



## TRANSPORTE DE CÁDMIO EM COLUNAS DE SOLO QUE RECEBERAM CHORUME

Marco Aurélio Kondracki de Alcântara (\*), Lais Pina Souza, Hélcio José Izário Filho

\* Escola de Engenharia de Lorena – USP e-mail: marko@usp.br

### RESUMO

Os lixões são locais de disposição de lixo que podem acarretar graves problemas ambientais, envolvendo a contaminação do solo, da água e do ar. Um lixão, mesmo encerrando as suas atividades (o que está previsto na Política Nacional de Resíduos Sólidos no Brasil), pode continuar gerando chorume e gases contaminantes por 15 anos ou mais. Dentre os vários materiais que podem estar presentes no chorume gerado encontram-se as pilhas e baterias, descartadas de forma irregular. Pilhas e baterias podem contribuir com teores consideráveis de metais pesados, entre eles o cádmio, altamente tóxico e que pode ser introduzido e magnificado nos ecossistemas. Sendo assim, estudos envolvendo lixiviação em colunas de solo e modelos de transporte de solutos são ferramentas importantes para o monitoramento ambiental. Neste trabalho, é estudado o transporte de cádmio decorrente da aplicação de chorume em colunas de solos. Mais especificamente, é avaliada a adequação do modelo utilizado no aplicativo computacional STANMOD em descrever essa movimentação. Os experimentos foram conduzidos em colunas de lixiviação em fluxo saturado, de acordo com a teoria do deslocamento miscível. Foram utilizados amostras superficiais e subsuperficiais de um Latossolo Amarelo e de um Argissolo Amarelo. Utilizou-se como pulso de cádmio um chorume coletado de um aterro sanitário localizado no município de Cachoeira Paulista, SP, Brasil. O chorume foi enriquecido com cloreto de cádmio de modo a atingir 400 mg L<sup>-1</sup> do metal. As curvas de transposição para o metal ( $C/C_0$  versus  $V/V_0$ ) obtidas experimentalmente e simuladas pelo modelo foram comparadas. O STANMOD conseguiu descrever a movimentação do cádmio nas colunas de solo, em que pese cautela na generalização dos resultados aqui obtidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** movimentação de solutos, colunas de solo, deslocamento miscível, chorume, cádmio.

### ABSTRACT

Garbage dumps are places of disposal of garbage that can cause serious environmental problems, involving the contamination of the soil, water and air. A garbage dump, even when it ends its activities (as provided for in the National Solid Waste Policy in Brazil), can continue to generate leachate and contaminating gases for 15 years or more. Among the various materials that may be present in the leachate generated are batteries, discarded irregularly. Batteries can contribute with considerable levels of heavy metals, including cadmium, which is highly toxic and can be introduced and magnified in ecosystems. Therefore, studies involving leaching in soil columns and solute transport models are important tools for environmental monitoring. In this work, cadmium transport from leachate application on soil columns is studied. More specifically, the adequacy of the model used in STANMOD software to describe this movement is evaluated. The experiments were conducted in leaching columns in saturated flow, according to the miscible displacement theory. Surface and subsurface samples of a Latossolo Amarelo and a Argissol Amarelo were used. Leachate collected from a landfill located in Cachoeira Paulista, SP, Brazil, was used as a cadmium pulse. The leachate was enriched with cadmium chloride in order to reach 400 mg L<sup>-1</sup> of the metal. The breakthrough curves for metal ( $C/C_0$  versus  $V/V_0$ ) obtained experimentally and simulated by the model were compared. STANMOD was able to describe the movement of cadmium in soil columns, despite caution in generalizing the results here obtained.

**KEY WORDS:** solute movement, soil columns, miscible displacement, leachate, cadmium.

### INTRODUÇÃO

Os lixões são locais de disposição de lixo que podem acarretar graves problemas ambientais, envolvendo a contaminação do solo, da água e do ar. Entretanto, encerrar as atividades de lixões ou de aterros controlados (o que já está previsto na Política Nacional dos Resíduos Sólidos) não é garantia de término dos problemas. Um lixão pode continuar gerando chorume e gases contaminantes por 15 anos ou mais, se as condições do meio forem favoráveis à atividade biológica. Fiscalização deficiente e não adoção de técnicas corretas podem agravar esse quadro. O líquido gerado, denominado de chorume ou de lixiviado de aterro sanitário, é incluído na lista de classificação da EPA como um material perigoso (EPA, 2015). Dentre os vários materiais que podem estar presentes no lixo (e no chorume gerado) encontram-se as pilhas e baterias, descartadas de forma irregular. Pilhas e baterias podem contribuir com teores consideráveis de metais pesados, entre eles o cádmio, que é altamente tóxico e pode ser introduzido e magnificado nos ecossistemas (incluindo os seres humanos) por diferentes rotas. Sendo assim, estudos envolvendo lixiviação em colunas de solo e modelos de transporte de solutos são ferramentas importantes para o monitoramento ambiental. Há vários aplicativos computacionais que vem sendo utilizados, como por exemplo o STANMOD (van GENUCHTEN et al. 2012).

## OBJETIVO

O trabalho tem por objetivo estudar o transporte de cádmio decorrente da aplicação de chorume em colunas de solos. Mais especificamente, avaliar a adequação do modelo STANMOD em descrever essa movimentação.

## METODOLOGIA

O chorume foi coletado de um aterro sanitário localizado no município de Chachoeira Paulista, São Paulo, Brasil (22°39'4''S 45°3'18''W). Entre as características desse chorume, pode-se destacar (números entre parênteses indicam os teores permitidos de acordo com o Artigo 18 da CETESB e Artigo 34 do CONAMA 357/05 (CONAMA, 2006)): pH:  $8,05 \pm 0,21$  (5,00 a 9,00); N-NH<sub>3</sub>:  $398,02 \pm 121,45$  mg L<sup>-1</sup> (20,0); N-org.:  $28,80 \pm 21,64$  mg L<sup>-1</sup>; Cd:  $6,26 \pm 3,66$  µg L<sup>-1</sup> (0,2); Pb:  $9,51 \pm 2,89$  µg L<sup>-1</sup> (0,5); Cr:  $85,73 \pm 10,93$  µg L<sup>-1</sup> (0,5); Fe  $6,84 \pm 2,38$  mg L<sup>-1</sup>.

Foram utilizadas amostras de solos coletados no município de Lorena, SP, Brasil. Esses solos são classificados de acordo com a EMBRAPA (2018) como: a) Latossolo Amarelo Distrófico húmico textura argilosa relevo suave ondulado (UTM: 7.490.171m N, 488.50 m E) e b) Argilossolo Amarelo Distrófico, moderado textura média/argilosa relevo suave ondulado (UTM: 7.490.885m N, 489.405m E). Foram utilizadas amostras superficiais (0 – 10 cm de profundidade) e superficiais (40 – 60 cm), aqui denominadas de LA-A, LA-B, PA-A e PA-B. Os solos foram secos ao ar e, tamisados em peneira de inox com abertura de 2 mm. Os atributos foram determinados de acordo com Camargo et al. (2009) (Tabela 1). As concentrações de Cd nos solos foram muito inferiores aos Valores de Referência de Qualidade estabelecidos pela legislação vigente no Brasil, abaixo de 0,5 mg kg<sup>-1</sup> (CONAMA, 2011).

Tabela 1. Atributos químicos e físicos dos solos utilizados.

	LA-A	LA-B	PA-A	PA-B
MOS (g dm <sup>-3</sup> )	45	26	11	11
pH	4,1	4,1	4,0	4,0
Al (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	14	15	26	32
Fe (mg dm <sup>-3</sup> )	195	171	10	20
Cd (mg dm <sup>-3</sup> )	0,01	0	0	0
Pb (mg dm <sup>-3</sup> )	2,51	1,13	0,9	0,84
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	200,0	325,0	300,0	425,0

LA-A: Latossolo Amarelo horizonte A; LA-B: Latossolo Amarelo horizonte B; PA-A: Argilossolo Amarelo horizonte A; PA-B: Argilossolo Amarelo horizonte B.

Para determinação de Cd digeriu-se 5 mL das amostras com 2 mL de água régia (HCl + HNO<sub>3</sub> na proporção 3:1) durante 1 h a 180 °C em sistema fechado com refluxo. A quantificação dos teores de metais foi feita em um Espectrômetro de Absorção Atômica.

A lixiviação em colunas de solo foi realizada tendo em vista a teoria do deslocamento miscível, descrita detalhadamente em Reichardt & Timm (2012). As colunas possuíam 5,6 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura. Os solos no interior das colunas foram inicialmente saturados a partir da base com uma solução de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 mmol L<sup>-1</sup> (denominada neste trabalho de solução deslocadora). Após a saturação, aplicou-se a solução deslocadora na superfície do solo, até obtenção de um fluxo  $q$  constante (com auxílio de uma bomba peristáltica). Imediatamente após a obtenção de um fluxo constante, aplicou-se 100 mL de pulso. Esse pulso era constituído por 100 mL de chorume enriquecido com Cd para obter uma concentração inicial  $C_0 = 400$  mg L<sup>-1</sup>. Para tal, foram utilizados padrões rastreáveis NIST contendo CdCl<sub>2</sub> (Titrisol Merck™). O início da aplicação do pulso coincidiu com a contagem de tempo de condução ( $t_0 = 0$  min) e da quantificação do volume aplicado ( $V = 0$  mL). Terminada a aplicação do pulso, retornou-se a aplicação da solução deslocadora, até o final do experimento.

Foram então construídas curvas de transposição (Breakthrough Curves, BTC). Nesses gráficos, considera-se a concentração relativa  $C/C_0$  em função do volume de poros  $p = V/V_0$ , em que  $C$  é a concentração do elemento obtida no líquido coletado,  $C_0$  é a concentração do metal aplicada ( $C_0 = 400$  mg L<sup>-1</sup>) e  $V_0$  o volume ocupado pelos poros na coluna).



Utilizou-se a versão 2.08, elaborado pela PC PROGRESS, disponível na internet gratuitamente. O aplicativo é operacional em ambiente Windows e Linux (desde que seja utilizado uma camada de compatibilidade, como o Wine). O STANMOD utiliza soluções analíticas para a equação convectiva-dispersiva/advecção-dispersão de transporte de solutos (CDE ou ADE), que descreve o o transporte unidimensional por um meio homogêneo saturado em regime permanente (Equação 1):

$$FR \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação (1)}$$

em que:  $C$ : concentração de soluto;  $x$ : distância;  $t$ : tempo;  $D$ : coeficiente de dispersão;  $v$ : velocidade da água nos poros (fluxo de Darcy dividido pela quantidade de água);  $FR$ : fator de retardamento.

A adequação do modelo em descrever a movimentação foi avaliada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) entre os dados obtidos experimentalmente na curva de lixiviação e os simulados pelo modelo utilizando o STANMOD.

## RESULTADOS

Os principais parâmetros de condução das colunas de lixiviação encontram-se na **Tabela 2**. As curvas de transposição para o Cd encontram-se na **Figura 1**. Os  $R^2$  entre as concentrações obtidas experimentalmente e aquelas simuladas pelo modelo apresentaram valores entre 0,971 e 0,990. Garcia et al (2008), simulando a movimentação de nitrogênio em colunas de solo que receberam efluentes de uma indústria de explosivos, também observaram bom ajuste entre os dados experimentais e os simulados pelo modelo para o horizonte B de um Latossolo Amarelo semelhante ao aqui utilizado ( $R^2 = 0,910$ ). Porém, aqueles autores advertem que, em um dos tratamentos conduzidos (que envolveu adição simultânea de ácidos e de fosfatos ao solo), o  $R^2$  foi igual a 0,034. Souza (2019), avaliou o desempenho do STANMOD em descrever o transporte de chumbo em chorume aplicado em colunas de solo. Para a maioria das colunas, o modelo conseguiu descrever a movimentação. Porém, em duas colunas de solos receberam adição de carbonatos, o modelo não conseguiu explicar adequadamente a movimentação ( $R^2 = 0,677$  e  $0,645$ ). Tais resultados sugerem cautela na generalização dos resultados obtidos no atual trabalho.

**Tabela 2. Principais parâmetros de condução das colunas de lixiviação.**

	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$x$ (m)	$\theta$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$v$ (cm h <sup>-1</sup> )	$V_0$ Adim.	$t_p$ (h)	$t_{tot}$ (h)	$V_{tot}$ (L)	$\Delta t$ (h)	N tubos Adim.
LA-A-CD	400	0,30	0,538	22,63	0,4	0,33	16,8	5,04	0,23	72
LA-B-CD	400	0,30	0,501	24,34	0,37	0,33	19,13	5,75	0,23	82
PA-A-CD	400	0,30	0,495	24,6	0,37	0,33	21,93	6,58	0,23	94
PA-B-CD	400	0,30	0,505	24,21	0,37	0,33	23,57	7,09	0,23	101

$C_0$ : concentração inicial de cádmio;  $x$ , comprimento da coluna;  $\theta$ : umidade volumétrica, considerado igual a porosidade do solo;  $v$ , fluxo de água nos poros, obtido dividindo-se o fluxo de Darcy ( $q$ ) pela porosidade do solo;  $V_0$ : volume total dos poros do solo;  $t_p$ , tempo de aplicação do pulso;  $t_{tot}$ : tempo total de coleta do lixiviado;  $\Delta t$ , tempo de coleta em cada tubo; Número de tubos coletados.

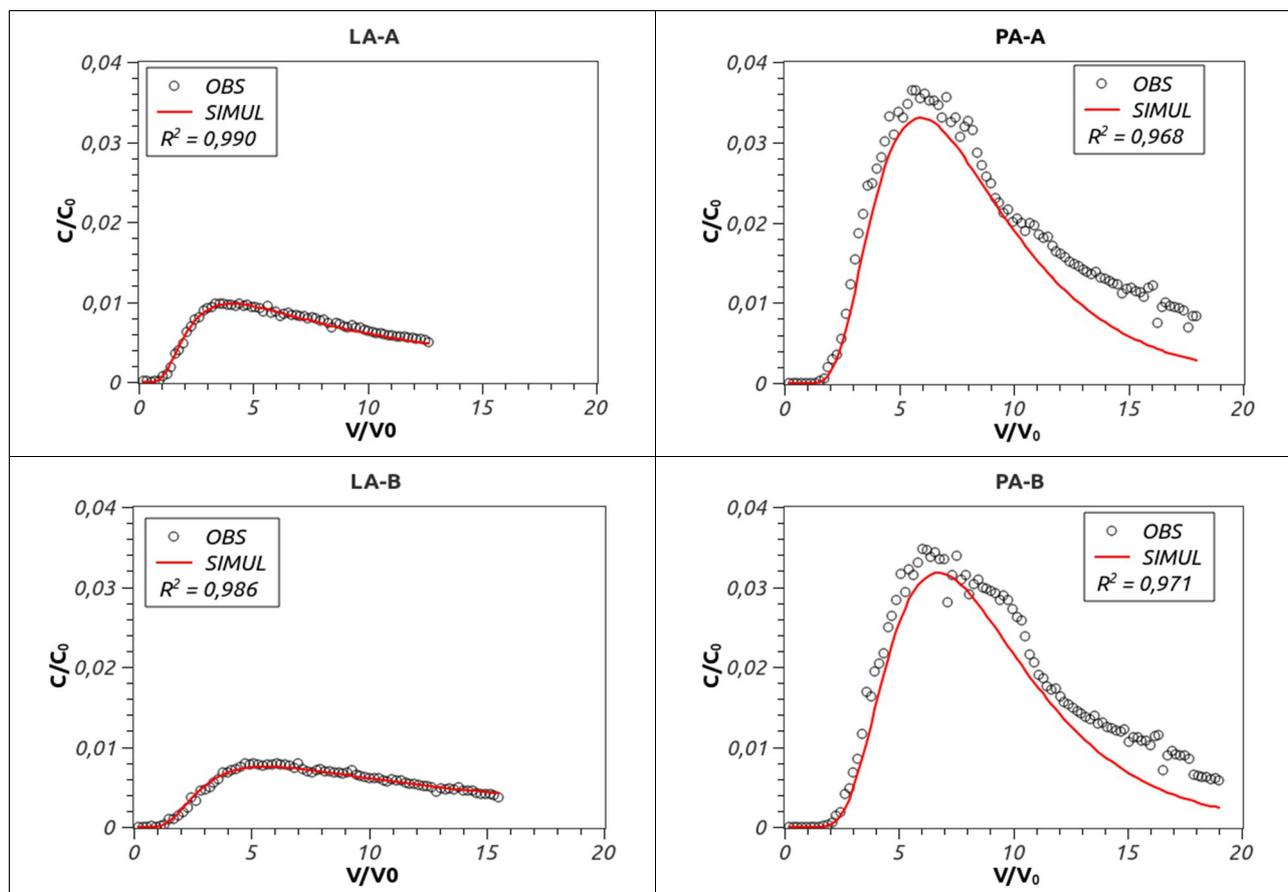


Figura 1. Curvas de distribuição de cádmio para o pulso com concentração inicial  $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$ , em que  $C/C_0$  é concentração relativa e  $V/V_0$  volume de poros. Círculos vazios: observados experimentalmente. Linhas contínuas vermelhas: simuladas pelo STANMOD.

## CONCLUSÕES

O modelo conseguiu descrever a movimentação do cádmio nas colunas de solo, em que pese cautela na generalização dos resultados aqui obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Camargo, O.A., Moniz, A.C., Jorge, J.A., Valadares, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. 77p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).
2. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 375, 29 de Agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências.
3. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução 430, 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.
4. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. 5. ed., rev. e ampl., Brasília, DF. Embrapa, 2018.
5. Environmental Protection Agency (EPA). **Waste Classification: List of waste & determining if waste is hazardous or non-hazardous**. Environmental Protection Agency, Ireland, 2015.
6. Garcia, W.V., Alcântara, M.A.K., Camargo, O.A., Izário Filho, H.J., Andreote, F.D. Deslocamento miscível de um efluente de indústria de explosivo em colunas de solo. **Bragantia**, Campinas, v.71, n.1, p.98–105, 2012.



7. Reichardt, K., Timm, L.C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. Barueri: SP: 2.ed. Manole, 2012. 500p.
8. Souza, L.P. **Estudo do transporte de chumbo e cádmio em lixiviado de aterro aplicado no solo**. Lais Pina Souza; Orientador Marco Aurélio Kondracki Alcântara. Lorena, 2019. 87 p. (Monografia Trabalho de Conclusão de Curso, Escola de Engenharia de Lorena, USP).
9. van Genuchten, M.Th., Šimůnek, J., Leij, F.J., Toride, N., Šejna, M. **STANMOD: Model use, calibration and validation**. Special issue Standard/Engineering Procedures for Model Calibration and Validation, Transactions of the ASABE, v. 5, n. 4, p. 1353–1366, 2012.