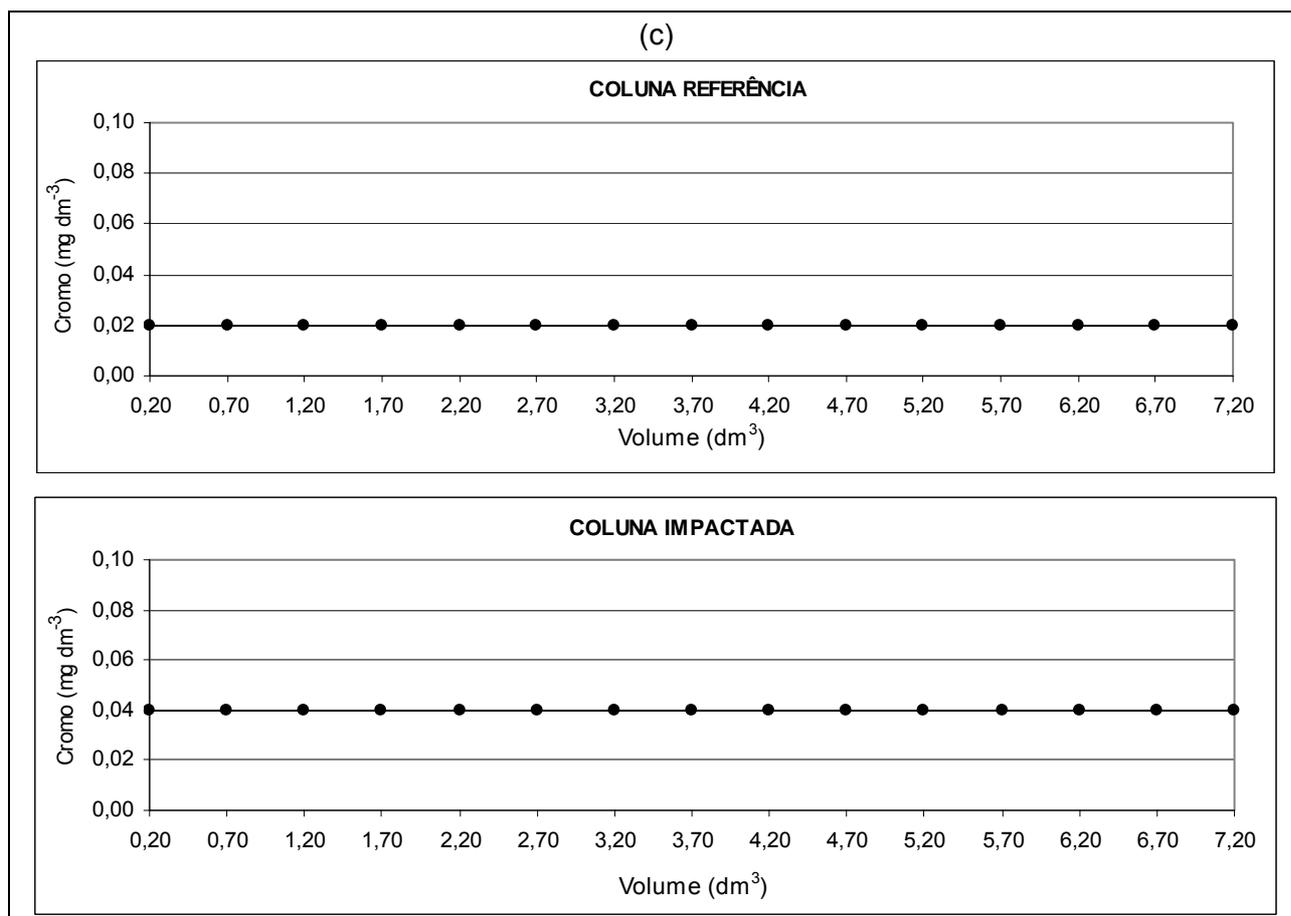
V ( $\text{dm}^3$ )	Ni <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>		Cr (t)	
	C-R	C-I	C-R	C-I	C-R	C-I
0,20	0,40	0,04	0,06	0,04	0,02	0,04
0,70	0,44	0,04	0,10	0,05	0,02	0,04
1,20	0,40	0,04	0,10	0,06	0,02	0,04
1,70	0,28	0,20	0,02	0,06	0,02	0,04
2,20	0,44	0,66	0,04	0,02	0,02	0,04
2,70	0,44	3,02	0,04	0,02	0,02	0,04
3,20	0,52	8,48	0,05	0,04	0,02	0,04
3,70	0,52	17,32	0,06	0,04	0,02	0,04
4,20	0,56	25,60	0,06	0,06	0,02	0,04
4,70	0,40	26,62	0,04	0,06	0,02	0,04
5,20	0,34	34,28	0,04	0,06	0,02	0,04
5,70	0,40	49,72	0,04	0,08	0,02	0,04
6,20	0,28	44,56	0,04	0,08	0,02	0,04
6,70	0,40	39,14	0,04	0,08	0,02	0,04
7,20	0,40	26,36	0,04	0,08	0,02	0,04

(a)



(b)





**FIGURA 6.18.** Projeção dos resultados experimentais ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), obtidos em colunas de percolação C-R e C-I, de níquel (a), cobre (b) e cromo (c) em função do volume.

Dentre os íons estudados, o níquel apresentou maior mobilidade iônica com disponibilidade crescente e fixação gradativa a partir de volume próximo do 6º litro de solução lixiviada. O metal manteve-se em solução na forma aquo-complexa  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

O cobre, influenciado pelo pH, manteve-se estável, na forma pouco solúvel como óxido-hidróxido.

A lixiviação do resíduo galvânico disponibilizou para fase aquosa teores muito baixos e constantes de cromo. A especiação química do metal, cujo comportamento está intimamente ligado às condições de óxido-redução e pH do meio, é indicada pelos valores de pH em função do Eh; nas soluções percoladas da coluna C-I, em ambiente oxidante (+0,19 V) associado a pH em torno de 6,0, o Cr encontra-se precipitado como  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

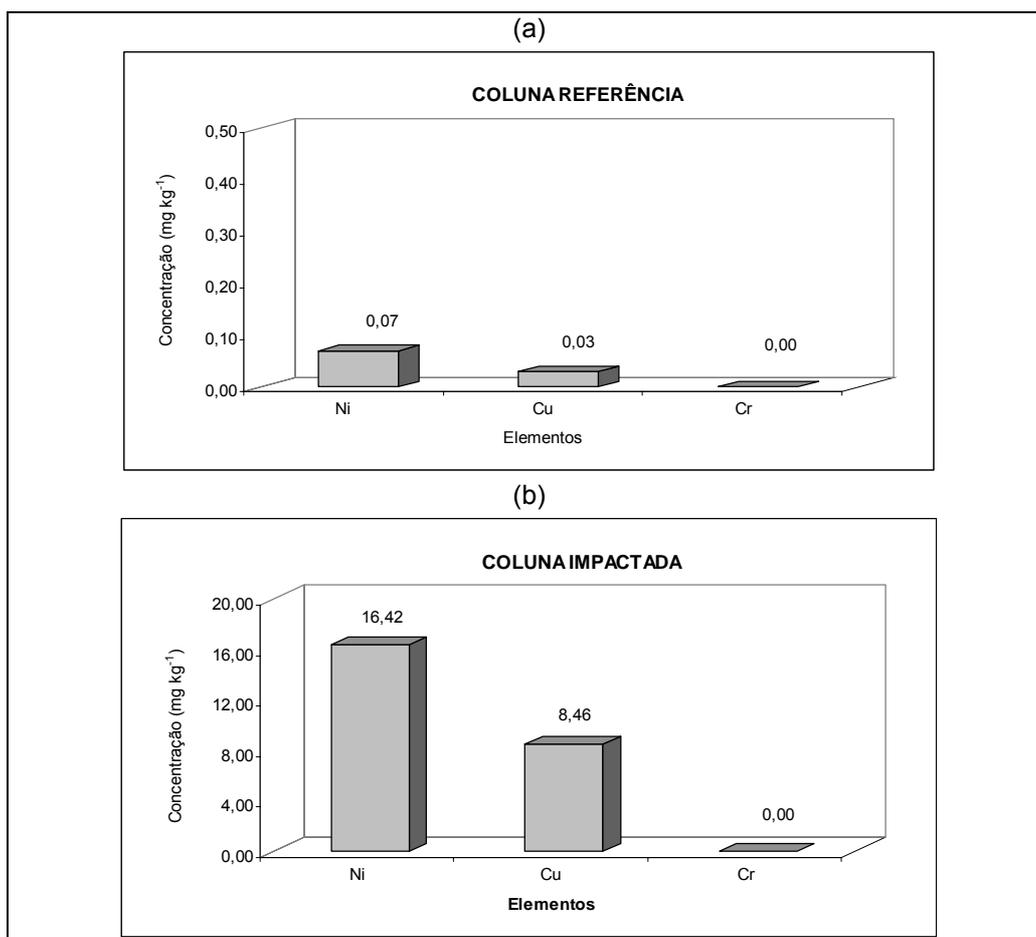
## TRATAMENTO DO SOLO

O solo, após a percolação com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, foi acondicionado em tabuleiro de madeira para secar ao ar livre, em local protegido de pó e vento.

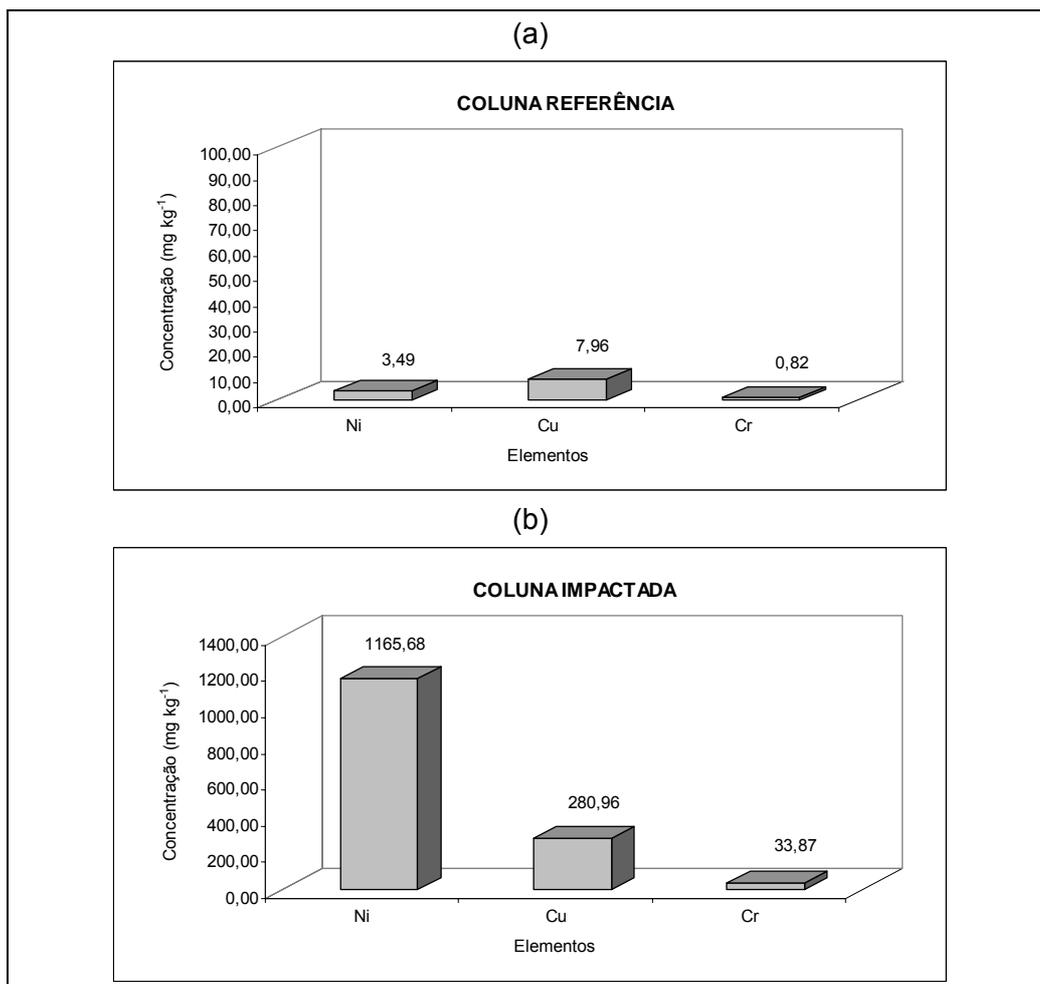
Para averiguar o comportamento dos metais distribuídos na fase intersticial do solo, foram efetuadas extrações com água (Figura 6.19); para extração total dos íons associados aos solos (Figura 6.20) utilizou-se solução de HNO<sub>3</sub> (8M) (MARQUES, 2003), os resultados acham-se na Tabela 6.16.

**TABELA 6.16.** Concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de Ni, Cu e Cr extraídos dos solos das colunas C-R e C-I com água e HNO<sub>3</sub> (8 M).

Coluna	Fase extratora	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cr(t)
C-R	Água	0,07	0,03	0,00
	HNO <sub>3</sub> (8 M)	3,49	7,96	0,82
C-I	Água	16,42	8,46	0,00
	HNO <sub>3</sub> (8 M)	1 165,68	280,96	33,87



**FIGURA 6.19.** Resultados (mg kg<sup>-1</sup>) de Ni, Cu e Cr das extrações com água dos solo das colunas Referência (a) e Impactada (b).

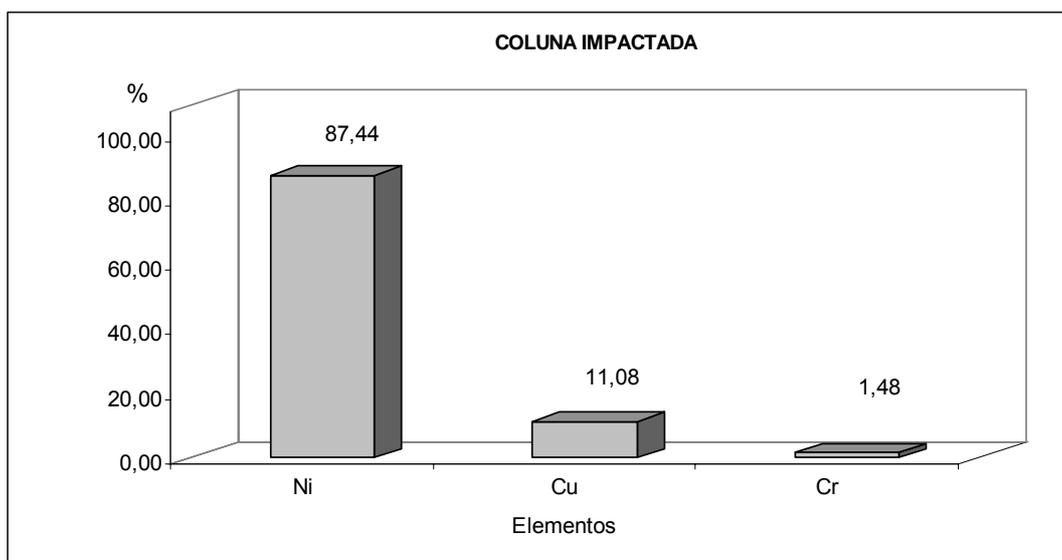


**FIGURA 6.20.** Resultado (mg kg<sup>-1</sup>) de Ni, Cu e Cr das extrações totais dos solos das colunas Referência (a) e Impactada (b).

Na Tabela 6.17 e Figura 6.21 são apresentados em % os teores de Ni, Cu e Cr mobilizados pela percolação do resíduo galvânico pela simulação de águas pluviométricas (H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>).

**TABELA 6.17.** Concentração (%) de íons Ni, Cu e Cr lixiviados da coluna C-I após percolação de água saturada com CO<sub>2</sub>.

Elementos	Lixiviado na coluna C-I (%)
Níquel	87,44
Cobre	11,08
Cromo	1,48



**FIGURA 6.21.** Teor (%) de Ni, Cu e Cr lixiviados do lodo galvânico na coluna C-I.

Os resultados das extrações com água e  $\text{HNO}_3$  comprovam elevada contribuição de íons metálicos do resíduo para o solo (coluna C-I).

O níquel, como demonstram os resultados obtidos nas soluções percoladas foi o elemento de maior mobilidade dentre os íons estudados. Intensamente influenciado pelo pH do meio (6,10), que se manteve abaixo dos valores de precipitação.

O cobre, por sua vez, foi pouco mobilizado do resíduo e quase todo precipitado/adsorvido ao solo.

A concentração de cromo extraída do resíduo corresponde a 1,48%. Ele se encontra quase totalmente associado ao solo precipitado como íon trivalente (óxido-hidróxido) como atestam as condições de pH e Eh (Tabela 6.14).

## 7. DISCUSSÃO

A mobilização de metais pesados a partir de resíduos sólidos para o solo e águas subterrâneas depende, dentre outros fatores, da forma química segundo a qual os metais se encontram no resíduo. O lodo galvânico, gerado pela precipitação de íons metálicos como Cd, Cr, Cu, Ni, Pb etc. através da adição de álcalis, geralmente NaOH ou Ca(OH)<sub>2</sub>, é constituído por elevados teores de metais na forma pouco solúvel como hidróxidos cujos valores de produto de solubilidade (K<sub>s</sub>) são inferiores à 10<sup>-15</sup>.

Condições ambientais como intensidade pluviométrica, umidade do ar, temperatura, topografia da área etc. interferem na natureza dos resíduos alterando-lhes as propriedades químicas e físico-químicas que, em princípio eram estáveis.

A disposição inadequada do lodo galvânico, classificado segundo a NBR 10004, como Resíduo Classe I – Perigoso (ABNT, 2004), aliada às características intrínsecas de cada elemento, pode disponibilizar, em diversas magnitudes, os contaminantes para o meio ambiente.

Uma vez disponibilizado, o comportamento dos íons metálicos é influenciado pelas condições intempéricas e atributos do solo.

O estudo da contaminação por íons Ni, Cu e Cr oriundos do lodo galvânico descartado no solo em área próxima ao Rio Aricanduva, foi realizado através de caracterizações químicas e físico-químicas do solo tomado como referência e daqueles impactados, bem como por trabalhos experimentais.

Os solos amostrados foram tratados com soluções nítricas (8M) para extração total dos íons intersticiais e adsorvidos, os resultados mostraram elevado enriquecimento de metais pesados.

A declividade do terreno bem como, a composição mineralógica, predominantemente caulinítica, associadas aos baixos valores tanto de CTC, como de argila e matéria orgânica facilitaram a mobilização horizontal dos íons nas camadas de até 65 cm de profundidade para as áreas mais planas próximas ao rio.

A retenção de íons metálicos no ponto SP2-A, próximo ao rio, deve-se principalmente aos elevados valores de matéria orgânica e CTC.

No solo de profundidade média do poço SP2, os teores menores de Ni, Cu e Cr em relação aos encontrados no SP2-A indicam baixa mobilidade dos metais com o aprofundamento do perfil.

As condições de pH e Eh não permitiram a oxidação do cromo à sua forma hexavalente e, assim sendo, ocorreu elevada retenção de Cr(III) precipitado como óxi-hidróxido nos espaços intersticiais dos solos.

A concentração de níquel e cobre das águas subterrâneas associadas ao poço SP2, no período seco, excedeu aos valores permitidos pela CETESB.

Uma vez conhecida a natureza pouco solúvel do resíduo galvanoplástico, a disponibilidade dos íons de metais pesados no sistema resíduo/água foi estudada através de lixiviações, com água pura (E1) e H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (E2), em extratores do tipo sohxlet que permitiram simular o processo natural de liberação dos metais para solução.

No sohxlet com lixiviação H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> a mobilidade dos íons foi superior àquela com água pura, devido o decréscimo do pH para valores próximos a 5,4. No experimento E1, o pH elevado, em torno de 8, foi ocasionado pela presença de hidroxilas liberadas do resíduo galvânico.

Como resultado das alterações de pH, em E1 o cobre não foi mobilizado e o cromo, lixiviado em concentração pouco significativa (0,11 mg dm<sup>-3</sup>); nas extrações com H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> os teores obtidos foram pouco relevantes em relação ao níquel.

A reprodução da área impactada por Ni, Cu e Cr oriundos do resíduo galvânico, consistiu na percolação de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> em colunas com solo (C-Referência) e solo/resíduo (C-Impactada).

Até 2,20 L de solução lixiviada, o pH das soluções da coluna C-I manteve-se elevado, em torno de 7, devido a adsorção de H<sup>+</sup>, produto de hidrólise H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>, às partículas do solo. A disputa pelos sítios adsortivos ocasionou intensa dessorção de íons como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> que foi acompanhada por queda contínua dos valores de condutividade elétrica. Nesta fase, a disponibilidade desses sítios, refletiu no comportamento do níquel que, mobilizado do resíduo, ocupou as cargas expostas.

Após o segundo litro de solução percolada, o pH manteve-se em torno de 6; o níquel foi continuamente liberado até o volume de 5,70 L, a partir do qual ocorreu contínuo decréscimo indicando tendência ao equilíbrio.

Uma vez que as soluções de percolação da coluna C-I apresentaram pH abaixo do valor de precipitação do Ni como hidróxido (< 6,7), ocorreu adsorção do metal na porção da coluna contendo solo. Os mesmos resultados foram obtidos em experimentos realizados por Moreira (2003).

O cobre, pouco mobilizado para solução, permaneceu precipitado/adsorvido, devido às propriedades do solo que contribuíram para as reações de fixação iônica.

O cromo, lixiviado do resíduo na forma precipitada, sofreu ainda influência do Eh que não possibilitou sua oxidação a  $\text{Cr}^{6+}$ . Entretanto é importante ressaltar que em solos que contêm óxidos de Fe e Mn, o cromo (III) pode ser oxidado tornando-se móvel como ocorreu nos experimentos de Castilhos *et al.* (1999), ou ainda, ter sua disponibilidade aumentada pela formação de complexos solúveis com matéria orgânica (CETESB, 1998; ALCÂNTARA, 1999).

## 8. CONCLUSÕES

Estudos experimentais com extração nítrica do solo impactado por resíduos de uma Indústria Galvânica detectaram quantidades preocupantes de íons de metais pesados, em especial níquel, cobre e cromo.

As águas subterrâneas, bem como os solos a elas associados, afastados da área impactada (SP1 e SP3) cerca de 30 metros, não sofreram influência do lodo galvânico descartado diretamente no solo; por outro lado, as características texturais, mineralógicas e físico-químicas dos solos impactados (S2 e S3), e declividade do terreno, favoreceram a mobilização iônica com fixação nas camadas de solo próximas do Rio Aricanduva, em SP2, menor nível, por exemplo, o teor de cobre chegou ser 20 vezes maior que em S2.

Nos pontos de coleta na área impactada, maior nível, a concentração de cromo sempre se apresentou mais elevada que a de cobre e níquel ( $Cr \gg Cu \gg Ni$ ) devido suas características químicas de formar compostos pouco solúveis sob a forma de óxi-hidróxido de cromo (III). Mesmo assim, com as características do solo, essencialmente composto por caulinita, com baixo grau adsorvivo, o cromo foi arrastado pelas águas pluviométricas para a margem do Rio, como material particulado.

O solo coletado durante a perfuração do poço SP2, na margem do rio, contém, no topo, maior conteúdo dos três elementos; Cu e Cr na forma óxi-hidróxida e Ni, adsorvido na forma iônica.

As análises químicas da água subterrânea associada ao poço SP2 permitem que se definam os mecanismos de transporte dos íons metálicos. Os valores de pH e Eh, através de diagramas de estabilidade, definem a especiação química dos três cátions estudados, que fixam as condições para que apenas o Ni se mantenha em solução. As águas pluviométricas fazem com que haja maior mobilidade iônica conforme foi verificado em experimentos com colunas de percolação e extrator do tipo sohlet simulando lixiviações com  $H_2O/CO_2$ . Confirmou-se, desta forma, que em pH ligeiramente ácido, característica das águas de chuva, o níquel foi o íon mais móvel.

O comportamento do cobre situa-se entre o do Ni e Cr. Como óxi-hidróxido ele se fixa podendo ser arrastado pela ação das águas de chuva como material

particulado. Também, como o níquel, ocorre adsorvido podendo ser liberado em função dos atributos do solo e das águas pluviométricas.

O mecanismo de mobilidade do Cr é sensivelmente afetado pela presença de agentes oxidantes como ferro (III) e manganês em seus estados de valência mais elevados (MnOOH, MnO<sub>2</sub> etc.), bem como matéria orgânica na forma de ácidos húmicos, agentes complexantes muito estáveis que facilitam sua disponibilidade como Cr (VI).

O comportamento desses agentes poluentes deixa claro a necessidade de disposição adequada dos resíduos galvanoplásticos que, mesmo na forma pouco solúvel, liberam para o meio ambiente íons de metais pesados em concentrações que excedem os limites normativos, e/ou desenvolvimento das novas tecnologias de reaproveitamento de materiais recuperados do resíduo galvânico.

Os trabalhos de campo e laboratoriais permitiram que se avaliasse a contribuição de poluentes ao meio ambiente gerados por resíduos de atividades galvânicas quando não adequadamente disponibilizados.

Estudos realizados paralelamente ao desenvolvimento deste trabalho apresentaram resultados promissores relacionados à redução e recuperação de lodos galvânicos que poderão, em concordância com as normas ambientais, ser empregados na indústria de tintas, cerâmicas etc. Uma possibilidade seria, por exemplo, o aproveitamento da perda de calor dos fornos de fundição para eliminação de água para diminuir volumes e custos de transporte.

Estudos prévios, apenas com variação de pH, provaram ser possível tratamentos químicos dos resíduos para recuperação dos íons das soluções utilizadas no processo galvânico.

São trabalhos de pesquisas que deverão ter continuidade, cujos resultados certamente poderão ser utilizados por indústrias de galvanoplastia em geral.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABETRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS (2004). (Disponível em: <[http:// www.abetre.org.br](http://www.abetre.org.br)> - acesso em 05/07/2005).
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2988). NBR 1183. Armazenamento de Resíduos Perigosos.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação. NBR 10 004. São Paulo. 71p.
- ABTS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE (1995). Curso de Galvanoplastia. 9ª Edição.
- ALCÂNTARA, M.A.K de (1999). Eluviação de Crômio (III) de Resíduo de Curtume em Colunas de Dois Latossolos com Diferentes Texturas. Campinas, SP. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. 187p.
- ALLEONI, L.R.F. (2000). Química de Latossolos Ácricos. Piracicaba: USP/ESALQ. (Texto de Livre Docência). 121p.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.C.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. (2005). Atributos do Solo Relacionados a Adsorção de Cádmio e Cobre em solos Tropicais. In: Science Agronomy, Maringá, vol.27, n.4 Oct/Dec.
- ALLOWAY, B.J. (1995). Heavy Metals in Soils. London: Blackie Academic & Professional.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1995). American Water Works association. Water Environmental Federation. 19 ed.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (2000). Toxicological Profile for Chromium. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services.
- BARCELOUX, D.G. (1999). Copper. Clin. Toxicol. vol.37, n. 2, p. 217 – 230.
- BERTORELLE, E. (1977). Trattato di Galvanotecnica. Ulrico Hoepli Editore Sp.A., Milão, Vol. 2.
- BROKINS, D.G. (1988). Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Berlin: Springer, 176p.
- BURGESS, W.A. (1995). Recognition of Health Hazards in Industry: A Review of Materials and Processes. Ed. 2, New York, John Wiley & Sons.

- CAMARGO, O. A.; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. (1989). Adsorção de Níquel em Latossolos Paulistas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol.13, p.125 – 129.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. (2001). Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da.; RAIJ, B.V.; ABREU, C.A. de. (Ed.). Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, cap.5, p. 89 – 124.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1993). Tratamento e Disposição de Resíduos Perigosos de Origem Industrial – Relatório Final. São Paulo. 43 p.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (1998). Diretoria de Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia – setor de Treinamento. Tratamento de águas Residuárias de Indústria de Galvanoplastia. 79p.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (1999). Inventário de Resíduos sólidos na Região Metropolitana de São Paulo – SP. (Disponível em <[http:// www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/português\\_solo.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/português_solo.asp)>) (acesso em 20/10/2006).
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2005). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2005. (Série Relatórios Ambientais). (Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/valores.asp>>) ( acesso em 24/04/2005).
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2006a). Relação de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo. (Disponível em < [http:// cetesb.sp.gov.br/Solo/áreas contaminadas/g3. gif](http://cetesb.sp.gov.br/Solo/áreas%20contaminadas/g3.gif)>) (acesso em 27/12/2006).
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. (2006b). Índice de Qualidade da Água para Fins de Abastecimento público. (Disponível em < <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/ugrhis/u06.asp>>) (acesso em 23/10/2006).

- DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1998). Plano Diretor de Macrodrenagem da Bacia do Alto Tietê - Análise Geológica e Caracterização dos Solos da Bacia do alto Tiete para Avaliação do Coeficiente Superficial – Relatório PDAT1-GL-RT-037-Ver 0.
- DECRETO ESTADUAL 8 468 (1976). (Disponível em < [http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/estadual/decretos/1976\\_Dec\\_Est\\_8468.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf)).
- EMPLASA (1980). Carta Geológica da Região Metropolitana de São Paulo. (Escala 1:100 000).
- FILLEP, G. (1999). Soil Chemistry: Processes and constituents. Budapeste: Akadémiai Kiadó. 330p.
- FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. (2003). Simultaneous Competitive Adsorption of Heavy Metals by the Mineral Matrix of Tropical Soils. Applied Geochemistry, v. 18, p. 795 - 804.
- GALVANOTÉCNICA PRÁTICA (1973). Editora da Universidade de São Paulo. Polígono.
- GILKES, E.J.; MCKENZIE, P.C. (1988). Geochemistry and Mineralogy of Manganese in soils. In: GRAHAM, R.D.; HANNAM, R.J.; UREN, N.C. (Ed.). Manganese in Soils and Plants. Dordrecht: Kluwer academic, p. 23 – 35.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; da SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S.; NETTO, A.R. (2001). Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils.
- HYPOLITO, R. (2006). Determinação de pH de Solos. In: HYPOLITO, R. Geoquímica da Interação Solo/Rocha/Água (GGE-800). Curso de Pós-Graduação-Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS – Igc/USP. Texto Didático, 87p.
- IPT-USP-FAPESP. (1997). Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo.
- JI, G.L.; LI, H.Y. (1997). Electrostatic Adsorption of Cations. In: YU, T.R. Chemistry of Variable Charge Soils. New York: Oxford University Press, p. 65 – 79.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1984). Soil Constituents. In: Trace Elements in Soils and Plants. Florida: CRC Press.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.A. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. 2nd. Ed. Boca Raton, CRC Press.

- KABATA, A.; PENDIAS, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Boca Raton London New York Washington, D.C. Third Edition.
- LEAL, T.F.M.; FONTENELE, A.P.G.; PEDROTTI, J.J.; FORNARO, A. (2004). Composição Iônica Majoritária de águas de Chuva no Centro da Cidade de São Paulo. In: Química Nova. vol. 27, n.6.
- MACLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. (1992). Behavior of Metals in Soils. USEPA – United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018 GroundWater Issue, October, 25p.
- MARQUES, J.F. (2003). Comportamento de Íons Pb, Zn e Cu em Área Impactada por Escória, Produto da Reciclagem de Baterias Chumbo-Ácido. São Paulo. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 120 p.
- MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L. (1990). Princípios de Química, 6ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 491- 528.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. (1994). Comportamento de Cobre, Cádmio, Crômio, Níquel e Zinco Adicionados a Solos de Clima Tropical em Diferentes Valores de pH. Tese (Livre Docente), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- McBRIDE, M.B. (1994). Environmental Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 415 p.
- MELLIS, E.V.; CASAGRANDE, J.C. (2001). Adsorção de Níquel em Solos Ácricos do Estado de São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Ciências do solo, vol. 28., Londrina. Anais. Londrina: UEL; SBCS, p 135.
- MELLO, W.Z. (2001). Precipitation Chemistry in the Coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Pollution, vol.114.
- MERIAN, E. (1991). Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Weinheim: VCH, 1438 p.
- MILANO, L.B.M.; LUCA, S.J.; ROSAURO, N.M.L.; CASTRO, C.M.B. (1989). In: Revista Brasileira de Engenharia, caderno de Recursos Hídricos vol.7, n. 39.
- MIRLEAN, N.; VANZ, A.; BAISCH, P. (2000). Níveis e Origem da Acidificação das Chuvas na Região do Rio Grande, RS. In: Química Nova. São Paulo. Vol. 23, n. 5.

- MOREIRA, C.S. (2003). Adsorção Competitiva de Cádmio, Cobre, Níquel e Zinco em Solos. Tese (Doutorado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo.
- POHLAND, F.G. (1992). Managing Co-Disposal Effects on Leachate and Gas Quality. CHRISTENSEN, T.H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (Eds.) Landfilling of Waste: Leachate. London, Chapman & Hall, p. 139 – 165.
- RAIJ, B.V.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ANDRADE, J.C. (2001). Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. Campinas. Instituto Agronômico. 284 p.
- ROSS, S.M. (1994). Retention, Transformation and Mobility of Toxic Metals in Soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) Toxic Metals in Soil-Systems, New York: Wiley, p.63 – 152.
- SARKAR, B. (1994). Nickel METABOLISM. In: SUNDERMAN, Jr. F.W. ed. Nickel in the Human Environment, Lyon: IARC. Oxford University Press, p. 367-384.
- SCHNITZER, M. (1969). Reactions Between Fulvic Acid, a Soil Humic Compound and Inorganic Soil Constituents. Soil Sci. Soc. Am. Proc. n. 33, p. 75 – 81.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. (1989). Iron Oxides. P. 379 – 438. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (Ed.) Minerals in Soil Environments ASA and SSSA, Madison, WI.
- SIGRH - SISTEMA DE INFORMAÇÃO DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS (2005). (Disponível em <[http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/macro drenagem/aricanduva/Arquivos\\_Ari/C](http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/macro drenagem/aricanduva/Arquivos_Ari/C)>) (Acesso em 27/06/2005).
- SIGRH – SISTEMA DE INFORMAÇÃO DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS (2006). (Disponível em: <<http://www.sigrh.sp.gov.br>> – acesso em 19/01/2006).
- SPOSITO, G. (1989). The Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 277p.
- STEVENSON, F.L.; ARDAKANI, C. (1972). Organic Matter Reactions Involving Micronutrients in Soils. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDASAY, W.L. (Ed.). Micronutrients in Agriculture. Madison: Wis. p. 79 – 114.
- SUNDERMAN, JR. F.W.; DINGLE, B.; HOPPER, S.M.; SWIFT, T. (1988). Acute Nickel Toxicity in Electroplating Workers who Accidentally Ingested a Solution of Nickel Chloride. Am.J. Ind. Med., New York, vol.14, p. 257 - 266.

- TAN, K.H. (1993). Principles of Soil Chemistry. 2ª Edição. 362 p.
- TRESMONDI, A.C.L.; TOMAZ, E; KRUSCHE, V. (2005). Avaliação de pH e Composição Iônica das Águas em Paulínia – SP. In: Engenharia Ambiental. Vol. 2, n. 1.
- UREN, N.C. (1992). Forms, Reactions and Availability of Nickel in Soils. In: SPARKS, D.L. (Ed.) advances in Agronomy, v.48. Academic press, Inc. p. 141 – 203.
- WARNER, J.S. (1984). Occupational Exposure to Airbone Nickel in Producing and Using Primary Nickel Products In: SUNDERMAN, Jr. F.W. ed. Nickel in the Human Environment, Lyon: IARC.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. (1998). Copper. Geneva: WHO. (Environmental Health Criteria 200).

