

TRATABILIDADE DE SOLOS TROPICAIS CONTAMINADOS POR RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

TREATABILITY OF TROPICAL SOILS CONTAMINATED BY SOLID WASTES FROM CERAMIC TILE INDUSTRY

LUCIANA PENA DE OLIVEIRA

Tecnóloga em Saneamento pela UNICAMP. Mestre em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Consultora em Saneamento Ambiental da Eco-Enob Soluções Ambientais Ltda. e do WWF-Brasil

DIONE MARI MORITA

Engenheira Civil pela Universidade Presbiteriana Mackenzie. Doutora em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela EPUSP. Professora Doutora do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da EPUSP

Recebido: 29/03/07 Aceito: 18/02/08

RESUMO

Este trabalho de pesquisa buscou investigar a eficácia da remoção de chumbo (Pb) e zinco (Zn) de uma área contaminada pelo depósito inadequado de resíduos de indústrias de revestimentos cerâmicos do pólo de Santa Gertrudes (São Paulo, Brasil), ocorrido há cerca de trinta anos atrás. Foram avaliados três processos de lixiviação: lavagem com ácido sulfúrico concentrado e por soluções de peróxido de hidrogênio a 30% e de ácido clorídrico 0,1 M. Os resultados obtidos mostraram que o tratamento com peróxido de hidrogênio não removeu Pb e Zn; que a lavagem com ácido sulfúrico concentrado promoveu a redução de 50% dos teores de Zn e a solução de ácido clorídrico 0,1 M reduziu os teores de Pb e Zn em 15% e 10%, respectivamente. O teor remanescente de Zn no solo tratado com ácido sulfúrico concentrado foi de 117 mg/kg e os de Pb e Zn no solo lavado com a solução de ácido clorídrico 0,1 M, de 806 mg/kg e 213 mg/kg, respectivamente, valores estes inferiores aos de intervenção estabelecidos pelo órgão de controle ambiental paulista.

PALAVRAS-CHAVE: Solo contaminado; metais pesados; remediação, indústria de revestimentos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

O intenso processo de industrialização que transformou o mundo, a disposição inadequada dos resíduos e a exploração não sustentável dos recursos naturais no passado legaram à humanidade um conjunto de passivos ambientais, entre eles, as áreas contaminadas, cujas conseqüências estão sendo sentidas pela presente geração e se nada for feito, seus efeitos perpetuarão para as gerações futuras.

Segundo estudo da EPA, realizado em 2004, nos Estados Unidos, 77.000 áreas foram consideradas contaminadas

e estima-se que este número será de 294.000 em 2033. O custo estimado para descontaminação de tais áreas varia de 170 a 250 bilhões de dólares. Dos doze poluentes mais frequentemente detectados nas áreas contaminadas norte-americanas, mais da metade são metais, especialmente o arsênio, o cromo, o chumbo, o zinco, o níquel e o cádmio (USEPA, 2004).

Nos países membros da União Européia, existem 240.000 áreas contaminadas e este número deverá ser 50% maior em 2025. Cerca de 80.000 sítios já foram remediados. Os poluentes mais frequentes são: os metais pesados, os

óleos minerais e os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (EEA, 2006).

Um diagnóstico do Ministério da Saúde Brasileiro identificou a existência de 703 áreas potenciais e efetivas com populações expostas ou sob risco de exposição a solos contaminados (Brasil, 2006). No Estado de São Paulo, a última atualização do inventário de áreas contaminadas aponta a existência de 1.596 sítios, dos quais 564 tinham algum processo de remediação em andamento, 144 possuíam proposta e apenas 29 já haviam concluído a remediação (CETESB, 2005). Dentre os diversos contaminantes encontrados

ABSTRACT

The aim of this research was to evaluate different leaching processes to the removal of lead (Pb) and zinc (Zn) from tropical soil contaminated by inappropriate past deposition of wastes from ceramic tile industries of Santa Gertrudes (São Paulo, Brazil). Three soil washing processes were investigated: with concentrated sulphuric acid, with a 30% solution of hydrogen peroxide and with 0.1M solution of hydrochloric acid. The results indicated that the treatment with hydrogen peroxide did not remove Pb and Zn significantly; the washing with concentrated sulphuric acid caused a 50% reduction of Zn contents and the 0.1M solution of hydrochloric acid reduced Pb and Zn contents in 15% and 10%, respectively. The Zn content remaining in the soil processed with concentrated sulphuric acid was 117 mg/kg and the Pb and Zn contents remaining in the soil processed with 0.1M solution of hydrochloric acid were 806 mgPb/kg and 213 mgZn/kg, respectively, values which are lower than intervention ones established by São Paulo State environmental protection agency.

KEYWORDS: Contaminated site; tropical soil; heavy metals; remediation; ceramic tile industry.

nestas áreas, os metais pesados eram os responsáveis, isolados ou não, pela contaminação de aproximadamente 217 sítios. Todavia, a necessidade de estudos mais detalhados sobre 859 das 1.596 áreas contaminadas, que ainda não possuem proposta de remediação, poderá apontar a presença de metais em outros sítios.

As tecnologias de remediação de áreas contaminadas por metais podem ser agrupadas em biológicas, físico-químicas e térmicas e são aplicáveis na própria área (in situ) ou ex situ, pelo tratamento do solo escavado, sendo estas baseadas na bioacumulação, lixiviação ou desorção, volatilização, isolamento físico e na imobilização física e química.

A remediação dos solos contaminados por metais pesados através das tecnologias ex situ apresenta elevado custo, entre US\$ 8 e US\$ 12 por habitante nos países industrializados, devido à firme adesão destes elementos às partículas de solo (Wasay, Barrington e Tokunaga, 1998).

Geralmente, as tecnologias in situ são mais econômicas e seguras, pois a escavação do solo não é necessária (Di Palma et al, 2003), no entanto, não podem ser aplicadas em solos de baixa permeabilidade (Nyer et al, 1996; Rulkens, Grotenhuis e Tichý, 1995).

A Região dos Lagos de Santa Gertrudes é uma das áreas contaminadas por metais pesados do Estado de São Paulo. O descarte indevido de resíduos líquidos e sólidos das indústrias de revestimentos cerâmicos, há mais de 30 anos atrás, proporcionou a contaminação do solo e do lençol freático da bacia do Córrego da Fazenda Itaqui, sub-afluente do Rio Corumbataí, manancial responsável pelo abastecimento de sete municípios do interior paulista e de mais de 650 mil habitantes.

A presente pesquisa buscou estudar a eficácia da remoção dos metais Pb e Zn do solo coletado na Região dos Lagos de Santa Gertrudes, por meio da lavagem do solo com ácidos sulfúrico e clorídrico e peróxido de hidrogênio.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e preparo das amostras:

A Região dos "Lagos de Santa Gertrudes" situa-se na porção mais à montante da bacia hidrográfica do

Córrego da Fazenda Itaqui e possui aproximadamente 144 ha. Para fins didáticos, ela foi dividida em três áreas, em função do teor de metais no solo. A área objeto do presente estudo, denominada "Área II", é mostrada na Figura 1. Amostras de solo coletadas em três pontos aleatórios desta área, com trado manual, ao longo do perfil do solo, indicaram baixos teores de metais. Desta forma, optou-se por utilizar o material de desassoreamento das nascentes, que estava disposto em uma pilha, visto que as mesmas estão situadas na base do talude da área II e como o transporte dos contaminantes alvo ocorreu pela ação do escoamento superficial no terreno, um maior teor destes encontrava-se na parte baixa em relação às cotas mais elevadas. Foram coletadas amostras aleatórias, diretamente na pilha, até atingir uma tonelada. Esta foi quarteada e a amostra composta foi transportada e acondicionada em reservatório de polietileno até sua utilização.

As amostras do solo bruto e tratado e do lixiviado utilizadas/geradas durante os ensaios de lavagem com ácido clorídrico concentrado e solução de peróxido de hidrogênio a 30% seguiram a sistemática descrita a seguir, quanto à sua coleta e preparo, antes de serem enviadas para análise:

a) Solo bruto: toda amostra de solo bruto utilizado nos experimentos foi destorroada e peneirada em malha de 2 mm para a remoção do material grosseiro. O material resultante foi homogeneizado e procedeu-se a coleta de amostras após o seu quarteamento. Das amostras coletadas, determinou-se a umidade, a fim de permitir a expressão dos resultados das análises químicas em relação ao solo seco a 103 ± 2 °C e de determinar o teor de sólidos utilizado no experimento;

b) Solo tratado: o solo tratado (sob a forma de lama) foi coletado em diversas profundidades dos reatores. Em todas as coletas foi controlado o volume e a massa da amostra de lama, a qual recebeu o seguinte tratamento:

- centrifugação por 15 minutos a 4.000 rpm, em temperatura ambiente: o objetivo da centrifugação foi o de promover a separação das fases sólida e líquida da amostra;

- fração líquida: após a centrifugação, procedeu-se a coleta do sobrenadante dos tubos de centrífuga e determinou-se seu volume e massa. A amostra líquida foi filtrada em membra-

na de 0,45 µm de porosidade, recebeu 2% v/v de HNO₃ concentrado para sua preservação e foi mantida sob refrigeração a 4°C até ser analisada;

- fração sólida: após a remoção do sobrenadante, a fração sólida foi removida dos tubos de centrífuga com espátula metálica e procedeu-se a determinação de sua massa úmida e seca. Na determinação da massa, utilizou-se cápsula de porcelana, que foi seca em estufa a 60°C por 24 horas. Após a determinação da massa seca, a amostra foi triturada em almofariz e acondicionada em saco plástico tipo zip lock até o momento da análise.

A coleta da fase líquida (lixiviado) no ensaio realizado com a solução de ácido clorídrico 0,1 M foi realizada com pipeta graduada de 5 mL, posteriormente filtrada em membrana de 0,45 µm de porosidade e mantida sob refrigeração a 4°C até a realização da análise química para determinação das concentrações de metais.

Caracterização granulométrica e mineralógica

A caracterização granulométrica da amostra de solo foi realizada através do procedimento descrito na Norma Técnica 7.181 (Brasil, 1984). A caracterização mineralógica foi realizada através da utilização dos ensaios de difratometria e fluorescência de raios-X.

Determinação da concentração de carbono total, hidrogênio e nitrogênio

A determinação dos teores de C, H e N presentes no solo bruto e na fase sólida da suspensão foi realizada em equipamento Elemental Analyzer 2.400 CHN da Perkin Elmer.

Determinação dos teores de metais pesados

Os teores e concentrações dos metais Pb e Zn, presentes no solo bruto e nas fases sólida e líquida da suspensão, foram determinados através da utilização de espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido – Método 6010B (USEPA, 1996b). As amostras foram previamente digeridas em solução ácida conforme descrito no Método 3050B (USEPA, 1996a).

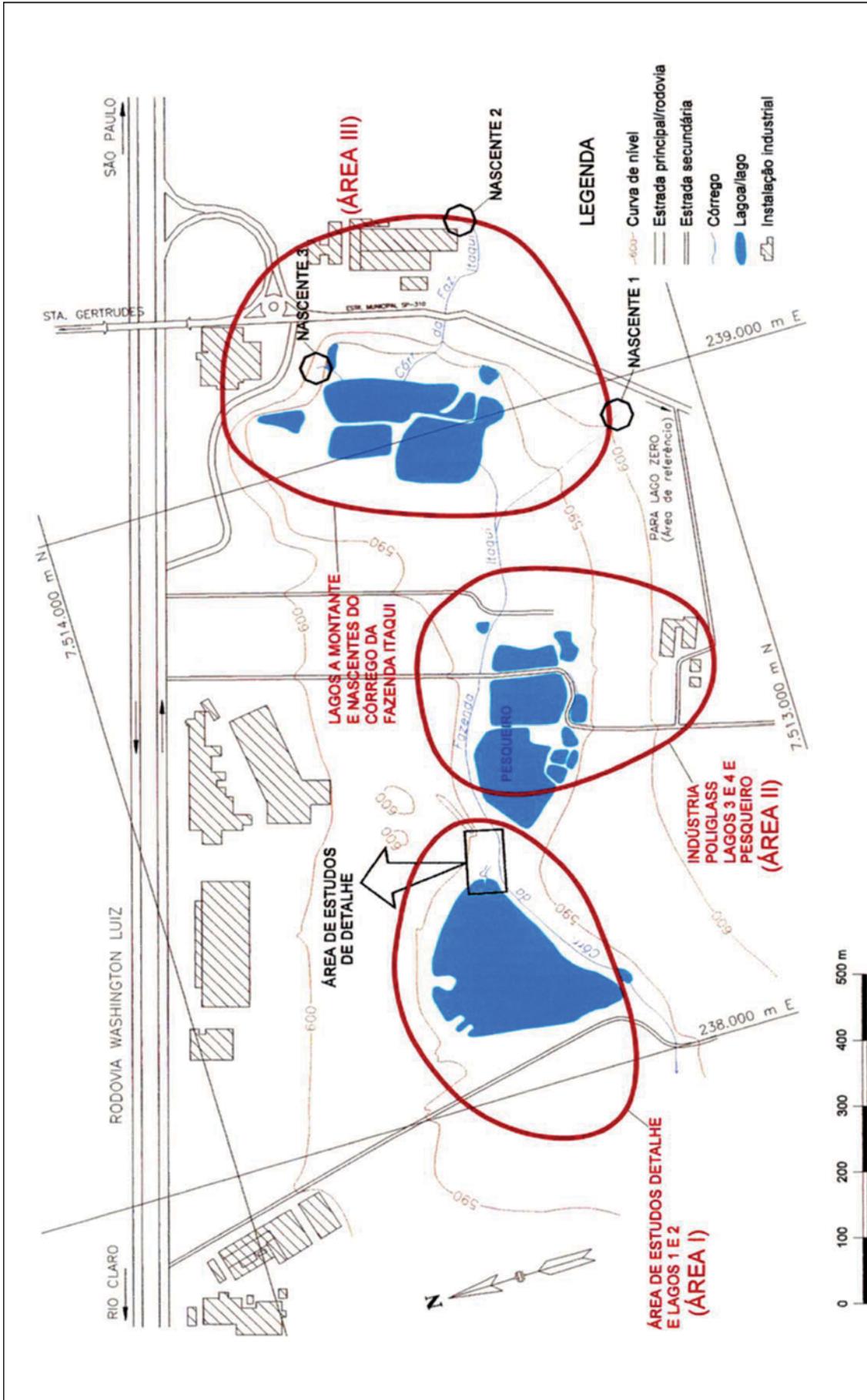


Figura 1 – Localização das áreas I, II e III da Região dos Lagos de Santa Gertrudes segundo Silva (2001)

Ensaio de lixiviação

Os ensaios de lixiviação dos metais Pb e Zn do solo com a utilização de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio a 30% foram conduzidos no equipamento representado esquematicamente na Figura 2.

Foi preparada suspensão da amostra de solo coletada na área II, com 25% de teor de sólidos, mantida sob agitação em 200 rpm e à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em triplicata.

a) Ensaio com ácido sulfúrico concentrado:

À suspensão de solo, foi adicionado o volume de ácido sulfúrico concentrado necessário à estabilização do pH entre 7 e 2, partindo-se de 8. Após estabilização em cada valor de pH, que levou cerca de 24 horas, amostras de 50 mL foram coletadas e centrifugadas a 4.000 rpm durante 15 minutos, para separação das fases sólida e líquida. Esta, contendo os metais lixiviados do solo, foi filtrada em membrana Millipore de teflon hidrofílico com porosidade de 0,45 μm , para separação dos sólidos em suspensão, armazenada acidificada e sob refrigeração. A fase sólida foi seca em estufa a 60°C por 24 horas, cuidadosamente masserada e assim como para a fase líquida, foram determinados os teores dos metais Pb e Zn.

b) Ensaio com solução de peróxido de hidrogênio a 30%:

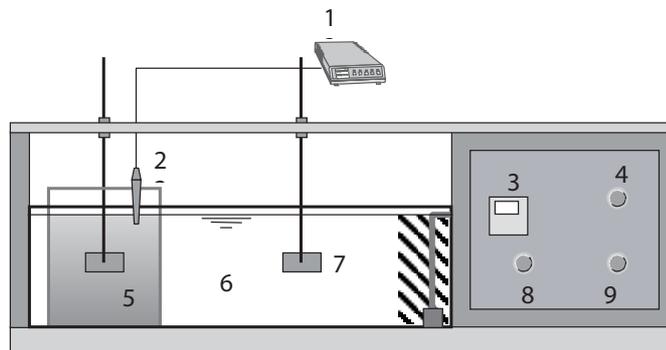
A utilização da solução de peróxido de hidrogênio a 30% objetivou a oxidação dos compostos orgânicos presentes no solo e conseqüente remoção dos metais Pb e Zn da matriz sólida. Ao volume de 4 litros de suspensão de solo com teor de sólidos de 25%, foi adicionado volume de peróxido de hidrogênio a 30% para oxidação do carbono.

Na Tabela 1 são listadas as dosagens de peróxido de hidrogênio a 30% utilizadas na investigação experimental.

Após a dosagem do agente oxidante, a suspensão foi mantida sob agitação durante 3 horas. As amostras foram manipuladas e acondicionadas da mesma forma como no ensaio com o ácido sulfúrico.

c) Ensaio com ácido clorídrico 0,1 M:

O procedimento do ensaio com a solução de ácido clorídrico 0,1 M seguiu a etapa de abertura leve da extração seqüencial de metais pesados proposto



Legenda:

- (1) potenciômetro; (2) eletrodo para suspensões; (3) controle de temperatura; (4) controle da rotação; (5) reator de 5 L (capacidade para 4 unidades); (6) banho termostático; (7) paleta para mistura; (8) controle do sistema de aquecimento; (9) controle do sistema de resfriamento.

Figura 2 – Equipamento utilizado nos ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio

Tabela 1 – Teores de carbono do solo bruto e dosagens de H_2O_2 a 30% utilizadas no ensaio de oxidação do solo contaminado

Teor de C (%)	Volume dosado de H_2O_2 a 30% (mL)	Massa de H_2O_2 por massa de solo (g/kg)(2)
0,40	117	151,11
0,61	178	230,44
0,80	234	302,22
1,76	386(1)	664,88
3,53	774(1)	1.333,55
4,41	967(1)	1.666,09

Obs:

(1) volume da suspensão = 3 L;

(2) massa de H_2O_2 por massa de solo (g/kg): $\{[(\text{volume de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 30\% dosado (L)} \times \text{densidade da solução de } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 30\% (1,11 kg/L)})] / \text{massa de solo (kg)}\} \times 100$

por Bevilacqua e Lichtig (2004) e Kersten e Förstner (1990). Quantidade superior a 1,2500 g de amostra de solo foi seca à temperatura de 60°C por um período de 96 horas e, na seqüência, transferiu-se uma massa exata de 1,2500 g a um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 25 mL de HCl 0,1 M e agitou-se essa suspensão em rotação de 200 rpm por período de 2 horas. A suspensão foi mantida em repouso e em seguida filtrada em membrana Millipore de teflon hidrofílico com porosidade de 0,45 μm , para separação dos sólidos em suspensão. O filtrado foi mantido a 4°C até a determinação das concentrações dos metais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do solo contaminado da área II da região dos lagos de Santa Gertrudes:

A amostra composta de solo contaminado apresentou 945 mgPb/kg e 236 mgZn/kg. A caracterização granulométrica do material contaminado identificou a predominante presença de argila, conforme mostra a tabela a seguir. A massa específica foi determinada em 2,7 g/cm³.

Tabela 2 – Distribuição Granulométrica da Amostra do Solo Contaminado

Fração	Diâmetro das partículas (mm)	Distribuição (%)
Argila	< 0,002	53
Silte	> 0,002 até 0,05	31
Areia fina	> 0,05 até 0,40	15
Areia média	> 0,40 até 2,00	1

A caracterização mineralógica indicou a presença de quartzo, muscovita, ortoclásio, anatósio e caulinita no solo contaminado.

Conforme apresentado no estudo realizado por Silva (2001), os solos no município de Santa Gertrudes foram identificados pelo Instituto Agrônomo de Campinas, em 1999, como solos podzólicos e terras roxas estruturadas, ou seja, perfis naturais (horizontes B) de latossolos.

A presença de quartzo é muito freqüente nestes solos, quase sempre predominante nas frações areia e pedregulho (Nogami, 1995).

O quartzo, a muscovita (mica) e o ortoclásio (feldspato), entre outros, são considerados minerais primários, ou seja, aqueles em que a estrutura e a composição química foram obtidas durante o processo de cristalização da lava vulcânica (Evangelou, 1998).

Também podem ocorrer outros minerais resistentes à ação das intempéries (minerais secundários), como aqueles designados genericamente de minerais pesados, dos quais são encontrados com maior freqüência os seguintes: magnetita, ilmenita, rutilo, turmalina, zircão, etc. O anatósio, geralmente, encontra-se associado ao rutilo e à hematita.

Outro mineral, a rigor, uma associação de minerais, que freqüentemente ocorre nos latossolos, sobretudo na fração pedregulho, é a laterita ou concreção laterítica, constituída essencialmente de óxidos hidratados de ferro e alumínio. A essa substância, associam-se freqüentemente a magnetita, a ilmenita, a hematita e, sobretudo, o quartzo.

Similarmente ao caso da fração areia, a constituição mineralógica da fração silte é quase sempre muito simples, sendo nítida a predominância do quartzo. É bastante freqüente a presença de torrões de argila e a laterita também pode ocorrer nessa fração,

contudo é difícil sua distinção dos primeiros.

Os principais constituintes da fração argila, ou seja, da parte formada por grãos de diâmetro inferior a 0,002 mm são classificados em constituintes minerais (argilo-minerais, óxidos e hidróxidos de ferro e/ou alumínio) e constituintes orgânicos (húmus ou ácidos húmicos).

A fração argila dos latossolos caracteriza-se por conter elevada porcentagem de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. O argilo-mineral, geralmente presente na fração argila dos latossolos, é a caulinita.

Os argilo-minerais caracterizam-se por possuir uma série de propriedades peculiares, das quais destacam-se (Nogami, 1995):

- enorme área específica, decorrente sobretudo de suas dimensões diminutas (da ordem de micrômetros a nanômetros) e de sua forma lamelar e/ou alongada;

- cargas elétricas predominantemente negativas, que lhes proporcionam capacidade de troca catiônica, quando em meio aquoso e, também, condicionam o grau de acidez ou pH do solo;

- adsorção de cátions devido à elevada área superficial específica e predominância da cargas elétricas negativas na superfície de suas partículas.

A análise química semi-quantitativa por fluorescência de raios X mostrou uma predominância de silício, alumínio e ferro.

A predominância de silício deve-se ao fato de que todos os argilo-minerais e a maioria dos minerais formadores de rochas e solos possuem silício em sua composição. A presença de aproximadamente 17% de alumínio deve-se aos argilo-minerais, sendo a caulinita um silicato aluminoso.

O material contaminado apresenta elevado teor de ferro em sua compo-

sição (8,31%), tendo sido detectada a hematita na difratometria de raios-X, uma das principais fontes deste elemento, juntamente com a magnetita, limonita, ilmenita, siderita e pirita. A limonita é uma mistura de vários hidróxidos de ferro, incluindo a goetita, lepidocrocita e hidrolepidocrocita, além de impurezas como a matéria argilosa e o quartzo. Por ser amorfo, não é passível de detecção nos ensaios de difratometria de raios-X.

Ensaios de lixiviação:

a) **Ensaio com ácido sulfúrico concentrado:**

Os teores de Pb detectados nos valores de pH entre 8 e 2 não evidenciam a transferência desse elemento da matriz sólida para a fase líquida, sendo que em pH inferior a 6, houve tendência de acréscimo deste teor. O elevado desvio padrão dos resultados das amostras em valores de pH de 6,0 e 4,0 pode ser incumbido à heterogeneidade do material estudado (Figura 3).

A suspensão de solo estudada neste trabalho de pesquisa foi mantida durante o ensaio sob condições aeróbias, confirmada visualmente pela coloração vermelho-marrom, típica de solos com elevadas concentrações de ferro e de ambientes oxidados, sendo o potencial redox (Eh) estimado na faixa de +400 a +600 mV, conforme Alloway (1995).

Com a adição do ácido sulfúrico à suspensão, provavelmente, ocorreu a formação da espécie $PbSO_4$, que possui baixa solubilidade em água e foi precipitada¹. Segundo Fuller (1983) *apud* Bourg (1995), o Cu e o Pb são os metais menos móveis e os mais dificilmente extraídos de uma matriz sólida. Os argilominerais, componentes dos latossolos, possuem partículas com elevada área específica e de permanente carga elétrica negativa (Alloway, 1995), que proporcionam condições ideais à adsorção dos cátions metálicos. As interações entre os metais pesados e os colóides dos solos (argila, substâncias húmicas ou a combinação de ambas) são devidas à troca iônica, adsorção na superfície dos colóides e reações de quelação, sendo que a retenção dos metais pesados, proporcionada por estes colóides, varia com a força iônica, pH, características dos argilominerais, grupos funcionais e cátions competidores (Evangelou, 1998).

¹ Solubilidade do sulfato de chumbo em água a 20°C ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-8}$) = 40 mg/L.

Segundo (Brookins, 1988), em valores de pH inferiores a 5 e em ambientes oxidados, o sulfato de chumbo é a espécie química predominante e em valores superiores a 5, mantidas as condições oxidantes do meio, prevalece a presença das espécies que permanecem adsorvidas e complexadas às partículas do solo e dos sedimentos, como o carbonato e os óxidos de chumbo.

Pelos experimentos de extração seqüencial realizados por Silva (2001), verificou-se que a maior parte do chumbo detectado nas amostras de solo coletadas em duas áreas da Região dos Lagos de Santa Gertrudes estava aderida aos óxidos e hidróxidos (entre 32,6 e 55%) e à matéria orgânica (entre 28,6 e 41,3%). O elemento também ocorreu associado aos carbonatos quando em meio alcalino (até 33,7%). As frações trocáveis e fracamente ligadas foram pouco expressivas.

Para o elemento Zn, foi detectada a tendência de redução dos teores na fase sólida, à medida que a suspensão foi acidificada (Figura 4). Provavelmente, a adição do ácido sulfúrico produziu a formação da espécie solúvel sulfato de zinco ($ZnSO_4$) e liberação dos íons Zn^{2+} .

Dessa forma, o elemento zinco, presente em pH 8 e no ambiente oxidado, na forma de hidróxidos ($Zn(OH)_2$), carbonatos ($ZnCO_3$) e óxidos (ZnO e ZnO_2), foi lixiviado da matriz sólida. Como observado para o elemento chumbo, os experimentos de extração seqüencial realizados por Silva (2001) identificaram que a maior parte do zinco detectado nas amostras de solo coletadas em duas áreas da Região do Lago de Santa Gertrudes estava aderida aos óxidos e hidróxidos (entre 36,5 e 55%) e à matéria orgânica (entre 28,4 e 50,1%). A fração associada aos carbonatos foi identificada entre 5,4 e 24,9% e as frações trocáveis e fracamente ligadas entre 0 e 1,4% e 1,8 e 6,4%, respectivamente. O zinco, em geral, apresenta mobilidade relativa mais alta do que a do chumbo (Silva, 2001).

Na fase líquida da suspensão, foi detectada a tendência do acréscimo da concentração de Pb, sendo que no pH igual a 4 foi detectada a maior concentração (Figura 5). Isto pode ser explicado pela redução da solubilidade do ácido húmico em pH inferior a 4,0 e precipitação deste com o chumbo complexado ao mesmo (Jensen, Ottosen e Pedersen, 2006). Esse acréscimo

mo não acompanhou aquele observado para as amostras da fase sólida, nas quais o chumbo, provavelmente precipitado na forma de sulfato de chumbo, produziu o acréscimo dos teores inicialmente identificados na suspensão não acidificada.

Houve o acréscimo aproximado de 21% da massa de chumbo na fase sólida da amostra da suspensão em pH igual a 2,0 em relação ao detectado na suspensão sem acidificação, sendo esse acréscimo, provavelmente, produzido pela precipitação das espécies inicialmente dissolvidas na suspensão (Tabela 3).

A pequena remoção de Pb do solo bruto, pós-tratamento com ácido sulfúrico concentrado, obtida através de balanço de massa, deve-se à predomi-

nância das formas de chumbo precipitadas e adsorvidas às partículas do solo. A maior remoção (3,7%) ocorreu em pH igual a 4, sendo o teor remanescente no solo tratado de 910 mg/kg.

A lixiviação do Zn mostrou-se eficiente com o decréscimo do pH (Figura 6), o que coincide com a redução dos teores detectados nas amostras da fase sólida. A acidificação de um meio oxidado favorece a presença dos íons Zn^{2+} , que são espécies solúveis (Brookins, 1988).

Na fase líquida da suspensão, foi detectada a desorção de Zn da matriz sólida a partir do pH 6. Houve a redução de aproximadamente 32% da massa de zinco na fase sólida da suspensão em pH igual a 2 em relação ao detectado na suspensão sem acidificação (Tabela 4).

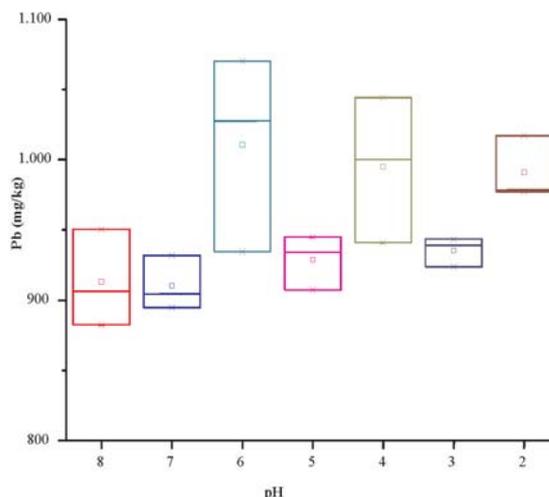


Figura 3 – Teores mínimos, médios e máximos de Pb detectados na fase sólida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

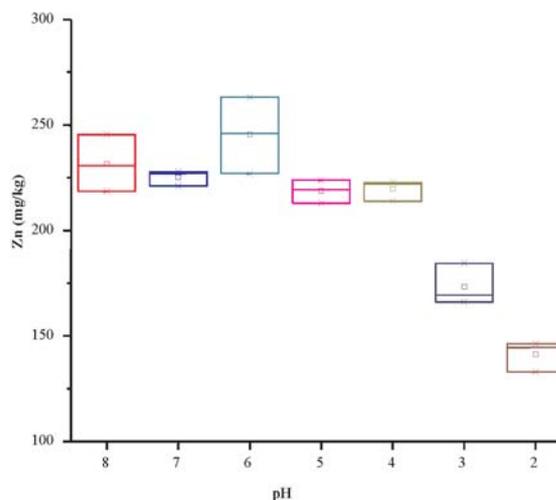


Figura 4 – Teores mínimos, médios e máximos de Zn detectados na fase sólida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

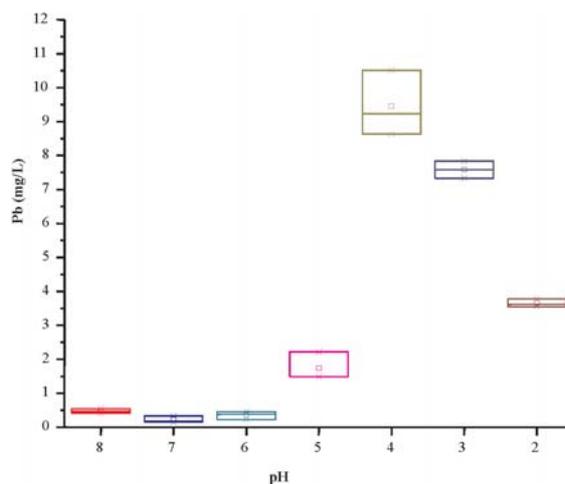


Figura 5 – Concentrações mínimas, médias e máximas de Pb detectadas na fase líquida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

Tabela 3 – Massa de Pb nas suspensões sem acidificação e tratadas com ácido sulfúrico concentrado

pH	Massa de Pb total na suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Pb adsorvido nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de remoção de Pb (%) ⁽⁵⁾
8,0	811,33	583,88	225,95	1,50	0,18
7,0	811,33	600,28	210,35	0,70	0,09
6,0	811,33	685,85	124,35	1,13	0,14
5,0	811,33	633,38	172,51	5,44	0,67
4,0	811,33	687,51	94,11	29,71	3,66
3,0	811,33	653,00	134,5	23,83	2,94
2,0	811,33	704,61	95,25	11,47	1,41

Obs:

⁽¹⁾ Massa de Pb total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Pb detectado no solo bruto (mg/kg);

⁽²⁾ Massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Pb detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg);

⁽³⁾ Massa de Pb adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg);

⁽⁴⁾ Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Pb na fase líquida da suspensão (mg/L);

⁽⁵⁾ Percentual de remoção de Pb (%) = (massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) / massa de Pb total na suspensão (mg)) x 100.

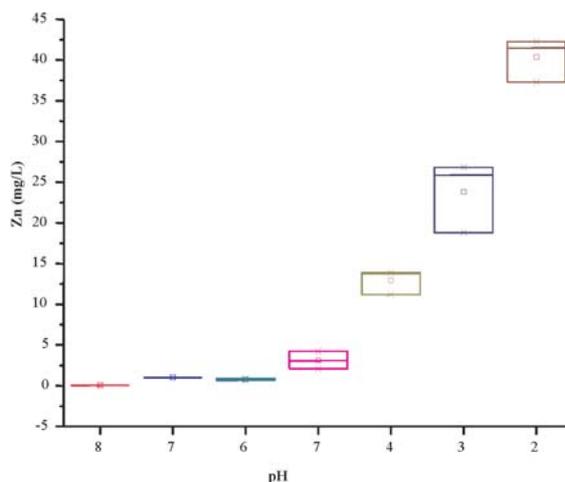


Figura 6 – Concentrações mínimas, médias e máximas de Zn detectadas na fase líquida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

A espécie móvel Zn^{2+} é predominante em ambientes oxidados e em valores de $pH \leq 7,7$ (Alloway, 1995). A massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (solo tratado), obtida através de balanço de massa, está entre 1,2% (pH 6) e 50,4% (pH 2), inferior à detectada no solo bruto, sendo os teores remanescentes de 233 e 117 mgZn/kg, respectivamente.

b) Ensaio com solução de peróxido de hidrogênio a 30%:

Conforme valores médios obtidos nos ensaios e representados na Figura 7, evidencia-se a redução dos teores de Pb da matriz sólida após oxidação do sistema e manutenção dos valores do pH próximos a 8,0. Observou-se o elevado

desvio padrão dos resultados das amostras das dosagens 4,53; 20,00 e 50,00%, que pode ser devido à heterogeneidade do material estudado.

A oxidação da matéria orgânica do meio objetivou a liberação dos íons metálicos complexados aos compostos húmicos (polieletrólitos de moderado a elevado peso molecular) e não húmicos (aminoácidos, carboidratos, ácidos orgânicos e lipídios) presentes no solo bruto.

O potencial das substâncias húmicas de formar complexos com os metais pesados deve-se à presença do oxigênio nos grupos funcionais como as carboxilas (COOH), hidroxilas (OH) e carbonilas (C=O). Geralmente, as

substâncias húmicas formam um forte complexo com a argila e os mecanismos de formação dos complexos diferem de acordo com as características dos argilominerais e envolvem a ocorrência de complexos de esferas externas (adsorção física) e de esferas internas (quimiossorção), sendo que os primeiros se caracterizam por uma fraca associação eletrostática entre a superfície elétrica do colóide e um cátion hidratado que pode ser facilmente substituído por outro capaz de formar complexos da mesma natureza. Os complexos de esferas internas são relativamente fortes e formados entre o contato da superfície elétrica do colóide com um cátion não hidratado, sendo que este cátion

Tabela 4 – Massa de Zn nas suspensões sem acidificação e tratadas com ácido sulfúrico concentrado

pH	Massa de Zn total na suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Zn adsorvido nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de remoção de Zn (%) ⁽⁵⁾
8,0	202,73	148,01	54,72	não detectada	0,00
7,0	202,73	148,53	54,2	não detectada	0,00
6,0	202,73	166,52	33,8	2,41	1,19
5,0	202,73	149,17	43,75	9,81	4,84
4,0	202,73	151,81	10,26	40,66	20,01
3,0	202,73	120,99	6,89	74,85	36,92
2,0	202,73	100,48	0,00	102,25	50,44

Obs:

⁽¹⁾ Massa de Zn total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Zn detectado no solo bruto (mg/kg);

⁽²⁾ Massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Zn detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg);

⁽³⁾ Massa de Zn adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg);

⁽⁴⁾ Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Zn na fase líquida da suspensão (mg/L);

⁽⁵⁾ Percentual de remoção de Zn (%) = (massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) / massa de Zn total na suspensão (mg)) x 100.

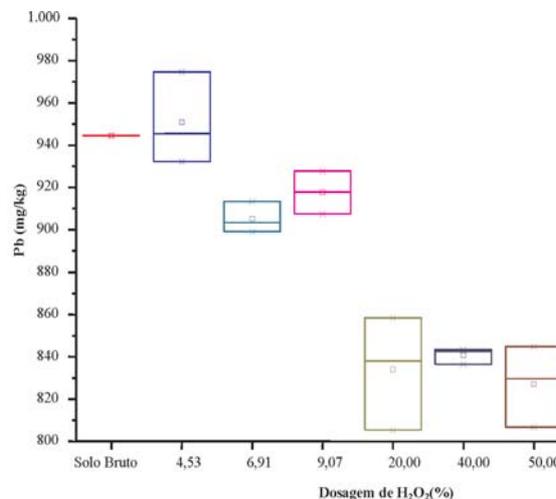


Figura 7 – Teores mínimos, médios e máximos de Pb detectados no solo bruto e na fase sólida da suspensão no ensaio com peróxido de hidrogênio

somente poderá ser substituído por outro que possa formar um complexo idêntico (Evangelou, 1998).

A análise elementar indicou a presença de carbono total no solo na faixa de 0,4 a 0,8%, sendo o teor de matéria orgânica estimado entre 0,7 a 1,3%, condizente aos teores geralmente encontrados em solos tropicais da América do Sul (Sanchez, 1976 apud Alloway, 1995).

Os complexos coloidais organominerais desempenham uma importan-

te função no controle das concentrações dos íons nos solos (Alloway, 1995). Harter (1983) apud Evangelou (1998) demonstraram que a adsorção do Pb aumenta com o aumento do pH e é maior no horizonte A do que no horizonte B dos solos, pois, no primeiro, geralmente ocorre maior quantidade de matéria orgânica, que possui elevada densidade de carga elétrica negativa e grande dependência do valor do pH.

Assim como detectado para o elemento chumbo, houve redução da

massa de Zn na fase sólida da suspensão (Figura 8).

A redução dos teores de Pb da fase sólida da suspensão não foi acompanhada do aumento da concentração deste elemento na fase líquida, com o acréscimo da dosagem da solução de peróxido de hidrogênio. Provavelmente, a massa de chumbo lixiviada da fase sólida foi transferida para os sólidos em suspensão, que ficaram retidos na membrana de porosidade 0,45 μm , como também, devido à reação

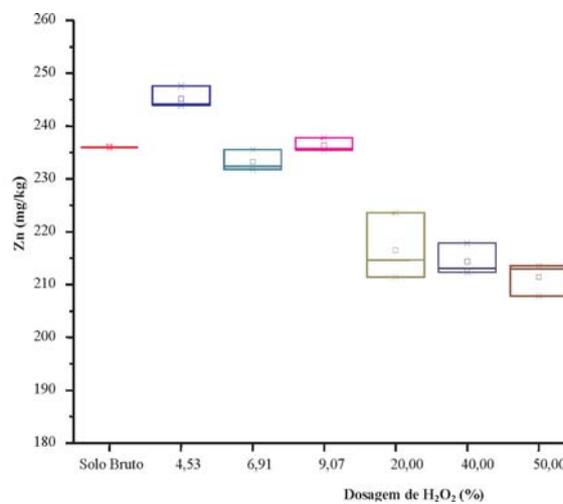


Figura 8 – Teores mínimos, médios e máximos de Zn detectados no solo bruto e na fase sólida da suspensão no ensaio com peróxido de hidrogênio

Tabela 5 – Massa de Pb nas suspensões não oxidada e tratadas com a solução de peróxido de hidrogênio a 30%

Dosagem H ₂ O ₂ 30% (%)	Massa de Pb total na suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Pb adsorvido nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de remoção de Pb (%) ⁽⁵⁾
0,00	811,33	583,88	225,95	1,50	0,18
4,53	811,33	574,13	237,20	não detectada	0,00
6,91	811,33	562,94	247,25	1,14	0,14
9,07	811,33	578,50	231,79	1,04	0,13
20,00	811,33	490,66	319,94	0,73	0,09
40,00	811,33	446,32	364,72	0,29	0,04
50,00	811,33	421,44	389,69	0,20	0,02

Obs:

⁽¹⁾ Massa de Pb total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Pb detectado no solo bruto (mg/kg);

⁽²⁾ Massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Pb detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg);

⁽³⁾ Massa de Pb adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg);

⁽⁴⁾ Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Pb na fase líquida da suspensão (mg/L);

⁽⁵⁾ Percentual de remoção de Pb (%) = {[massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg)] / massa de Pb total na suspensão (mg)} x 100.

altamente exotérmica, desencadeada a partir da adição da solução de peróxido de hidrogênio à suspensão de material contaminado, com ocorrência de grande liberação de vapores e pequena perda de massa, o chumbo dissolvido na fase líquida pode ter sido perdido (Tabela 5).

Como observado para o elemento chumbo, a redução dos teores de Zn da fase sólida da suspensão não foi acompanhada do aumento da concentração na fase líquida, com o acréscimo da dosagem da solução de peróxido, tendo sido a massa de zinco da fase sólida,

transferida para os sólidos em suspensão que ficaram retidos na membrana de porosidade 0,45 μm ou reduzida pela perda parcial de massa da suspensão de solo (Tabela 6).

a) **Ensaio com ácido clorídrico 0,1 M:**

O zinco e o chumbo podem ser encontrados nos solos como cátions divalentes solúveis na fase aquosa, adsorvidos aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, ligados à matéria orgânica ou como óxidos insolúveis.

Os resultados indicam que a adição de água no solo natural oca-

sionou uma dessorção de chumbo e zinco, atingindo concentrações de até 540 $\mu\text{gPb/L}$ e 62 $\mu\text{gZn/L}$ na fase aquosa. Com a adição de solução de HCl 0,1 M, estas concentrações aumentaram significativamente, induzindo à conclusão que houve uma solubilização dos metais com a adição do ácido e posteriormente, a formação de cloretos metálicos, que são solúveis em água. Foram observadas remoções médias de zinco e chumbo de 9,7% e 14,6%, respectivamente (Tabelas 7 e 8).

Tabela 6 – Massa de Zn nas suspensões não oxidada e tratadas com a solução de peróxido de hidrogênio a 30%

Dosagem H_2O_2 30% (%)	Massa de Zn total na suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Zn adsorvido nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de remoção de Zn (%) ⁽⁵⁾
0,00	202,73	148,01	54,72	não detectada	0,00
4,53	202,73	148,01	54,72	não detectada	0,00
6,91	202,73	145,06	57,43	0,24	0,12
9,07	202,73	148,85	53,68	0,20	0,10
20,00	202,73	127,41	75,32	não detectada	0,00
40,00	202,73	113,81	88,92	não detectada	0,00
50,00	202,73	107,73	95,00	não detectada	0,00

Obs:

⁽¹⁾ Massa de Zn total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Zn detectado no solo bruto (mg/kg);

⁽²⁾ Massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Zn detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg);

⁽³⁾ Massa de Zn adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg);

⁽⁴⁾ Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Zn na fase líquida da suspensão (mg/L);

⁽⁵⁾ Percentual de remoção de Zn (%) = {[massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg)] / massa de Zn total na suspensão (mg)} x 100.

Tabela 7 – Massa de Zn nas suspensões não acidificada e tratadas com solução de ácido clorídrico 0,1 M

Amostra	Massa de Zn total na suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (mg) ⁽³⁾	Percentual de remoção de Zn (%) ⁽⁴⁾
Não acidificada	202,73	Não detectada	202,73	0,00
HCl - Ensaio 1	202,73	24,05	178,68	11,86
HCl - Ensaio 2	202,73	18,26	184,47	9,01
HCl - Ensaio 3	202,73	16,65	186,08	8,21
HCl - Média dos Ensaios	202,73	19,65	183,08	9,69

Obs:

⁽¹⁾ Massa de Zn total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Zn detectado no solo bruto (mg/kg);

⁽²⁾ Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Zn na fase líquida da suspensão (mg/L);

⁽³⁾ Massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (mg) = massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg);

⁽⁴⁾ Percentual de remoção de Zn (%) = {[massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (mg)] / massa de Zn total na suspensão (mg)} x 100

Tabela 8 – Massa de Pb nas suspensões não acidificada e tratadas com solução de ácido clorídrico 0,1 M

Amostra	Massa de Pb total na suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Pb remanescente na fase sólida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Percentual de remoção de Pb (%) ⁽⁴⁾
Não acidificada	811,33	1,50	809,83	0,18
HCl - Ensaio 1	811,33	133,12	678,21	16,41
HCl - Ensaio 2	811,33	105,42	705,91	12,99
HCl - Ensaio 3	811,33	117,43	693,9	14,47
HCl - Média dos Ensaios	811,33	118,66	692,67	14,62

Obs:

⁽¹⁾ Massa de Pb total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Pb do solo bruto (mg/kg);

⁽²⁾ Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Pb na fase líquida da suspensão (mg/L);

⁽³⁾ Massa de Pb remanescente na fase sólida da suspensão (mg) = massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg);

⁽⁴⁾ Percentual de remoção de Pb (%) = {[massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb remanescente na fase sólida da suspensão (mg)] / massa de Pb total na suspensão (mg)} x 100

A solubilização dos metais presentes no solo, com a adição de solução de ácido clorídrico, obtida nesta pesquisa, foi atestada por diversos pesquisadores, sendo citados alguns nos parágrafos a seguir.

Em 1989, a Canadian Council of Ministers of Environment estabeleceu o National Contaminated Sites Remediation Program (NCSRP), que tinha por finalidade obter dados mais consistentes de tecnologias de remediação, a fim de aplicá-las nos locais mais contaminados do Canadá. Dentro deste Programa, foi realizado um estudo piloto em uma área contaminada, localizada em Saint John, New Brunswick (Canadá, 1993). Fluido dielétrico contendo PCBs e metais pesados (Cd, Cu, Pb e Zn) contaminaram o solo. A lavagem com ácido clorídrico, em pH 2,0, resultou na redução dos teores de chumbo de 22.800 mg/kg a 8.420 mg/kg (63%) e de zinco de 4.130 mg/kg a 2.700 mg/kg (35%), após tempo de contato de 2 horas.

A EPA (USEPA, 1994) realizou um trabalho, cujo objetivo era determinar a eficácia e a viabilidade econômica da lavagem ácida de solos contaminados na redução das concentrações e da lixiviabilidade de metais pesados. Cinco tipos de solo foram testados. Eles continham elevados teores de arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco. Os teores de zinco variaram de 239 a 14.000 mg/kg e os de chumbo, de 390 a 29.200 mg/kg. Os resultados mostraram que a lavagem ácida era capaz de tratar todos os tipos de solo estudados, obtendo remoções de zinco e chumbo de 18 a 96% e 34

a 95%, respectivamente, em pH igual a 2,0. Entretanto, as concentrações de chumbo no lixiviado do solo tratado não atendiam aos limites legais.

Segundo Alloway (1995), a efetiva redução dos teores de chumbo de um solo pode ser obtida com a diminuição do pH para 2,5-3,0, através da adição de soluções de ácido clorídrico ou de cloreto férrico, sendo que a primeira produz a solubilização e a segunda, a precipitação do elemento.

Reed, Carrier e Moore (1996) investigaram a remediação de um solo arenoso contaminado artificialmente com chumbo, pela lavagem com solução de HCl 0,1 M, EDTA 0,01 M e cloreto de cálcio 1 M, em ensaio de laboratório, em coluna operada continuamente. Obtiveram eficiência de remoção de 85% de chumbo (teor inicial de 500 a 600 mg/kg), mas este tratamento não reduziu as concentrações ao nível de *background* (25 mg/kg).

As baixas remoções dos dois metais, obtidas no presente trabalho, provavelmente, devem-se à utilização de uma solução fraca de ácido clorídrico, com apenas um ciclo de extração, num solo argiloso. Os resultados corroboram com os obtidos por Pichtel e Pichtel (1997), que compararam a lavagem de solo contaminado de uma unidade industrial abandonada, que continha 4.940 mg/kg de cromo total e 1.300 mg/kg de chumbo, pH igual a 10,3, com soluções de EDTA (0,1; 0,01; 0,001 e 0,0001 M), ácido nitriloacético (0,1 e 0,001 M), dodecil sulfato de sódio (0,1 e 0,001 M) e ácido clorídrico (0,25 a 8% v/v). A lavagem com solução de ácido clorídrico a 1%

resultou numa remoção de 14,7% de cromo e 3,8% de chumbo.

Steele e Pichtel (1998) avaliaram o uso de EDTA, ácido n-2-acetamido-imino-di-acético, ácido piridina-2,6-dicarboxílico e ácido clorídrico como soluções de lavagem de solo contaminado, que continha 65.200 mg/kg de chumbo e 52 mg/kg de cádmio. O solo era submetido a três ciclos de extração de uma hora com cada um dos agentes de lixiviação. Os pesquisadores obtiveram remoção de 54% de Pb com ácido clorídrico. O teor de chumbo no solo tratado com o ácido não estava abaixo do limite estabelecido pela legislação (1.000 mg/kg).

Pichtel et al. (2001) avaliaram a eficiência de extração de chumbo com EDTA e soluções de ácido piridina-2,6-dicarboxílico 0,0225 M e de ácido clorídrico 0,1 M e 1 M, de um solo silto-argiloso, de sedimentos e de uma areia artificialmente contaminados com sulfato de chumbo, bem como de um solo contaminado de uma indústria de reciclagem de baterias. Os autores conseguiram uma eficiência de remoção de até 30% de chumbo no solo contaminado e de 30 a 51% nos solos artificialmente contaminados, utilizando solução de HCl 1 M.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se:

– A lixiviação do Pb com ácido sulfúrico não se mostrou eficiente, pois foi produzido sulfato de chumbo, cuja solubilidade em água é baixa. Por esta razão, a massa de chumbo do solo

tratado com o ácido aumentou com o decréscimo de pH;

- Obteve-se remoção de Zn, através da lavagem do solo com ácido sulfúrico, de até 50%, sendo o teor remanescente igual a 117 mg/kg, valor abaixo do limite de prevenção determinado pelo órgão de controle ambiental do Estado de São Paulo, que indica que houve alteração das condições naturais do solo, porém a adoção de medidas corretivas não é necessária;

- O consumo de ácido sulfúrico concentrado por quilo de solo tratado foi de 12,4 g;

- O material contaminado apresentou teor de carbono de 0,4 a 0,8%. Provavelmente, este teor refere-se ao material húmico, que apresenta refratabilidade à oxidação química. Desta forma, somente com dosagens de 40 e 50% (massa/massa) de peróxido de hidrogênio, foram obtidas remoções de 43 e 41% de carbono, respectivamente;

- A oxidação da suspensão de solo com peróxido de hidrogênio foi ineficaz na remoção de Pb e Zn, devido à transferência da massa dos metais da fase sólida para os sólidos em suspensão da fase líquida. A quantidade da solução de peróxido de hidrogênio a 30% utilizada para tratamento do solo, conforme dosagens, esteve entre 151 gH₂O₂/kg solo seco (dosagem 4,53%) e 1.666 g H₂O₂/kg solo seco (dosagem 50%);

- A reação altamente exotérmica desencadeada após a adição da solução de peróxido de hidrogênio à suspensão de solo produziu a grande liberação de vapores e pequena perda de massa, o que prejudicou a determinação da quantidade de massa dissolvida de Pb e Zn;

- A lixiviação dos metais do solo produzida pela solução de ácido clorídrico 0,1 M reduziu os teores de Pb e Zn em 15 e 10%, respectivamente, tendo sido consumido 196 g de HCl por quilo de solo tratado. Os teores remanescentes de chumbo e zinco, próximos de 806 mg Pb/kg e 213 mg Zn/kg, estão abaixo do limite estabelecido como valor de intervenção em áreas industriais, o que re-classifica a área de estudo como não contaminada;

- O solo contaminado da Região dos Lagos de Santa Gertrudes pode ser remediado pela lavagem com os ácidos sulfúrico para a remoção de Zn e clorídrico para a remoção de Pb e Zn.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. *Heavy Metals in Soils*. Second Edition, p. 3-57, 206-223, 284-305, Blackie Academic & Professional, 1995.

BEVILACQUA, J.E., LICHTIG, J. *Caracterização Biogeoquímica de Sedimentos do Rio Tietê (Pirapora a Barra Bonita)*. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, p. 1-24, 2004.

BOURG, A.C.M. *Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility*. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Eds.). *Heavy Metals Problems and Solutions*, p. 19-31, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.

BRASIL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Solo – Análise Granulométrica – NBR 7181*, 1984.

_____. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. *Vigisolo: identificação de populações sob risco de exposição e priorização de áreas com populações expostas a solo contaminado*. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/svs/visualizar_texto.cfm?idtxt=23900>. Acesso em: 30/07/06.

BROOKINS, D. G. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, p. 42-45, 54-55, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.

CANADÁ. The National Contaminated Sites Remediation Program. Development and Demonstration of Site Remediation Technology Program. *Evaluation of Soil Washing and Bioslurry Reactor Treatments for PCB-Heavy Metal Contaminated Soils*, Washburn & Gillis Associates Ltd. *Project Summary*, 1993. Disponível em http://www.qc.ec.gc.ca/dpe/Publication/Detail/14_e.htm. Acesso em 01/06/2006.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL. *Áreas contaminadas no Estado de São Paulo*. 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em: 14/07/06.

Di PALMA, L. et al. *Recovery of EDTA and Metal Precipitation from Soil Flushing Solutions*, *Journal of Hazardous Materials*, B(103), p. 153-168, 2003.

EEA (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY). *Progress in management of contaminated sites (CSI 015) - Assessment DRAFT created Jul 2006*. Disponível em http://themes.eea.europa.eu/IMS/ISpecs/ISpecification20041007131746/IAssessment1152619898983/view_content. Acesso em 17/03/2006.

EVANGELOU, V.P. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*, p. 564, Wiley, New York, 1998.

JENSEN, PE., OTTOSEN, L.M., PEDERSEN, N.J. *Speciation of Pb in Industrially Polluted Soils*. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 170, p. 359-382, 2006.

KERSTEN, M., FÖRSTNER, U. *Speciation of Trace Elements in Sediments*. In: BATLEY, G.E. (Ed.). *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*, p. 245-317, CRC Press, Boca Raton, 1990.

NOGAMI, J.S. *Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos*, p. 5-41, Vilibor, São Paulo, 1995.

NYER, E.K. et al. *In Situ Treatment Technology*, p. 329, CRC Lewis Publishers, Boca Raton, 1996.

PICHTEL, J., PICHTEL, T.M. *Comparison of Solvents for Ex situ Removal of Chromium and Lead from Contaminated Soil*. *Environmental Engineering Science*, v. 14, n. 2, p. 97-104, 1997.

PICHTEL, J et al. *Lead Extration from Soils as Affected by Lead Chemical and Mineral Forms*. *Environmental Engineering Science*, v. 18, n. 2, p. 91-98, 2001.

REED, B.E., CARRIERE, P.C., MOORE, R. *Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂*. *Journal of Environmental Engineering*, American Society Civil Engineers, v. 122, n. 1, p. 48-50, 1996.

RULKENS, W.H., GROTENHUIS, J.T.C., TICHÝ, R. *Methods for Cleaning Contaminated Soils and Sediments*. In: SALOMONS, W., FÖRSTNER, U., MADER, P. (Eds.). *Heavy Metals Problems and Solutions*, p. 165-186, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1995.

SILVA, A.L.B. *Caracterização Ambiental e Estudo do Comportamento do Chumbo, Zinco e Boro em Área Degradada por Indústrias Cerâmicas – Região dos Lagos de Santa Gertrudes, SP*, 229p, Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2001.

STEELE, M.C., PICHTEL, J. *Ex-Situ Remediation of a Metal-Contaminated Superfund Soil Using Selective Extractants*, *Journal of Environmental Engineering*, American Society Civil Engineers, v. 124, n. 7, p. 639-45, 1998.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). *Acid Extraction Treatment System for Treatment of Metal Contaminated Soils*. Cincinnati, Ohio: EPA. EPA/540/R-94/513, 1994.

_____. *Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils – Método 3050B*, 1996a.

_____. *Inorganics by ICP – Atomic Emission Spectroscopy – Método 6010B*, 1996b.

_____. *Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends*. Washington: EPA, 2004.

WASAY, S.A., BARRINGTON, S.F., TOKUNAGA, S. *Using Aspergillus niger to Bioremediate Soils Contaminated by Heavy Metals*, *Bioremediation Journal*, v. 2(3), p. 183-190, 1998.

Endereço para correspondência:

Luciana Pena de Oliveira
Avenida Conselheiro Rodrigues
Alves, 315 – Aptº 12 – Vila
Mariana
04014-010 São Paulo -SP - Brasil
Tel.: (11) 9972-4676
E-mail: lupena@gmail.com