**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**ÍONS DE METAIS PESADOS (Pb, Cu, Cr e Ni)
ASSOCIADOS A SOLOS DE COBERTURA DE
RESÍDUOS SÓLIDOS EM DOIS ATERROS SANITÁRIOS
DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO-SP**

Sibele Ezaki

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

**SÃO PAULO
2004**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ÍONS DE METAIS PESADOS (Pb, Cu, Cr e Ni) ASSOCIADOS A
SOLOS DE COBERTURA DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM DOIS
ATERROS SANITÁRIOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO
PAULO - SP**

SIBELE EZAKI

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypólito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Raphael Hypólito

Examinadores: Prof. Dr. Uriel Duarte

Prof. Dr. Valdir Schalch

SÃO PAULO
2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900015635

**ÍONS DE METAIS PESADOS (Pb, Cu, Cr e Ni) ASSOCIADOS A SOLOS
DE COBERTURA DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM DOIS ATERROS
SANITÁRIOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO-SP**

Sibele Ezaki

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2004

1
T99
S.i
u.2

Ezaki, Sibebe

Íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Ni) associados a solos de cobertura de resíduos sólidos em dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo-SP / Sibebe Ezaki – São Paulo, 2004.
123p.:il.

Dissertação (Mestrado): IGc/USP
Orientador: Hypolito, Raphael

1. Metais Pesados. 2. Solos. 3. Aterro Sanitário. 4. Resíduo Sólido Urbano.
5. Título.

Dedico este Texto

Ao Mestre e amigo Professor Raphael Hypolito

Aos meus pais José e Tomomi

A todos que trabalham pelo Bem Comum

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração,

ao Professor Raphael Hypolito, pelos ensinamentos científicos e de vida, pela força, coragem e inspiração transmitidas, pela dedicação e amizade

a meus pais pelo incentivo aos estudos, compreensão, amor e, principalmente, pelas vibrações positivas nos momentos de dúvida

à Universidade de São Paulo que propiciou minha formação e esta pesquisa

à CAPES pela bolsa de estudos e auxílio à pesquisa

à Prof^a Lilia Mascarenhas Sant'Agostino (Coordenadora do Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia – 2002) e ao Prof. Fábio Taioli (Diretor do CEPAS-2003) pelo apoio na Pós-graduação

aos professores de Pós-graduação do Instituto de Geociências, da Escola Politécnica e da ESALQ, com os quais tive oportunidade de aprendizado

aos amigos que contribuíram ao desenvolvimento dos trabalhos nos aterros sanitários, Eng^a. Yara Campos Almeida, Eng^a. Zenaide Venskis, Economista Priscila Bolcchi, Biól. Marcelo Laso, Eng. Francisco Molnar; Eng. Silvio L. Andrade

aos amigos dos Laboratórios de Hidrogeoquímica II e III - CEPAS, Mirian Shinzato, Sílvia, Janaina, Douglas Komati, Deborah Baré, Marisa Pugas, Marta Pugas, Cláudia, Lúcia Helena, Paulinho

a Sílvia Cremonez Nascimento, Janaína Ferreira Marques, Cristiane Lorena Rodrigues e Cláudia Moura por tudo que fizeram para mim

aos técnicos e pesquisadores do Instituto de Geociências que auxiliaram com trabalhos de análises e laboratoriais, Sandra e Ricardo (Química), Flávio Carvalho (DRX), Paulo Mori (FRX), Sueli e Cleide (Geoquímica), Verônica (ATD), Lúcia Helena (CEPAS), Silvio e José Paulo (preparação de amostras)

aos funcionários do setor administrativo Sonia e Graça, Ana Paula, Magali, Tadeu; aos amigos da Gráfica, Sr. José, Henrique, Claudionor; da biblioteca, Érica, Brenda, Stella; à Zefinha; à D. Quitéria

aos amigos da pós-graduação Marina, Camila Passos, José Coelho, Cláudio Dias, Kleber Kavassa, Raimundo Nonato, Cintia Gaia, Valéria Guimarães, Vanessa Madrucci, Iraldo, Gaston Enrich, Vanessa Gazano, Gustavo (Torrinha), Cláudia Varnier, Deise e Rodrigo, André Sawakuchi, Caroline Thaís, Zeca e Pi, Márcia Mika, Marcelo Rocha, Jorge, Neide e Sidney

aos amigos Eduardo e Tereza Kato, Tuca, Dinda, Maria Aparecida Couto, Marina Midori, Marisa Santiago Pugas, Elaine Sinfrônio, D. Marieta, José Nakashima, Ana Cristina (Engoly), Carol, Anna Maria; aos meus familiares, Simone, Lilian, Jay, Nanci, Taís, Tia Kazue e Tia Mieco pelo carinho e força

aos novos amigos do Instituto Geológico – SMA/SP pelo incentivo

e ao amigo, conselheiro, namorado e grande companheiro, Artur Deodato Alves pelo amor e carinho em todos os momentos

RESUMO

Resíduos sólidos urbanos (domiciliares, comerciais, de serviços, industriais etc.) dispostos em aterros sanitários brasileiros contêm, em pequenas proporções, componentes considerados tóxicos ou perigosos, entre os quais metais pesados de interesse neste trabalho. O comportamento desses íons associados aos solos, lixos e chorumes foram estudados em dois aterros sanitários (Aterros I e II) localizados na Região Metropolitana de São Paulo-SP.

Nos solos de cobertura, em ambos os aterros, constatou-se enriquecimento em metais pesados com baixas concentrações de íons intersticiais e elevados teores de metais adsorvidos.

Experimentos em colunas contendo camadas de solos não impactados e lixo (bananas) reproduziram com eficácia os fenômenos que ocorrem nas células sanitárias dos aterros.

As diferentes fases de decomposição (aeróbia, aeróbia/anaeróbia, anaeróbia) foram monitoradas através de amostragens sistemáticas de chorume e o comportamento iônico, em relação ao solo, foi acompanhado pela percolação de soluções com concentrações conhecidas de íons Pb, Cu, Cr e Ni.

Os solos forneceram respostas distintas com maior adsorção no Aterro I devido prevalência de sua composição textural sobre a mineralogia e capacidade de troca catiônica do solo do Aterro II.

Nas fases iniciais de decomposição do lixo, com a produção de ácidos orgânicos (complexantes), elevação da força iônica e diminuição do pH, foram facilitadas as disponibilidades iônicas.

A diminuição de íons de metais pesados nos chorumes nas fases posteriores ocorreu devido, principalmente, ao aumento do pH, consequência das transformações químicas que culminaram na fase metanogênica.

A fixação iônica, especialmente do Pb e Cu, deu-se devido formação de compostos pouco solúveis (carbonatos e óxi-hidróxidos) e a retenção do Ni graças essencialmente aos fenômenos de adsorção.

O cromo sofreu fundamentalmente influência do pH e Eh, precipitando como cromo (III) na fase anaeróbia metanogênica.

A eficiência da reprodução em colunas dos fenômenos que ocorrem nas células sanitárias dos Aterros I e II evidenciam a conveniência de se selecionar os solos utilizados em aterros.

ABSTRACT

Urban solid waste (residential, commercial, municipal, industrial) disposed in Brazilian sanitary landfills contain, in small quantities, potentially toxic and hazardous components, in which group heavy metals are included. This research studied the behavior of these ions, associated with soil, wastes and leachates of two sanitary landfills (Landfills I and II) in the Metropolitan Region of São Paulo, São Paulo State.

Heavy metals enrichment was detected in cover soil of both landfills, with low concentrations of interstitial ions and high levels of adsorbed metallic ions.

Columns experiments containing soil and artificial waste (bananas) layers reproduced efficaciously phenomena that occur in real sanitary cells.

Different stabilization phases (aerobic, aerobic/anaerobic, anaerobic) were monitored by systematic collection of leachates and the ionic behavior, related to soils, was accompanied by solution injections with known concentrations of Pb, Cu, Cr and Ni.

Soils answers to the percolations were distinct, with higher adsorptions in Landfill I soil due to its texture, which dominated mineralogy and cationic exchange capacity of Landfill II soil.

During initial decomposition phases, the production of organic acids (complex) in leachate, the ionic force raise and pH drop, favored ionic availability.

The decrease of heavy metal ions in leachate during later phases was a consequence of pH elevation and chemical transformations, which culminated the methane stabilization phase.

Ionic fixation, especially of Pb and Cu, occurred due to unsolvable compounds formation (carbonates, oxi-hydroxides) and Ni retention was essentially related to adsorption phenomenon.

Chromium suffered influence of pH and Eh, and precipitated as chromium (III) during methanic phase.

The efficiency of sanitary cells phenomena reproduction in columns is an evidence that soil used to cover compacted solid waste at sanitary landfills must be selected.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	5
1.2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 ATERRO SANITÁRIO	19
Aspectos construtivos dos aterros estudados	20
2.2 RESÍDUO SÓLIDO URBANO	23
Composição geral	23
Metais pesados no lixo urbano	28
Resíduos dispostos nos Aterros I e II	33
2.3 CHORUME	36
Degradabilidade	38
Forma química do metal presente	45
2.4 SOLOS EM ATERROS	48
Comportamento de metais pesados no solo	48
Caso de contaminação de solos em aterros e lixões	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1. ATIVIDADE DE CAMPO – COLETA DE AMOSTRAS	56
Solos de Referência (Branco)	56
Solos Contaminados	62
Chorume dos Aterros	67
3.2 TRATAMENTO DE AMOSTRAS	69
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DOS ATERROS	69
Caracterização Textural	69
Análise Mineralógica	72
Determinação de pH de Solos	74

Determinação da Capacidade de Troca Catiônica	75
Análise Química	76
Extrações Totais e Seletivas	78
Análise Química do Chorume	79
3.4 EXPERIMENTOS	80
Montagem dos Dispositivos	80
Acompanhamento dos Parâmetros	86
Finalização dos Experimentos	87
4. RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS	89
EXPERIMENTO 1	89
EXPERIMENTO 2	95
EXPERIMENTO 3	102
5. DISCUSSÃO	107
6. CONCLUSÕES	116
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Localização dos Aterros Sanitários I e II, estudados na Região Metropolitana de São Paulo-SP.	6
Figura 1.2.	Precipitações mensais medidas nos Postos Meteorológicos Perus (a) e Sertãozinho (b).	10
Figura 1.3.	Mapa geológico de área que abrange o Aterro I.	12
Figura 1.4.	Mapa geológico da área que abrange o Aterro II	17
Figura 2.1.	Esquema da configuração das camadas e células de lixo (Aterro I).	20
Figura 2.2.	Esquema construtivo do Aterro II durante o preenchimento de cava.	22
Figura 2.3.	Esquema construtivo de células em forma de tronco de pirâmide do Aterro II.	23
Figura 2.4.	Curvas teóricas da degradação de resíduos em aterro experimental, segundo Stanforth <i>et al.</i> (1979)	40
Figura 2.5.	Variação de pH e Eh de chorume em função do tempo (LIMA, 1988).	41
Figura 2.6.	Fases da estabilização de resíduos sólidos em aterros, segundo Rees (1980).	42
Figura 2.7.	Etapas de estabilização de resíduos dispostos em aterros (POHLAND & HARPER, 1985).	42
Figura 3.1.	Localização dos pontos de amostragem de solos, chorume e água de nascentes do Aterro I.	58
Figura 3.2.	Esquema de camadas de lixo e solo compactados mostrando os pontos de escavação de solo contaminado.	62
Figura 3.3.	Localização dos pontos de amostragem no Aterro II.	65
Figura 3.4.	Classificação textural dos solos dos Aterros Sanitários I e II segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.	71
Figura 3.5.	Difratograma representativo dos solos do Aterro I.	73
Figura 3.6.	Difratograma representativo do solo da jazida do Aterro II, destacando picos de vermiculita (sem tratamento – preto; glicolada – azul; aquecida – vermelho).	73
Figura 3.7.	Esquema construtivo das colunas experimentais A e B.	81
Figura 3.8.	Esquema construtivo da coluna experimental C, mostrando as duas células sanitárias.	83
Figura 4.1.	Diagramas de Condutividade Elétrica das Colunas A e B com respectivas curvas médias.	90
Figura 4.2.	Diagramas de teores de Na ⁺ das Colunas A e B.	91
Figura 4.3.	Diagramas de teores de K ⁺ das Colunas A e B.	91
Figura 4.4.	Diagramas de pH das Colunas A e B.	92
Figura 4.5.	Diagramas de Eh das Colunas A e B.	93

Figura 4.6.	Diagramas de concentração de metais pesados em solução nas Colunas A e B.	94
Figura 4.7.	Diagrama de concentração de $\text{Cr}_{(0)}$ no chorume das Colunas A e B.	95
Figura 4.8.	Diagramas de evolução da Condutividade Elétrica nos chorumes da Coluna C com curvas de tendência.	97
Figura 4.9.	Diagramas de concentração de Na^+ no chorume das células da Coluna C.	98
Figura 4.10.	Diagramas de concentração de K^+ no chorume das células da Coluna C.	98
Figura 4.11.	Evolução do pH nas Células Simples e Dupla da Coluna C.	99
Figura 4.12.	Diagramas de concentração de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} no chorume das células C-Simples e C-Dupla.	100
Figura 4.13.	Diagramas Eh das células da Coluna C.	101
Figura 4.14.	Diagramas de concentração de $\text{Cr}_{(0)}$ no chorume das células C-Simples e C-Dupla.	101
Figura 4.15.	Diagramas de evolução da Condutividade Elétrica nos chorumes das Colunas D e E com curvas médias.	103
Figura 4.16.	Diagramas de concentração de Na^+ no chorume das Colunas D e E.	103
Figura 4.17.	Diagramas de concentração de K^+ no chorume das Colunas D e E.	104
Figura 4.18.	Diagramas de pH das Colunas D e E.	104
Figura 4.19.	Diagramas de concentração dos íons metálicos Pb, Cu e Ni no chorume das Colunas D e E.	105
Figura 4.20.	Diagramas de Eh das Colunas D e E.	106
Figura 4.21.	Diagramas de concentração de cromo nas Colunas D e E.	106
Figura 5.1.	Tendência do pH das células A, B e C-Dupla em função do tempo e curvas médias.	112
Figura 5.2.	Tendência do pH das células C-Simples, D e E em função do tempo.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Caracterização das águas de nascentes (1 e 2) do Aterro I (Campanhas de coleta: 25/04/02, 25/06/02, 22/01/03).	8
Tabela 1.2.	Resultados analíticos das águas subterrâneas de poços do Aterro I (Campanhas de coleta: 07/10/99, 24/02/00, 04/10/00, 20/02/01, 05/06/01).	15
Tabela 1.3.	Resultados analíticos das águas subterrâneas de poços do Aterro II (Campanhas de coleta: 13/03/03, 11/06/03, 24/09/03, 16/12/03).	18
Tabela 2.1.	Composição percentual (em peso) dos componentes dos resíduos sólidos domiciliares e comerciais coletados no Município de São Paulo (Maio-1998).	24
Tabela 2.2.	Evolução da composição média dos resíduos sólidos domiciliares (% em peso) no Município de São Paulo.	24
Tabela 2.3.	Composições dos resíduos sólidos domiciliares de 10 distritos do Município de São Paulo – valores médios.	25
Tabela 2.4.	Composição dos Resíduos Sólidos Domiciliares do Município de São Paulo (1998, 2000, 2003).	26
Tabela 2.5.	Resultados analíticos dos extratos lixiviados e solubilizados da fração pastosa do RSU, Aterro dos Bandeirantes.	26
Tabela 2.6.	Caracterização dos resíduos tóxicos do lixo urbano.	27
Tabela 2.7.	Exemplos de componentes e fontes metálicos do lixo.	29
Tabela 2.8.	Aplicações e materiais associados a metais pesados Pb, Cu, Cr e Ni.	30
Tabela 2.9.	Concentrações tóxicas de metais pesados ou de risco à saúde estabelecidas por lei.	31
Tabela 2.10.	Concentrações de metais pesados em lodos de esgoto da ETE Barueri-SP.	34
Tabela 2.11.	Composição média dos RSD dispostos no Aterro II.	35
Tabela 2.12.	Composição química do lodo de chorume tratado no Aterro II.	35
Tabela 2.13.	Composição média do chorume compilada de trabalhos de literatura por Christensen <i>et al.</i> (2001).	37
Tabela 2.14.	Concentração de substâncias no chorume e outras características em função da idade do aterro.	38
Tabela 2.15.	Variação da composição do chorume com a idade do aterro.	38
Tabela 2.16.	Diferenças entre os modelos de Rees (1980) e Pohland & Harper (1985).	43
Tabela 2.17.	Teores de metais pesados em solos de aterros sanitários, controlados e de lixões brasileiros.	55
Tabela 3.1.	Descrição de campo das amostras de solo referência (referência) coletadas no Aterro I.	59
Tabela 3.2.	Massas de solo de cada intervalo do perfil para composição do solo composto.	59

Tabela 3.3.	Descrição do perfil de solo localizado em jazida próxima ao Aterro II.	60
Tabela 3.4.	Resultado da análise granulométrica dos solos dos aterros.	70
Tabela 3.5.	Mineralogia de amostras de solos dos Aterros I e II.	72
Tabela 3.6.	Valores de pH dos solos dos Aterros I e II.	74
Tabela 3.7.	Resultado das análises químicas dos solos para determinação da CTC.	75
Tabela 3.8.	Composição química dos solos do Aterro I.	76
Tabela 3.9.	Composição química dos solos do Aterro II.	77
Tabela 3.10a.	Resultado das extrações seletivas de metais de solo em água e em HNO ₃ (8M) do Aterro I.	78
Tabela 3.10b.	Dados das extrações seletivas de metais de solo em água e em HNO ₃ (8M) do Aterro II.	78
Tabela 3.11.	Teores de metais pesados (mg dm ⁻³) no chorume do Aterro I.	79
Tabela 3.12.	Teores em mg dm ⁻³ de metais pesados no chorume do Aterro II.	79
Tabela 3.13.	Concentrações de Fe _(II) em mg dm ⁻³ nas camadas de solo das Colunas A e B.	87
Tabela 5.1.	Conteúdo de metais pesados (adsorvidos e estruturais) nos três principais compartimentos do aterro sanitário: lixo, solo e chorume – valores máximo, mínimo e médio.	109
Tabela 5.2.	Resultado das extrações nítricas de íons de metais pesados da Coluna B fixados pelo solo (Aterro I) e lixo.	115
Tabela 5.3.	Resultado das extrações nítricas de íons de metais pesados da Coluna C.	115
Tabela 5.4.	Resultado das extrações nítricas de íons de metais pesados da Coluna E.	115

1. INTRODUÇÃO

Dentre todas as formas de destinação final de Resíduos Sólidos Urbanos existentes, o aterro sanitário tem se mostrado a mais usual, atendendo a demandas cada vez maiores de lixo, principalmente nos grandes centros urbanos.

O aterro sanitário é uma obra de engenharia para confinamento de resíduos no menor espaço possível, visando diminuir os impactos ambientais (ABNT, 1992). O aterramento é realizado conforme normas operacionais e técnicas específicas, assegurando controle ambiental de todo o processo de armazenagem dos resíduos e evitando danos ou riscos à saúde pública. Os resíduos são dispostos em camadas compactadas e cobertas periodicamente com material inerte ao fim de cada dia de trabalho. Além disso, oferece medidas estruturais de segurança como impermeabilização de base, drenagem, coleta e tratamento de chorume e eliminação de gases gerados no interior das células. Realiza-se, também, monitoramento constante da qualidade das águas subterrâneas e do recalque e deformação que sofrem o aterro.

Muitas Prefeituras Municipais, responsáveis pelo gerenciamento de resíduos sólidos, assumiram o compromisso de abolir sistemas antigos de disposição de lixo em locais considerados inadequados, como vazadouros a céu aberto, e adotar sistemas que ofereçam maior controle.

No Estado de São Paulo, com a instituição do Programa Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares, em 1997, 441 municípios com irregularidades na destinação final de resíduos urbanos firmaram um compromisso (Termo de Ajustamento de Conduta), definindo prazos e atividades a serem realizadas para regularização ambiental das instalações de destinação de lixo em operação (CETESB, 2002).

Atualmente, são geradas no Estado de São Paulo 20 256 ton/dia de resíduos, com média de 0,58 kg/hab/dia. Desse total, conforme a classificação do Inventário Estadual de Resíduos Sólidos, 70,4 % (14 260 ton/dia) são destinados a sistemas de disposição considerados seguros quanto a locação, tecnologia e operação; 13,1 % (2 663 ton/dia) dispostos em sistemas controlados e 16,5 % (3 333 ton/dia) inadequadamente dispostos (CETESB, *op. cit.*).

Segundo estimativas da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2003), em todo país coletam-se cerca de 228 000 ton/dia de resíduos sólidos urbanos, que são distribuídos principalmente a aterros controlados (37%), aterros sanitários (36%) e vazadouros a céu aberto (21,3%). Constatou-se que em dez anos a porcentagem de resíduos destinados a

lixões foi reduzida em três vezes, enquanto a porcentagem de resíduos destinados a aterros aumentou em igual proporção, no mesmo período.

Apesar das melhorias observadas quanto à destinação e aspectos estruturais, operacionais e de proteção ambiental, enormes volumes de lixo são ainda gerados por uma população crescente, acarretando perspectiva de que não se anulem as possibilidades de rápido esgotamento da capacidade dos aterros sanitários.

Isto leva a outro problema maior: a necessidade do estabelecimento de diretrizes e ações político-administrativas efetivas para a implantação de um Gerenciamento de Resíduos Sólidos, nos três níveis de governo (federal, estadual e municipal). Este gerenciamento deve focar inclusive, o reaproveitamento máximo dos resíduos (reutilização e reciclagem) e minimização de sua geração. Assim, áreas destinadas a construção de aterros, que são cada vez mais escassas dada suas especificidades (localização, extensão, atributos físicos, logísticos etc.) e exigências para implantação, seriam poupadas enquanto os aterros em funcionamento teriam sua vida útil prolongada.

Neste sentido, idealmente, os aterros deveriam ser destinados somente a resíduos não reaproveitáveis como os de uso higiênico, embalagens contaminadas, cinzas de incineradores, materiais misturados, plásticos não recicláveis, lodos de diversos tratamento (água, esgoto, calhas de rios) etc.

A realidade, contudo, é que ainda grande parte do lixo não é separada desde sua origem. No Município de São Paulo, estima-se que apenas 8 % (1 280 ton) do lixo diário coletado sejam encaminhados a centros de triagem e usinas de compostagem, visando separação dos resíduos quanto ao tipo para posterior reciclagem ou reaproveitamento. Desta pequena parcela, reciclam-se 2 %; 51 % são transformados em composto orgânico, e os demais 47 % são rejeitados e encaminhados para aterros (LIMPURB, 2003a).

A maior parte (cerca de 90%) do resíduo urbano gerado, portanto, não passa por processos de separação de componentes reutilizáveis, o que ocasiona desperdícios de materiais.

Um dos principais componentes de todo material descartado é a matéria orgânica de restos alimentares. Ela pode, em Usinas de Compostagem, ser reciclada por processo microbiológico de decomposição e seu produto aplicado ao solo, incorporando nutrientes e atuando como condicionador para melhoria de suas características. A instalação e funcionamento de uma usina de compostagem permite, em média, redução de 70% da tonelagem de lixo destinada ao aterro, aumentando sua vida útil (SÃO PAULO, 1998). Para que não se comprometa a composição do composto deve-se garantir, todavia, adequada triagem dos resíduos orgânicos em relação aos demais

componentes do lixo (vidro, metais, plásticos etc.), principalmente daqueles considerados perigosos e tóxicos. O ideal, portanto, seria sua separação já nas residências.

Atualmente, compostos de lixo urbano apresentam características inadequadas para uso e aplicação agrícola, devido a presença de substâncias tóxicas como metais pesados em sua composição (GROSSI, 1993; AZEVEDO *et al.*, 1999; EGREJA FILHO *et al.*, 1999).

Grossi (*op. cit.*) avaliou a qualidade dos compostos de 21 usinas de compostagem distribuídas em 9 estados brasileiros. Adotou, como referência, valores de tolerância de metais no composto maduro aceitos na Alemanha, uma vez que no Brasil ainda não foram estabelecidos tais limites, sendo estes: Pb=150 mg kg⁻¹, Cu=100 mg kg⁻¹, Zn=400 mg kg⁻¹, Cr=100 mg kg⁻¹, Ni=50 mg kg⁻¹, Cd=1,5 mg kg⁻¹ e Hg=1,0 mg kg⁻¹ (base seca). Grande parte das amostras (maduras, semi-maduras e cruas) analisadas revelaram teores elevados de metais. Das amostras semi-maduras, 82% apresentaram valores de Cu entre 116 e 2 986 mg kg⁻¹; 79 % apresentaram Hg entre 1,0 e 10,6 mg kg⁻¹; 65 % com Pb entre 57 e 1 272 mg kg⁻¹; 61 % com Cr entre 103 a 254 mg kg⁻¹; e 55 % com Zn entre 410 e 1 685 mg kg⁻¹.

Dentre as substâncias tóxicas que chegam aos aterros e lixões os metais pesados merecem especial atenção e têm sido alvo de pesquisadores do mundo inteiro, em função das reações adversas que podem causar aos organismos quando de alguma forma são por eles absorvidos em teores inadequados.

Há a preocupação de que estes metais, presentes nos resíduos armazenados nas células de lixo dos aterros, possam ser liberados e transportados pelo chorume com o passar do tempo. Desconhecem-se, no entanto, os processos pelos quais eles possam ser liberados e em quais quantidades. Os modelos até o momento propostos, garantem imobilização dos metais em condições alcalinas no interior dos aterros por centenas de anos.

Trabalhos sobre atenuação e mobilização de metais pesados no interior de aterros enfatizam a degradabilidade da matéria orgânica e as condições químicas associadas às fases de degradação, destacando os mecanismos de complexação e de sorção dos íons metálicos às partículas coloidais orgânicas.

Praticamente, esses estudos, não consideram a possível interferência das camadas de solo compactado, utilizadas como cobertura diária de lixo, na retenção de íons de metais pesados.

O recobrimento diário de resíduos nos aterros sanitários, assim como impermeabilização do terreno, drenagem de chorume e de gases etc. são exigências técnicas regulamentadas em normas como a NBR-8419 (ABNT, 1992) e NBR-13896

(ABNT, 1997) que visam controle e proteção ambientais. No Brasil, a técnica de recobrimento tornou-se prática comum nos aterros sanitários e controlados, mas não se aplica a lixões.

Dentre os materiais inconsolidados e inertes utilizados na cobertura de resíduos sólidos, o solo tem sido o mais amplamente aplicado e desempenha funções geotécnicas, sanitárias, ambientais e mesmo estéticas no funcionamento de um aterro. Normalmente, utiliza-se material extraído durante a preparação da área destinada à construção do aterro e solos provenientes de jazidas próximas. Caso contrário, utilizam-se materiais disponíveis, como solos de origens diversas (de fundação de construções), entulhos e mesmo sedimentos de leitos de rios.

A aplicação da cobertura diária visa: (a) dificultar/minimizar a entrada de águas de chuva no interior do resíduo aterrado evitando aumento no volume de chorume; (b) proteger a superfície das células sanitárias para evitar/reduzir a proliferação de vetores de doenças (rato, mosca, urubu etc.), dificultando seu acesso aos resíduos; (c) impedir o espalhamento de materiais leves (papéis, plásticos), pela ação dos ventos; (d) permitir tráfego de veículos; (e) evitar escape descontrolado de gases e vazamento de chorume; (f) reduzir exalação de odores; (g) possibilitar crescimento de vegetação e, de especial atenção neste trabalho, (h) a retenção de substâncias, funcionando como um filtro (BRUNER & KELLER, 1977; CHRISTENSEN *et al.*, 1992; IPT, 1995; EZAKI *et al.*, 2003).

Esta última função não é um aspecto tratado com a devida importância, apesar do grande papel desempenhado pelo solo no processo de incorporação/atenuação de poluentes. Normalmente, as características químicas e mineralógicas são consideradas somente no projeto de implantação de um aterro, apenas em função dos riscos de escape de chorume do aterro/lixão.

Em geral, os trabalhos relacionados às propriedades de solos utilizados em aterros enfatizam suas características físicas, como as respostas geotécnicas (compressibilidade, colapsividade, compactação, textura, permeabilidade etc.) frente ao aterramento de lixo e às condições climáticas locais. Em contrapartida, alguns estudos como os de Heitzmann Jr (1999), Nascimento (2002) e Rodrigues (2002), abordaram o comportamento de metais pesados em solos e águas contaminados no entorno de aterros e lixões.

Nota-se a escassez de estudos sobre os mecanismos de atenuação de substâncias associados aos tipos de solo utilizados e disponíveis para a cobertura de resíduos em aterros. Além disso, dada a variedade de solos existentes, devem ser investigados os tipos mais adequados e eficazes, bem como melhoraria de suas propriedades. Outra importante questão é a influência do tipo de solo na composição final do chorume drenado do aterro.

Diante desta constatação e visando ampliar a discussão nesse caminho, este trabalho visa mostrar o papel do solo de cobertura no controle da qualidade ambiental e sua capacidade de incorporar íons metálicos como Pb, Cu, Cr e Ni. Tem como proposta contribuir com o estudo das propriedades químicas, físico-químicas e mineralógicas do solo e sua interação com os metais pesados presentes no lixo e chorumes do aterro. Para tanto, foram caracterizados solos de dois aterros da Região Metropolitana de São Paulo.

1.1 OBJETIVOS

- * Determinar mecanismos de fixação e mobilidade de íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr, Ni) associados a solos de dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo.
- * Reproduzir em escala laboratorial células sanitárias com características semelhantes a dos aterros sanitários estudados.
- * Estabelecer correlações entre dados de campo - solo, lixo, chorume - e experimentais, objetivando melhor compreensão da dinâmica de aterros sanitários.

1.2 LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Os fenômenos químicos e físico-químicos que ocorrem num aterro sanitário devem ser acompanhados *in situ* para a obtenção de maior controle sobre a simulação de células sanitárias em colunas. Nesse sentido, foi imprescindível utilizar o aterro como modelo para a reprodução de suas características.

Selecionaram-se dois aterros, denominados Aterros I e II, com algumas características distintas quanto aos aspectos construtivos, operacionais e ao tipo de resíduo aterrado. O primeiro é de responsabilidade da administração municipal e o segundo consiste em empreendimento privado, ambos em funcionamento há mais de 15 anos.

LOCALIZAÇÃO

Os aterros sanitários situam-se dentro dos limites administrativos da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) – SP, como mostra a Figura 1.1.

O **Aterro I** localiza-se na porção oeste da Grande São Paulo, nas proximidades do limite entre os Municípios de São Paulo e Caieiras. A área do terreno é de aproximadamente 1 300 000 m², distribuídos numa faixa de cerca de 2 100 m de extensão e 600 m de largura.

O **Aterro II** situa-se na porção sudeste da Região Metropolitana de São Paulo, no Grande ABC, ocupando área de aproximadamente 470 000 m².

(Fonte: Adaptado do Mapa Rodoviário do Estado de São Paulo, 2000).

Figura 1.1. Localização dos Aterros Sanitários I e II, estudados na Região Metropolitana de São Paulo-SP.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

GEOMORFOLOGIA E HIDROGRAFIA

Os aterros sanitários situam-se em região colinosa e de morros da Unidade Morfoescultural do Planalto Atlântico, conforme o Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (ROSS, 1997).

O **Aterro I** insere-se no domínio do Planalto Jundiá, caracterizado por colinas e morros altos a pouco elevados, com topos arredondados e vertentes com perfis convexos a retilíneos (IPT, 1981a; ROSS, *op. cit.*). A topografia local é acidentada com declividades acima de 15%, desníveis altimétricos de aproximadamente 100 m e altimetria variando de 750 m a 850 m (ROSS, *op. cit.*). Alguns espigões de relevo montanhoso nos arredores da área, normalmente sustentados por quartzitos, como o Pico do Jaraguá, podem atingir altitudes mais elevadas, entre 900 m e 1100 m (CARNEIRO, 1983).

A rede de drenagem é densa e apresenta padrão dendrítico. Os vales são abertos a fechados com planícies aluvionares interiores desenvolvidas (IPT, *op. cit.*). O principal curso d'água da região é o Rio Juqueri, cuja bacia hidrográfica está vinculada a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos da Bacia do Alto Tietê (UGRHI 06).

O Rio Juqueri e todos os seus afluentes, com exceção do Rio Juqueri-Mirim, no seu trecho integrante do Reservatório de Pirapora (Municípios de Santana de Parnaíba e Pirapora do Bom Jesus), são corpos que se inserem na *Classe 4* quanto aos padrões de qualidade das águas, conforme Decreto Estadual 10 755, de 22/11/77. Estas águas, segundo a Resolução CONAMA 20/86, podem ser destinadas somente a usos menos exigentes, como navegação ou harmonia paisagística. Entre os corpos d'água que se destacam quanto à proximidade do Aterro I estão os córregos Manquinho e São Miguel, tributários do Rio Juqueri.

Durante a implantação do Aterro I foram realizadas obras que modificaram características naturais do terreno, como rebaixamento e drenagem de nascentes (na atual área operante).

Foram identificadas 7 nascentes, das quais restam apenas duas, uma associada à resquício de mata (Nascente 1) e outra rebaixada (Nascente 2) (Fotos 1 e 2). Amostras de águas destes cursos foram coletadas em trabalhos prévios como Komati (2002) e durante caracterização do Aterro para avaliação da qualidade.

A proximidade à rodovia e à caixa coletora de chorume devem influir nos teores elevados de nitrato, nitrito e cloretos e, eventualmente de metais pesados como Mn, Ni e Pb que chegam a ultrapassar os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº. 20 para cursos d'água Classes 1 e 2 (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Caracterização das águas de nascentes (1 e 2) do Aterro I (Campanhas de coleta: 25/04/02, 25/06/02, 22/01/03).

Parâmetros Analíticos	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Fe _{total}	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cr _{total}
	mg.dm ⁻³											
Limite de Detecção	0,016	0,005	0,001	0,01	0,05	0,02	0,55	0,04	0,05	0,025	0,008	0,02
Resolução CONAMA 20	250,00	1,00	10,00	0,025	-	0,10	0,10	0,025	0,03	0,02	0,18	Cr(III) 0,50 Cr(VI) 0,05
Nascente 1												
25/ABR/02	76,40	n.d.	0,10	0,03	5,67	3,80	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25/JUN/02	86,11	n.d.	19,27	0,06	n.d.	0,30	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22/JAN/03	175,80	88,38	54,08	2,48	1,92	1,14	1,10	0,03	n.d.	0,02	0,07	0,53
Nascente 2												
25/ABR/02	120,30	n.d.	27,43	0,15	0,05	0,07	n.d.	0,03	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
25/JUN/02	95,95	n.d.	0,05	0,03	7,19	5,41	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22/JAN/03	109,2	n.d.	0,59	0,004	9,26	5,22	0,04	0,05	n.d.	n.d.	0,02	n.d.

Parâmetros de campo	pH	Eh (mV)	Alcalinidade (mg dm ⁻³)	CE (µS cm ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)
Resolução CONAMA 20	6,0 – 9,0	-	-	-	6,00
Nascente 1					
25/ABR/02	-	-	-	-	-
25/JUN/02	7,17	228,00	17,51	0,38	-
22/JAN/03	8,30	74,00	82,57	1,45	2,12
Nascente 2					
25/ABR/02	-	-	-	-	-
25/JUN/02	5,83	-38,00	155,14	0,64	-
22/JAN/03	5,84	-135,00	97,59	0,75	0,93

O Aterro II situa-se no domínio do Planalto Paulistano/Alto Tietê, onde dominam espigões e morros altos e médios, suavizados, com altimetria variando de 800 m a 1 000 m e declividades entre 10% e 20% (IPT, 1981a; ROSS, 1997). A área do aterro insere-se no contexto geomorfológico da Morria Embu, caracterizada por um sistema de relevos de morros paralelos com serras restritas e de morrotes baixos, com topos arredondados e abaulados, vertentes convexas a retilíneas e declividades médias de 10 % (IPT, *op. cit.*). A topografia local apresenta desníveis de 30 m a 70 m e áreas relativamente planas devido antigas extrações de areia que descaracterizaram sua feição original.

A rede de drenagem é densa, podendo estar associada a planícies aluvionares restritas (IPT, *op. cit.*). Entre os principais cursos d'água destacam-se o Córrego da Serraria e Ribeirão Pedra Branca, considerados de *Classe 4* quanto aos padrões de qualidade das águas, que pertencem à Bacia do Rio Tamanduateí, também vinculada à Bacia Hidrográfica do Alto Tietê (UGHRI 06).

FOTO 1. Águas provenientes da Nascente 1, próxima a resquícios de mata no interior do Aterro I.

FOTO 2. Águas da Nascente 2 no Aterro Sanitário I.

CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS

Os Aterros I e II encontram-se dentro dos limites da Bacia do Alto Tietê. Nesta região, o clima sofre influência direta dos efeitos orográficos associados à proximidade do Oceano Atlântico, cujo deslocamento de massa de ar eleva os índices pluviométricos, com atenuação gradual para o interior (DAEE, 1975).

Conforme classificação de Köppen, as áreas onde estes aterros se situam enquadram-se em dois grupos, Cwb e Cfb, que correspondem a clima úmido de temperaturas brandas, com inverno seco ou sem estação seca nitidamente definida (SETZER, 1946). Ambos apresentam temperaturas médias que não atingem 22 °C no mês mais quente e que não chegam a 18 °C no mês mais frio. No tipo Cwb o total de chuvas no mês mais seco é inferior a 30 mm, enquanto no Cfb varia de 30 mm a 60mm.

Dados pluviométricos obtidos do posto meteorológico mais próximo a cada aterro, mostram precipitações médias anuais, no período de 1978 a 1997, correspondentes a 1 400 mm e 1 600 mm, respectivamente, para a região dos Aterros I e II (Figura 1.2).

O mapa de isóietas de distribuição das precipitações médias anuais do Alto Tietê (DAEE, 1975) demonstra, para região associada ao Aterro I, valores de 1 300 a 1 400mm; e para o Aterro II, precipitação anual de 1 500 mm.

Valores médios de precipitação relativos aos meses de janeiro a março apresentam-se mais elevados no Posto E3-237. Isso se deve à relativa proximidade do Aterro II à Serra do Mar e à mata atlântica ainda presente. Nota-se no sentido do interior da Bacia do Alto Tietê, no Posto E3-030, sensível diminuição da precipitação no período chuvoso, bem como no total anual, em relação ao E3-237.

Figura 1.2. Precipitações mensais medidas nos Postos Meteorológicos Perus (a) e Sertãozinho (b). (Fonte: DAEE-CTH, 1997).

GEOLOGIA E HIDROGEOLOGIA LOCAIS

Aterro I

O contexto geológico regional em que se insere a área de estudo, compreende micaxistos e/ou metarenitos de médio grau metamórfico, xistos miloníticos em zonas de movimentação tectônica (Pré-Cambriano) e depósitos elúvio-coluviais correlatos (Terciário-Quaternário) (EMPLASA, 1980).

As rochas metamórficas são atribuídas a seqüências metassedimentares do Gr. São Roque (Proterozóico Superior), principal grupo litológico que engloba biotita e/ou muscovita-xistos, clorita-xistos e quartzo-xistos com intercalações de metassiltitos, filitos, metagrauvacas, calcários dolomíticos e rochas calcio-silicatadas (IPT, 1981b).

Conforme mapeamento geológico de detalhe da Folha Pico do Jaraguá (CARNEIRO, 1983) ocorrem na área do Aterro I duas unidades de uma seqüência metavulcanossedimentar: *metassedimentos detríticos com predomínio de metapelitos* (micaxistos finos - PSsXf, xistos porfiroblásticos - PSsXp) e *metassedimentos químicos e químico-detríticos* (rochas cálcio-silicáticas bandadas - PSsCs) (Figura 1.3).

Os Micaxistos finos (PSsXf) constituem-se de quartzo-muscovita-xistos, quartzo-biotita-muscovita-xistos, sillimanita-quartzo-muscovita-xistos, localmente feldspáticos e microporfiroblásticos ou bastante quartzosos. Apresentam intercalações mais freqüentes de metarenitos, metarcóseos, quartzitos, filitos, rochas calcio-silicáticas e anfibolitos. A mineralogia predominante é quartzo, muscovita, biotita, com microporfiroblastos ocasionais de estauroлита, sillimanita e/ou granada.

Ainda, segundo Carneiro (*op. cit.*), os Xistos porfiroblásticos (PSsXp) correspondem a xistos de granulação fina a média, muito localmente grosseiros; geralmente alterados de coloração avermelhada e arroxeadas. Seus porfiroblastos de granada, estauroлита e sillimanita ocorrem na forma de cristais lenticulares, alongados segundo foliação, mili-submilimétricos. Apresentam intercalações menores de metarenitos finos, rochas cálcio-silicáticas e anfibolitos.

Rochas cálcio-silicáticas bandadas (PSsCs) apresentam-se nos afloramentos, como rochas muito alteradas, com alternância de níveis avermelhados ou roxos, e níveis amarelados (argilosos) ou raramente brancos. Ocasionalmente ocorrem filitos, cinzentos, mosqueados, em níveis centimétricos. A origem dessas rochas foi atribuída a antigas margas (rochas químico-detríticas impuras) com alguma contribuição tufácea que teria originado algumas bandas anfibolíticas (COUTINHO *apud* CARNEIRO 1983; EMLASA, 1980).

Figura 1.3. Mapa geológico de área que abrange o Aterro I. (Fonte: Carneiro, C.D., 1983. Mapa Geológico da Região do Pico do Jaraguá (SP) - Folha Sul, esc. 1:20.000).

De modo geral estes litotipos encontram-se atualmente em fase bastante alterada no local (entorno do aterro), com resquícios de material micáceo e, às vezes, com algumas feições estruturais e texturais ainda reconhecíveis (Fotos 3 e 4).

Os depósitos aluvionares inconsolidados constituídos por sedimentos argilosos, argilo-siltosos e arenosos (Coberturas Cenozóicas) foram removidos para a implantação do aterro. Encontravam-se nas porções topograficamente mais baixas, junto às drenagens, principalmente na porção sudoeste do aterro (Figura 1.3).

Solos

Durante a fase de regularização do terreno para implantação do aterro, extraíram-se materiais inconsolidados que foram armazenados e aproveitados como material de cobertura diária dos resíduos sólidos em fases posteriores.

Dentre estes materiais predominaram argissolos (antigo PVA – podzólico vermelho-amarelo), conforme classificação do Mapa Pedológico do Estado de São Paulo (OLIVEIRA *et al.*, 1999).

Das encostas foram retirados solos coluvionares e material saprolítico de alteração de mica-xistos, xistos porfiroblásticos e rochas cálcio-silicáticas, cujas espessuras atingiram até 30 m. Materiais aluvionares contendo matéria orgânica, e com cerca de 3,5 m de espessura, também foram aproveitados na cobertura dos resíduos.

Hidrogeologia Local

Antes da remoção dos materiais inconsolidados para implantação da atual área operante do aterro, a rocha alterada constituía aquífero livre, com espessura saturada desconhecida no local (CETESB, 1995).

Sondagens a percussão realizadas nas encostas do terreno, com profundidades de 17 m a 30 m, não atingiram a superfície potenciométrica. Os níveis d'água atingiram profundidades de 20 m a 50 m nos divisores de águas, apresentando-se aflorantes ou com pequenas profundidades ao longo dos vales, onde ocorriam depósitos aluvionares (CETESB, *op. cit.*). O fluxo subterrâneo ocorria das áreas topograficamente mais elevadas em direção às linhas de drenagem principal, sendo a descarga principal no sentido noroeste (Figura 1.3).

Com a construção do aterro, as propriedades hidrogeológicas locais devem ter sofrido alterações, dada a remoção de materiais naturais e sua substituição por resíduos compactados entre camadas de solo. As águas pluviais e de escoamento superficial passaram a ser drenadas para cursos d'água, alterando o volume de água de recarga natural. Parte da água infiltrada no maciço de resíduo do aterro passou a incorporar-se

FOTO 3. Materiais alterados de rochas xistosas, no limite do Aterro I (Amostra RA-3 - localização na Figura 3.1)

FOTO 4. Materiais alterados com estruturas geológicas preservadas como foliação, xistosidade e crenulação, em talude acompanhando o limite do aterro (Amostra RA-2 - Figura 3.1).

ao chorume proveniente da decomposição da matéria orgânica dos resíduos, sendo drenada e coletada para tratamento. O aterro adquiriu balanço hídrico próprio.

Atualmente, as áreas em atividade são impermeabilizadas, o que não ocorreu na área desativada. Neste local, a infiltração de contaminante contribui para recarga do aquífero local, embora comprometa a qualidade de suas águas subterrâneas.

Foram instalados pela empresa 13 poços de monitoramento no entorno do Aterro, sendo 4 situados nos divisores d'água e os demais localizados nas porções mais baixas do terreno (Figura 3.1, pág. 58).

Com as análises das águas subterrâneas coletadas nestes poços (Tabela 1.2), constata-se, na maioria deles, contaminação por Mn^{2+} , $Fe_{(t)}$ e NO_3^- , além de coliformes fecais, que não serão tratados neste trabalho. Em vermelho foram destacados valores que ultrapassaram os limites estabelecidos pela Portaria Nº 518 de Potabilidade de Águas do Ministério da Saúde.

Tabela 1.2. Resultados analíticos das águas subterrâneas de poços do Aterro I (Campanhas de coleta: 07/10/99, 24/02/00, 04/10/00, 20/02/01, 05/06/01).

POÇO		Fe	Mn	Cl ⁻	N-NO ₃	Coliformes Totais (NMP/100ml)
		mg L ⁻¹				
P3	mín.	<0,03	<0,03	2,50	<0,02	23
	máx.	3,00	0,75	10,00	0,20	41
	média	0,73	0,19	6,10	0,13	23
P4	mín.	<0,03	0,04	6,50	0,21	23
	máx.	-	0,30	16,00	0,32	460
	média	<0,03	0,14	12,70	0,28	164
P5	mín.	<0,03	0,16	3,50	<0,02	23
	máx.	4,60	6,10	50,00	0,10	1100
	média	2,34	4,30	15,70	0,05	629
P6	mín.	0,30	0,01	9,40	<0,03	9
	máx.	6,40	5,52	110,00	0,62	1100
	média	2,25	3,89	76,78	0,25	666
P6A	mín.	<0,03	0,17	17,50	0,37	9
	máx.	0,08	8,36	24,50	2,46	23
	média	0,04	4,81	20,60	1,11	14
PM3	mín.	<0,03	1,96	5,10	0,18	4
	máx.	0,32	2,90	32,00	9,05	23
	média	0,12	2,45	32,62	4,31	12
PM6	mín.	<0,03	0,08	5,50	<0,02	4
	máx.	1,12	5,50	30,00	0,23	43
	média	0,28	1,57	21,20	0,06	23
PM4	mín.	<0,03	<0,02	1,00	0,16	23
	máx.	0,10	7,25	4,50	0,16	150
	média	0,06	1,61	2,40	0,07	75
Portaria Nº 518		0,30	0,10	250,00	10,00	ausência em 100mL

NN: valores que ultrapassaram limites da Portaria de Potabilidade

(Fonte: Dados fornecidos pela Empresa)

Aterro II

Este aterro localiza-se numa região onde predominam rochas pré-cambrianas (Proterozóico Superior) do Grupo Açungui, composto de migmatitos e gnaisses graníticos do embasamento atribuídos ao Complexo Embu, e rochas metassedimentares do Complexo Pilar, ambos intrudidos por corpos graníticos da Facies Cantareira (IPT, 1981b). Sedimentos cenozóicos distribuem-se associadamente a aluviões fluviais (quaternários) e a depósitos elúvio-coluviais ou à Formação São Paulo (terciários) (EMPLASA, 1980).

Os mapeamentos realizados por CPRM (1990) mostram que na área do aterro dominam mica xistos (muscovita-biotita-quartzo-xistos) e xistos porfiroblásticos com sillimanita e cianita, intercalados a corpos migmatíticos métricos, ambos intrudidos por granito (Figura 1.4).

Os xistos apresentam-se muito alterados, com coloração vermelho-arroxeadas e planos milimétricos de quartzo e mica que se encontram estirados paralelamente à foliação principal. Localmente, são feldspáticos e migmatizados, podendo estar associados a pegmatitos.

Ainda segundo CPRM (*op. cit.*), os migmatitos foram interpretados como sendo resultantes da fusão parcial de seqüências supracrustais, apresentando em seu conjunto paleossoma de xistos, pegmatóides, restos de rochas metabásicas e, possivelmente, cálcio-silicatadas, além de lentes gnaíssicas. Os migmatitos encontram-se intercalados aos xistos, ou como enclaves. Apresentam-se muito alterados, com alternância de bandas claras (quartzo, caulim) e escuras (minerais máficos, micas), descontínuas e pouco regulares.

Os granitos foram classificados como monzo a sienogranitos porfiróides a equigranulares, leucocráticos, com granulação média a grossa e apresentam matriz de composição tonalítica a granítica. Constitui-se de quartzo, feldspato e biotita e como minerais acessórios, de turmalina (<5%) e epidoto.

Solos

No aterro, bem como em sua área de influência, predomina o solo saprolítico associado à alteração de xistos, que apresenta espessura ao redor de 6 m, coloração marrom-amarelada e textura argilo-siltosa (CPRM, *op. cit.*). Este solo é classificado como cambissolo (OLIVEIRA *et al.*, 1999).

Ocorre também, em menor escala, solo de alteração do granito com de espessura, no máximo, de 1 m, cor vermelho-amarelada, grãos angulosos e milimétricos de quartzo, feldspato e mica, em matriz de textura areno-silto-argilosa (CPRM, *op. cit.*).

Figura 1.4. Mapa geológico de área que abrange o Aterro II. (Fonte: CPRM, 1990).

Hidrogeologia Local

Dois sistemas hidrogeológicos podem ser reconhecidos na área e imediações deste Aterro. Um deles está associado a rochas graníticas fraturadas, aflorantes ou encobertas. Encobre o primeiro, outro sistema, na forma de mantos de intemperismo, sedimentos aluvionares ou como rejeito de mineração, com espessuras não superiores a 10 m.

A empresa que opera o aterro realiza o monitoramento trimestral da qualidade das águas subterrâneas, através de 7 poços instalados ao redor de sua área (Figura 3.3, pág. 65).

Os dados apresentados na Tabela 1.3, demonstram que as águas dos poços apresentam teores acima do permitido pela Portaria de Potabilidade do Ministério da Saúde para alguns parâmetros como Mn^{2+} , $Fe_{(t)}$, Al^{3+} , Cl^- , F^- , N-amoniaco e coliformes fecais, que também não serão tratados neste trabalho.

Tabela 1.3. Resultados analíticos das águas subterrâneas de poços do Aterro II (Campanhas de coleta: 13/03/03, 11/06/03, 24/09/03, 16/12/03).

POÇO		Fe	Mn	Al	Cl ⁻	F ⁻	N-Amoniacal	Coliformes Totais (NMP/100mL)
		mg L ⁻¹						
P1	mín.	2,98	5,8	1,08	162,00	1,08	1,35	9,00
	máx.	9,50	50,50	3,50	336,00	2,90	5,20	1100,00
	média	5,37	18,25	1,50	274,43	2,37	2,47	341,00
Sem nome	mín.	0,50	2,80	-	34,50	0,12	3,89	4,00
	máx.	6,00	40,20	-	35,67	0,16	9,2	43,00
	média	3,16	14,13	<0,2	64,39	0,14	7,25	28,25
P9	mín.	0,20	5,90	-	43,30	0,12	5,04	<2,0
	máx.	0,40	22,60	-	77,00	0,26	9,23	4,00
	média	0,29	10,51	<0,2	57,18	0,18	7,52	2,49
P11	mín.	3,09	10,80	-	<1,0	0,08	4,05	75,00
	máx.	25,00	32,80	-	78,00	1,74	19,1	1100,00
	média	13,27	21,03	<0,2	40,82	0,49	9,24	592,00
P12	mín.	2,50	22,5	-	58,00	0,02	1,69	9,00
	máx.	10,50	30,50	-	61,80	0,04	11,77	1100,00
	média	6,50	26,50	<0,2	59,90	0,03	6,73	554,50
P18	mín.	12,00	13,8	-	38,40	0,09	14,8	460,00
	máx.	21,50	25,00	-	39,00	0,15	27,32	1100,00
	média	16,75	19,40	<0,2	38,70	0,12	21,06	780,00
Portaria Nº 518 – Potabilidade de Águas		0,30	0,10	0,20	250,00	1,50	1,50	ausência

NN: valores que ultrapassaram os limites da Portaria de Potabilidade

(Fonte: Dados fornecidos pela Empresa)

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ATERRO SANITÁRIO

Os métodos construtivos e operacionais adotados na implantação de um aterro sanitário dependem, principalmente, do tipo de terreno podendo ser executados acima ou abaixo do nível original do terreno (CETESB, 1997).

Em relevos acidentados (encosta ou depressões) a configuração do aterro é em forma de escada. Os resíduos são descarregados por caminhões basculantes junto à base do desnível e compactados por trator de esteiras em movimentos ascendentes, de encontro ao desnível, formando rampas com taludes de inclinação aproximada 1:3 (V:H). Uma camada de solo (de 20 a 50 cm) é aplicada similarmente ao lixo, na base do talude, espalhada e compactada sobre os resíduos em toda a sua extensão, com o auxílio de tratores, formando uma célula sanitária ou célula de lixo.

Outra forma, em aterros muito grandes, é a aplicação ininterrupta da cobertura, de cima para baixo sobre a superfície dos resíduos compactados, à medida que as frentes avançam e atingem alturas de cerca de 5m.

Se o terreno for plano os desníveis são criados a partir da compactação de lixo formando uma elevação na forma de tronco de pirâmide. A partir desta célula-mãe coberta com solo são compactadas outras células.

Os aterros construídos abaixo do nível do terreno são aproveitamentos de áreas escavadas durante exploração de jazidas minerais, ou áreas de empréstimo de onde se retira solo para uso em obras de engenharia. Eventualmente, erosões (voçorocas) e pedreiras desativadas (com formato em concha) podem ser utilizadas, com a condição de estudo técnico criterioso que viabilize a implantação do aterro.

Escavação de valas ou trincheiras, com dimensões e configurações projetadas conforme resíduos a serem aterrados, são apropriadas para municípios que geram baixa quantidade de resíduos e que não dispõem de muitos recursos em equipamentos para sua operação. Destina-se também a resíduos especiais, cujo estado físico (líquido pastoso) impedem a compactação convencional (CETESB, *op. cit.*). A trincheira é aplicável a áreas onde haja material de cobertura suficiente para recobrimento diário e final de lixo e onde o nível d'água subterrâneo não esteja próximo à superfície. Assim como nos outros métodos, as trincheiras devem ser impermeabilizadas por membrana sintética e/ou por argila de baixa permeabilidade, limitando o movimento de gases e a infiltração de chorume no solo (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993; CETESB, *op. cit.*).

ASPECTOS CONSTRUTIVOS DOS ATERROS ESTUDADOS

ATERRO I

Antes da implantação do aterro removeu-se a cobertura vegetal e extraíram-se solos inconsistentes, colapsáveis ou muito permeáveis que pudessem instabilizá-lo posteriormente.

Foram identificadas nascentes, córregos e pontos de alagamento para implantação de sistema de captação e drenagem das águas para fora da área do aterro, evitando contato com na fundação impermeabilizada do aterro.

A base do aterro, bem como as encostas, foram isolados com camada de 1,5 m (espessura mínima) de material argiloso compactado, de permeabilidade inferior a 10^{-7} cm.s⁻¹ (*liner*) e manta de Polietileno de Alta Densidade-PEAD, com 2 mm de espessura. Esta manta sintética foi também protegida com camada de solo de 1 m, garantindo seu perfeito estado durante tráfego de máquinas, rasgo ou punção (KAIMOTO, 1998).

Em seguida, implantou-se sistema de drenagem de fundo na configuração espacial de "espinha de peixe", para coleta de chorume. Os drenos de fundo consistem de tubos perfurados e envoltos por brita, que conduzem o líquido para caixas de armazenamento no ponto mais baixo do terreno, de onde é enviado para tratamento. A partir destas galerias são construídos poços verticais de chorume e gás, distando cerca de 50 m entre si, constituídos de tubo central de concreto armado, perfurado, envolto por material granular e tela metálica. Estes drenos verticais são elevados pela superposição de tubos, conforme o alteamento de células sanitárias (KAIMOTO, *op cit.*).

No Aterro I, a disposição de resíduos urbanos é executada em configuração tipo escada, aproveitando encostas de relevo acidentado (Figura 2.1). O lixo descarregado diariamente é espalhado junto à base do desnível e compactado formando rampas com taludes de inclinação máxima de 1:4 (V:H) em elevações de 5 m. À medida que as frentes avançam, as células são cobertas com camada de 50 cm de solo (Fotos 5 e 6), material escavado do terreno original, durante fase de regularização do aterro.

Figura 2.1. Esquema da configuração das camadas e células de lixo (Aterro I).

FOTO 5. Descarregamento e compactação de lixo em camadas com formação de uma célula sanitário no Aterro I.

FOTO 6. Recobrimento diário do lixo com solo no Aterro I.

FOTO 7. Configuração das camadas de lixo/solo em escada.

Durante a formação das células são escavadas, por retro-escavadeiras, valas com inclinações de pelo menos 2 % e 4–5 m de profundidade, que interligam os drenos verticais. Os drenos horizontais têm como finalidade coletar escoamentos internos às células e drená-los para os drenos verticais (KAIMOTO, 1998; CETESB, 1997).

O conjunto de células de lixo dispostas em camadas nas áreas desativadas, atingem 97 m de altura e, para as atuais áreas operantes, a última camada já atingiu altura superior a 110 m (Foto 7).

ATERRO II

As características construtivas do Aterro II diferem do anterior, dado o aproveitamento de antiga área de mineração de areia. Consistiu, inicialmente, no preenchimento de extensa cava (Figura 2.2). Quando finalizada, prosseguiu-se a partir do nível do terreno, com elevação das células sanitárias em forma de tronco de pirâmide (Figura 2.3).

Os resíduos descarregados no sopé do talude da frente de trabalho são empurrados por trator esteira contra a camada em formação, em rampa com inclinação 1:3 a 1:2 (vertical:horizontal). Após espalhamento sobre a rampa, os resíduos são compactados em movimento ascendentes de 3 a 5 vezes. Ao atingem 5 m de altura as camadas de lixo são cobertas com camada de solo (10 cm a 15 cm de espessura). Eventualmente, utilizam-se, entulhos de construção.

A base do aterro foi regularizada com declividade de 1,5 % e conta com sistema de drenagem de águas subsuperficiais, coleta e análise de águas superficiais e subterrâneas. Camada de solo argiloso foi implantada sobre colchão de areia, seguida de implantação de manta de PEAD de 2 mm e outra camada de argila protetora. Conta com sistema de drenagem de águas pluviais, chorume e gases, expandido conforme a operação das camadas, marcos geotécnicos, plantio de grama em taludes e cobertura da última camada com tela vegetal e grama.

Figura 2.2. Esquema construtivo do Aterro II durante o preenchimento de cava.

Figura 2.3. Esquema construtivo de células em forma de tronco de pirâmide do Aterro II.

2.2 RESÍDUO SÓLIDO URBANO

Consideram-se resíduos sólidos materiais no estado sólido ou semi-sólido, que resultam das atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Incluem-se lodos provenientes de estações de tratamento de água (ETAs) e esgoto (ETEs), aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição e determinados líquidos que não podem ser lançados na rede pública de esgoto ou corpos d'água (ABNT, 1987a).

Utiliza-se o termo Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) para referir-se aos resíduos gerados na área urbana de municípios e que devem ser gerenciados pela administração pública, embora seja cada vez mais comum a participação do setor privado. Podem se constituir de diversos tipos, como os domiciliares, hospitalares, dos setores de comércio e serviços, serviços públicos (feiras livres, poda, varrição), entulhos etc. e industriais. Destes, os resíduos sólidos domiciliares (RSD), correspondem à maior parte, tendo atingido em 1997 no Município de São Paulo cerca de 65 % (ORTH & MOTTA, 1998).

Os resíduos, principalmente de origem urbana, são popularmente chamados de lixo, possuindo ainda forte conotação de sujeira. Muitos componentes, no entanto, são potencialmente reutilizáveis.

COMPOSIÇÃO GERAL

Os Resíduo Sólidos Domiciliares (RSD) são normalmente caracterizados quanto ao conteúdo de matéria orgânica, vidro, papéis, papelões, plásticos, metais, madeira etc.

determinando-se a porcentagem de cada um destes componentes em relação ao peso total do lixo. As porcentagens variam em função dos hábitos de consumo e renda da população, da região de origem, das atividades dominantes (industrial, agrícola, comercial etc.) entre outros fatores (ANDRADE & SCHALCH 1997; ORTH & MOTTA 1998).

Orth & Motta (*op. cit.*) selecionaram 17 distritos do Município de São Paulo e admitiram que a composição do lixo variava em função da renda familiar média (Tabela 2.1). Os distritos de renda média-baixa e baixa apresentaram valores percentuais elevados de matéria orgânica (chegando a atingir mais de 60%).

Tabela 2.1. Composição percentual (em peso) dos componentes dos resíduos sólidos domiciliares e comerciais coletados no Município de São Paulo (Maio-1998).

Composição gravimétrica do RSD (%)	Classe de Distrito (por renda familiar média)					Média Geral (17 distritos)
	Alta	Média Alta	Média	Média Baixa	Baixa	
Matéria orgânica	45,60	49,50	42,65	50,33	51,82	49,50
Borracha, couros	1,10	1,30	1,80	n.d.	0,38	0,60
Madeira	2,25	2,20	0,25	1,63	0,91	1,30
Metal ferroso	2,20	1,00	2,35	1,80	2,10	1,90
Metal não ferroso	0,65	1,40	0,25	0,93	0,80	0,90
Papel	11,05	13,30	23,00	13,20	10,25	12,00
Papelão	10,60	10,50	5,85	4,66	6,28	6,80
Plástico mole	17,10	12,40	18,3	18,86	19,93	18,90
Plástico duro	6,45	3,40	3,75	3,33	3,90	4,00
Terra, cerâmica	0,50	n.d.	n.d.	0,66	n.d.	0,20
Trapos	1,30	2,80	0,10	2,3	2,48	2,40
Vidros	1,20	2,20	1,80	2,26	1,11	1,50

n.d. = não detectado

(Fonte: Proema Engenharia e Serviços *apud* ORTH & MOTTA, 1998)

Os municípios brasileiros apresentam, em geral, altas porcentagens de matéria orgânica na composição média do lixo: Curitiba (74,6%), Belo Horizonte (73%), Salvador (60,2%), Fortaleza (63,1%), Porto Alegre (55%) (IPT, 2000).

Este elevado percentual, vem sofrendo diminuição nas últimas décadas, como pode ser averiguado no Município de São Paulo (Tabela 2.2). Isso atribui-se ao aumento da quantidade de embalagens, devido o maior consumo de produtos industrializados e redução do descarte de restos de alimentos na preparação de refeições (IPT, *op. cit.*).

Tabela 2.2. Evolução da composição média dos resíduos sólidos domiciliares (% em peso) no Município de São Paulo.

COMPONENTES	1927	1957	1969	1976	1991	1996	1998	2000	2003
Matéria Orgânica	82,5	76,0	52,2	62,7	60,6	55,7	49,5	48,2	57,5
Papel, Papelão e Jornal	13,4	16,7	29,2	21,4	13,9	16,6	18,8	16,4	11,1
Embalagem Longa Vida	-	-	-	-	-	-	-	0,9	1,3
Plásticos (Mole,Duro), PET e isopor	-	-	1,9	5,0	11,5	14,3	22,9	16,8	16,8
Metais Ferrosos	1,7	2,2	7,8	3,9	2,8	2,1	2,0	2,6	1,5
Metais Não Ferrosos (Alumínio)	-	-	-	0,1	0,7	0,7	0,9	0,7	0,7
Trapos, Panos, Couro e Borracha	1,5	2,7	3,8	2,9	4,4	5,7	3,0	*	4,1
Pilhas e Baterias	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1
Vidros	0,9	1,4	2,6	1,7	1,7	2,3	1,5	1,3	1,8
Terra e Pedra	-	-	-	0,7	0,8	-	0,5	1,6	0,7
Madeiras	-	-	2,4	1,6	0,7	-	1,3	2,0	1,6
Diversos	-	0,1	-	-	1,7	2,6	-	9,3*	1,0

*Em 2000, os componentes Trapos, panos, couro e borracha foram incluídos em Diversos.

(Fonte: LIMPURB, 2003b)

A determinação da composição gravimétrica dos resíduos sólidos domiciliares não é realizada em grande parte dos aterros sanitários brasileiros, o que demonstra o desconhecimento e falta de controle. Uma das dificuldades é a composição variável e heterogênea do lixo, exigindo amostragens sistemáticas, temporal e espacialmente e em quantidades adequadas para a obtenção de resultados representativos.

Poucos são os trabalhos de caracterização físico-química e química de resíduos sólidos, obtidos por meio de ensaios de lixiviação (Norma Técnica NBR-10005/87) e solubilização (NBR-10006/87), conforme procedimentos da ABNT (1987b, 1987c). Os extratos lixiviados e solubilizados são analisados quanto às concentrações de determinadas substâncias para enquadrar os resíduos nas classes I (perigosos), II (não inertes) ou III (inertes), conforme a norma NBR-10004 Resíduos Sólidos - Classificação (ABNT, 1987a).

Orth & Motta (1998) apresentaram a caracterização físico-química e química de amostras do RSD de 10 distritos municipais de São Paulo (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Composições dos resíduos sólidos domiciliares de 10 distritos do Município de São Paulo – valores médios.

Parâmetros	Unidade	Classe de Renda Média (distrito)									
		Alta		Média Alta		Média		Média Baixa		Baixa	
		Moema	Alto Pinheiros	Vila Mariana	Vila Mariana	Butantã	Ipiranga	Lapa	São Miguel	Guaianazes	Campo Limpo
Cádmio	mgCd/kg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,40	n.d.
Chumbo	mgPb/kg	36,0	48,0	8,7	8,1	8,1	8,1	34,0	3,9	51,0	11,1
Cobre	mgCu/kg	1,4	9,20	5,0	140,0	12,4	7,2	13,7	22,2	31,4	13,5
Cromo (t)	mgCr/kg	4,8	3,90	n.d.	2,1	4,2	n.d.	4,5	n.d.	6,0	n.d.
Manganês	mgMn/kg	44,4	381,0	15,7	36,7	16,8	13,8	12,8	23,6	25,9	31,6
Mercurio	mgHg/kg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Níquel	mgNi/kg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,0	n.d.	n.d.	n.d.
Zinco	mgZn/kg	68,30	23,6	49,9	140,0	23,2	23,1	23,6	19,2	65,2	26,1
Cálcio	mgCa/kg	3320,0	2200,0	8280,0	3180,0	16,0	2400,0	3990,0	4040,0	6070,0	5050,0
Potássio	mgK/kg	1420,0	3060,0	2630,0	3040,0	1280,0	2760,0	3360,0	2220,0	1190,0	1780,0
Fósforo (t)	mgP/kg	539,0	438,0	699,0	409,0	861,0	608,0	581,0	494,0	11,6	85,1
Carbono	%C	29,9	47,9	16,0	11,9	30,0	23,5	13,1	31,0	24,6	25,5
Hidrogênio	%H	7,5	10,5	8,0	9,2	7,6	8,6	9,0	7,3	8,6	8,5
Nitrogênio	%N	0,3	0,50	0,7	0,6	2,5	0,4	0,2	0,1	n.d.	0,1
Relação C/N		99,7	95,8	22,9	19,8	12,0	58,7	n.d.	310,0	>246	255,0
Material Orgânico	%	37,0	35,8	6,1	18,6	35,7	30,1	18,2	60,6	44,9	25,8
Cinzas a 550°C	%	13,9	2,43	11,0	3,2	4,6	2,5	8,5	5,5	3,3	25,9
Poder Calor. Inferior	Kcal/kg	4561,0	1706,0	815,0	412,0	2052,0	3135,0	1366,0	2463,0	2147,0	1183,0
Umidade	%	49,1	61,8	82,9	78,2	59,7	67,4	73,3	33,9	51,7	48,2
pH		7,5	5,9	8,9	7,0	6,4	7,4	7,0	6,8	6,3	8,2

n.d. não detectado

(Fonte: PROEMA Engenharia e Serviços apud ORTH & MOTTA, 1998)

O Departamento de Limpeza Pública do Município de São Paulo realiza, desde 1998, caracterizações físico-químicas e químicas dos RSD coletados em 31 distritos. Conforme LIMPURB (2003c) as campanhas de amostragem foram realizadas no espaço

de 1 mês, e durante a fase de quarteamento de cada amostra (previamente homogeneizada) selecionou-se um dos montes para extração da cota necessária para análises laboratoriais. Dos cerca de 30 L de resíduo removeram-se, inicialmente, materiais como pedra, vidro, lata etc., para adequada homogeneização, trituração e redução das partículas a 1-2 cm de diâmetro. As determinações analíticas foram realizadas seguindo as Normas ABNT e do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os resultados apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Composição dos Resíduos Sólidos Domiciliares do Município de São Paulo (1998, 2000, 2003).

Parâmetro	1998			2000			2003		
	Média	Máx.	Min.	Média	Máx.	Min.	Média	Máx.	Min.
Cádmio (mgCd/kg)	1,6	6,4	-	0,3	1,3	0,1	-	-	-
Chumbo (mgPb/kg)	21,5	51,0	3,9	28,3	114,0	9,4	72,0	390,0	5,5
Cobre (mgCu/kg)	23,9	140,0	5,0	256,3	2070,0	6,7	85,4	2880,0	4,5
Cromo total (mg Cr/kg)	2,2	6,0	0,0	3,3	16,0	1,8	35,5	113,3	11,0
Manganês (mgMn/kg)	30,2	381,0	12,8	61,4	341,0	25,0	52,4	566,0	5,2
Mercurio (mgHg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Níquel (mgNi/kg)	0,4	5,0	-	18,8	163,0	1,7	13,7	20,1	10,7
Zinco (mgZn/kg)	39,1	140,0	19,2	153,7	1060,0	30,0	92,4	812,0	12,0
Cálcio (gCa/kg)	4,7	8,3	0,016	10,7	20,1	6,2	46,8	68,4	28,7
Fósforo Total (mgP/kg)	299,8	861,0	11,6	111,5	1050,0	11,0	759,2	8010,0	57,8
Potássio (gK/kg)	2,0	3,4	1,2	2,4	7,8	1,6	8,6	25,1	1,0
Carbono (%C)	25,3	47,9	11,9	13,2	23,6	10,0	19,7	54,5	7,6
Hidrogênio (%H)	8,3	10,5	7,3	8,5	9,3	7,7	9,6	14,8	0,4
Nitrogênio (%N)	0,2	2,5	-	0,2	0,4	0,1	0,4	2,2	0,1
Cinzas a 600°C (%)	10,3	25,9	2,4	14,9	24,9	8,3	6,4	27,5	0,3
Voláteis a 600°C	-	-	-	28,1	46,1	22,7	-	-	-
Poder Calorífico Inf. (kcal/kg)	8,0	19,3	1,7	1,3	14,6	0,6	12,0	37,2	1,1
Umidade (%)	51,1	82,9	33,9	56,2	62,9	42,2	51,9	85,4	21,8
pH	7,1	9,0	5,9	4,9	6,9	4,1	6,3	9,2	4,2

(Fonte: LIMPURB, 2003c)

Carvalho (1999) utilizou nestes mesmos tipos de ensaio a fração pastosa do resíduo exumado por sondagem no Aterro dos Bandeirantes (São Paulo-SP), separada durante determinação da composição gravimétrica. Em 14 amostras de 2 furos de sondagem analisadas não foram detectados Pb e Cd (Tabela 2.5); as concentrações de Fe, Mn e Cr apresentaram-se acima dos padrões de potabilidade de água e os resíduos foram classificados como Classe II (não inertes) de acordo com a NBR 10004/87.

Tabela 2.5. Resultados analíticos dos extratos lixiviados e solubilizados da fração pastosa do RSU, Aterro dos Bandeirantes.

Ensaio	Lixiviação		Solubilização	
Parâmetros	Límite máximo	Faixa de valores	Límite máximo	Faixa de valores
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0,5	n.d.	0,005	n.d.
Chumbo (mg.L ⁻¹)	5,0	n.d.	0,05	n.d.
Cobre (mg.L ⁻¹)		0,03 – 0,48	1,0	0,02 – 0,33
Cromo (mg.L ⁻¹)		0,02 – 0,17	0,05	n.d. – 0,30
Ferro (mg.L ⁻¹)		5,95 – 25,00	0,3	0,83 – 14,00
Níquel (mg.L ⁻¹)		n.d. – 0,58		n.d. – 0,54
Manganês (mg.L ⁻¹)		1,54 – 7,00	0,1	0,09 – 0,70
Zinco (mg.L ⁻¹)		3,00 – 22,00	5,0	0,10 – 0,43
pH inicial		6,96 – 8,46		
pH final		4,95 – 5,07		
Volume de ácido acético (mL)		101,5 – 265,0		

(Fonte: CARVALHO, 1999)

A realização de caracterizações químicas resultam, entre outros motivos, da preocupação com os componentes potencialmente tóxicos que geralmente não são separados do demais antes de sua destinação final.

Dentre os materiais potencialmente perigosos do resíduo urbano Gomes *et al.* (1995) destacam produtos de pintura (tintas, solventes, pigmentos, vernizes); de jardinagem (pesticidas/inseticidas, herbicida, fungicidas, fertilizantes); para motores (óleos lubrificantes, fluidos de freio e transmissão, baterias); de limpeza (ceras e polidores, limpadores, desinfetantes, desodorizadores de ar); farmacêuticos (remédios e restos medicinais, cosméticos) e outros itens como pilhas e baterias, lâmpadas fluorescentes, frascos de aerossóis em geral etc.

No Brasil, ainda são poucos os trabalhos de caracterização destes resíduos. Rocha & Lang (2003) determinaram a composição gravimétrica de resíduos sólidos domiciliares da região sul de Belo Horizonte (MG), e mostraram que 1,83% do total são potencialmente perigosos. Estes foram agrupados em 7 categorias, caracterizados quanto aos principais constituintes e quantificados quanto à relação média entre os conteúdos presentes dentro das embalagens e o peso bruto (CO/PB) (Tabela 2.6).

Tabela 2.6. Caracterização dos resíduos tóxicos do lixo urbano.

% no lixo	Categoria	Principais constituintes	CO/PB
0,33	Cosméticos e produtos de higiene pessoal	condicionador, creme dental, desodorante, hidratante, perfume, shampoo	20,50
0,01	Inseticidas/fertilizantes	inseticidas líquidos, em spray e fertilizantes	33,28
0,55	Material de limpeza	água sanitária, álcool, amaciante, cera líquida, desinfetante, detergente, limpador multi-uso, sabão em pó	5,81
0,48	Material de pintura	tintas, massa corrida e verniz	31,58
0,32	Material automotivo	estopas e trapos com óleo, óleo lubrificante, filtro de óleo e filtro de ar	63,01
0,09	Lâmpadas	lâmpadas brancas (fluorescentes) e transparentes	1,00
0,05	Pilhas e baterias	pilhas	1,00

(Fonte: ROCHA & LANG, 2003)

Estes materiais ou substâncias, sejam de estrutura metálica ou não, podem conter metais pesados em sua constituição.

Neste trabalho, há especial interesse no comportamento dos metais pesados no lixo e dele lixiviado, bem como nas formas de sua disponibilização para o meio.

METAIS PESADOS NO LIXO URBANO

Devem ser considerados Metais Pesados, os elementos químicos metálicos com densidade superior a 5 g cm^{-3} , exclusivamente. Alguns autores, utilizaram esta expressão para designar os elementos com peso específico superior a 5 g cm^{-3} ou número atômico maior que 20, o que englobaria, equivocadamente, metais como berílio ($d=1,86$), alumínio ($d=2,71$), bário ($d=3,59$), semi-metais como arsênio ($d=5,73$) e mesmo não metais como o selênio ($d=4,79$), ao grupo dos metais pesados (HYPOLITO, 2004a).

Normalmente, a expressão em si, têm a conotação de metal tóxico e poluente do ar, água, solo, alimentos etc. destacando-se o cobre, ferro, molibdênio, alumínio, zinco, cobalto, níquel, prata, mercúrio, chumbo, cromo, cádmio e manganês. No entanto, embora alguns sejam tóxicos ou não essenciais aos organismos como, por exemplo, Cd, Hg, Pb, outros podem ser micronutrientes essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) ou benéficos (Co, Ni, V) para o desenvolvimento de plantas e animais, quando em concentrações não excessivas (ADRIANO, 1986; MALAVOLTA, 1994).

FONTES DIVERSAS DE METAIS

Cerca de 3 % dos resíduos sólidos urbanos do Município de São Paulo correspondem a materiais metálicos, dos quais 2 % são metais ferrosos (produtos gerados de ligas de ferro, aço etc.) e 1 % não-ferroso (Al, Zn, Cu, Pb etc.). Entre as principais fontes de metais no lixo destacam-se as embalagens, principalmente alimentícias e, em menor quantidade, metais provenientes de utensílios e equipamentos descartados (utensílios domésticos, eletrônicos, esquadrias, peças de geladeira, fogão etc.) (IPT, 2000).

Além destes exemplos, grande variedade de resíduos com componentes metálicos e substâncias contendo metais são descartados no lixo domiciliar. A Tabela 2.7 ilustra este grupo com alguns exemplos de materiais e sua composição química geral.

Rousseaux *et al.* (1989) estimaram a quantidade de metais pesados e sua distribuição nos componentes do lixo brasileiro. Os plásticos correspondem à principal fonte de Cd no lixo (67 a 77% do total); Pb e Cu estão associados a materiais ferrosos (29-50% de Pb e 14-50% de Cu no lixo); o couro contribui com 35% de Cr; a borracha é responsável por 32-37% de Zn do lixo e o papel consiste em fonte de Pb (10-14%). Não apresentaram dados sobre a contribuição das pilhas ao lixo brasileiro, que como se sabe constituem fontes de Cd, Hg, Zn e Ni.

Ainda, segundo Rousseaux *et al.* (*op. cit.*), a matéria orgânica, devido à fração fina contaminada, consiste em principal fonte de metais pesados no lixo. Segundo estes

autores, 54-66% de Ni; 47-70% de Hg; 21-70% de Cu; 19-48% de Pb e 26-42% de Zn estão associados e são provenientes desta fração.

Tabela 2.7. Exemplos de componentes e fontes metálicas do lixo.

Componente do Lixo	Composição química / Conteúdo de metais	Características
Lata de alumínio (1)	Al; 1% Mg; 1% Mn; 0,4% Fe; 0,2% silicone; 0,15%Cu	Embalagem de bebida; 1 latinha pesa 14,5 g
Lata de aço (2) Folha-de-flandres Cromada Não revestida	Minério de Fe; 0,2% Sn; 0,007% Cr (aço revestido com estanho) (aço revestido com cromo)	Usos: - tampas metálicas - conservação alimentícia - lata de óleo - lata de tinta
Pilhas Secas/ Comuns (3) (4) (7) Zn-Mn ou Zinco-carvão Outras: Li; Zn-ar	Zn metálico(ânodo); Grafite(cátodo) coberto de carvão em pó, MnO ₂ e Mn(OH); Pasta úmida: ZnCl ₂ ; NH ₄ Cl; H ₂ O, amido; 0,01% Hg; 0,2%Pb; 0,015% Cd; In; negro de acetileno	Correspondem a 80% das pilhas produzidas no Brasil Pasta interna corresponde a 40% da pilha
Pilha alcalina (3) (4) - alcalina-Mn	Zn poroso (ânodo); Grafite(cátodo); Pasta úmida: KOH; ZnCl ₂ ; H ₂ O, amido, MnO ₂ ; 0,025% Hg;	Correspondem a 20% das pilhas produzidas no Brasil
Baterias recarregáveis (4) Ni-Cd Outras: Ni-metal hidreto; íons de Lítio	Cd (cátodo) → Cd(OH) ₂ NiO(OH) (ânodo) → Ni(OH) ₂ eletrólito = KOH e Li(OH) ₂	70% das baterias são de níquel-cádmio
Cosméticos (9)	Zn	
Plásticos PVC (8)	Sal BaCd; Cd ₂ Sse; sulfuro de CdZn, CdHg (pigmento)	
Bateria Celular(5)	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	
Bateria chumbo-ácido (3)	Pb; PbO ₂ ; H ₂ SO ₄	Utilizadas em processos industriais e automóveis
Sucata eletrônica (6) sist. computador e TVs tubos catódicos de monitores circuitos internos de placas PC	Au, Ag, Cu (metais preciosos) Pb Cr, Cd, Ag	
Lâmpadas fluorescentes (5)	Hg ²⁺ , Mn ²⁺	
embalagem de tinta, verniz e solvente orgânico (5)	As ³⁺ , Sb ³⁺ , Cr ³⁺	

Fontes: (1) www.abal.org.br; www.alcan.com.br; (2) www.prolata.com.br; (3) www.eciencia.pe.gov.br,
www.ibama.gov.br; (4) TENÓRIO & ESPINOSA, 2000; (5) IPT, 2000;
(6) www.reciclareprecio.hpg.ig.com.br/lxodigital; (7) HINRICHS & SOARES, 2001;
(8) ROUSSEAU *et al.*, 1989; (9) OLIVEIRA & MOTA, 1998.

Panero *et al.* (1995) determinaram a concentração total de metais pesados em pilhas de diferentes marcas comerciais, utilizando espectrofotometria por emissão de plasma (Mn, Zn, Pb e Ni) e por absorção atômica (Cd e Hg). Os teores de Zn e Mn apresentaram-se elevados, acima dos limites fixados pela legislação italiana (0,5 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente). As concentrações de Cd, Ni e Hg encontravam-se abaixo ou próximas dos limites (0,02 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 0,05 mg L⁻¹) estabelecidos. O mesmo ocorre com o Pb, cujo conteúdo variou de 0,024 % a 0,114 % da massa total da pilha, abaixo do limite de 0,2 mg L⁻¹.

Hinrichs & Soares (2001) demonstraram ser possível analisar teores traço de metais pesados como Cd, Hg e Pb em pilhas comuns (não alcalinas) por espectrometria de fluorescência de raios X. Analisando a fração pastosa (40 % da massa da pilha) de 30 pilhas tipo zinco-carvão, detectaram $974 \mu\text{g g}^{-1}$ de cádmio na pasta ($\cong 0,040\%$ da massa total) e $148 \mu\text{g g}^{-1}$ de chumbo e teor de mercúrio abaixo do limite de detecção ($< 8 \mu\text{g g}^{-1}$). O teor de Pb encontrava-se dentro dos limites (0,2%) estabelecidos pela Resolução CONAMA nº257 de 30/06/99, enquanto o teor de Cd ultrapassava os 0,015% da massa total permitida.

CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS DOS METAIS PESADOS Pb, Cu, Cr E Ni

Neste trabalho foram enfocados os metais pesados Chumbo, Cromo, Cobre e Níquel. O interesse pela investigação destes metais no lixo e solo de um aterro sanitário, deu-se em função da periculosidade e toxicidade que podem apresentar aos seres vivos. A Tabela 2.8 ilustra algumas das inúmeras aplicações e produtos a eles associados.

Tabela 2.8. Aplicações e materiais associados a metais pesados Pb, Cu, Cr e Ni.

Metal	Atividades / Componente em Produtos
Chumbo	Eletrodeposição, metalurgia, soldagem. Bateria automotiva, decoração metálica em vidro e porcelana, cobertura para proteção de raios X, inseticida, plásticos, tintas, reativo químico, materiais de construção etc.
Cobre	Mineração, fundição e refinação, revestimento em chapa metálica. Ligas (Zn, Sn), produtos elétricos, equipamentos químicos e farmacêuticos, tubo para encanamento, tinta e preservativo de madeira, inseticida, etc.
Cromo	Indústria de tratamentos superficiais: eletrodeposição de cromo (galvanoplastia, processo cromado), manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento de madeira, tratamento de água (inibidor de corrosão na água usada em torres de resfriamento, indústria calçadista (retalho de couro). Aço inoxidável, outras ligas metálicas (Ni, Mo), catalisador na síntese de amoníaco, pigmentos para pintura – compostos inorgânicos de cromo, explosivos, papel, latas, material fotográfico, etc.
Níquel	Processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, eletrodeposição, fabricação de alimentos. Artigos de panificadoras, refrigerantes, sorvetes aromatizados, pilhas, acessórios, bijuterias, etc.

(Fonte: ATSDR, 1999, 2000, 2002, 2003)

O resíduo urbano pode conter variadas espécies de componentes metálicos, reaproveitáveis ou não, cujo destino nem sempre é um aterro sanitário. Ao contrário, pode ser descartado irregularmente em locais inadequados ou clandestinos, contaminando diretamente solo, águas, plantas etc.

Os inúmeros focos de contaminação estão correlacionados ao crescimento populacional e industrial que geram volumes cada vez maiores de resíduos com suas atividades e difíceis de gerenciar. A aplicação de lodos de esgoto em solos agrícolas, por exemplo, tenta unir o fornecimento de nutrientes às plantações e eliminação do esgoto.

Adicionam-se, entretanto, metais pesados no meio com sérios riscos de atingir a cadeia alimentar.

A ingestão em doses elevadas de metais pesados ou mesmo a exposição crônica, quando os limites de toxicidade são ultrapassados, podem acarretar processos patológicos no homem.

A Tabela 2.9 mostra as concentrações máximas permitidas na água potável, água de rios e no solo, no Brasil.

Tabela 2.9. Concentrações tóxicas de metais pesados ou de risco à saúde estabelecidas por lei.

	Pb	Ni	Cu	Cr	Fonte
Água potável (mg L ⁻¹)	0,01	0,05*	2	0,05	Portaria 518 – Minist. Saúde (2004) *Comunidade Comum Européia (CETESB, 2001)
Água de rios (mg L ⁻¹)	0,03	0,025	0,02	Cr(III) 0,5 Cr(VI) 0,05	Resolução CONAMA Nº 20 – Classific. Águas (Classes 1 e 2), (1986)
Solo agrícola (mg kg ⁻¹)	200	50	100	300	Valores Orientadores (Intervenção) no Estado de São Paulo, CETESB (2001)
Solo residencial (mg kg ⁻¹)	350	200	500	700	
Solo industrial (mg kg ⁻¹)	1200	300	700	1000	

Os limites de toxicidez para plantas e animais variam muito de espécie para espécie, conforme a natureza do metal pesado. Para os seres humanos as doses, a forma e o nível de exposição também variam para cada metal. Embora seja avançado o conhecimento sobre os efeitos dos metais na saúde, o estabelecimento dos limites aceitáveis está sujeito a modificações a cada nova descoberta.

O Chumbo e seus compostos são tóxicos e não essenciais ao seres. Possuem longo tempo de residência no ambiente e tendem a se acumular em solos e sedimentos devido a baixa solubilidade e por estarem livres da degradação microbiana (ALLOWAY, 1995).

A exposição do ser humano ao chumbo ocorre, principalmente, pela sua ingestão (alimento/líquido) e também quando aspirado ou em contato com a pele. A intoxicação aguda por chumbo pode acarretar dores e queimação na boca, garganta e estômago, fraqueza muscular, anemia, perda do apetite, náusea, dores abdominais, diarreia etc. Exposições a longo prazo podem comprometer fígado, rins, coração e alterar a pressão arterial. Seu acúmulo pode causar danos ao cérebro e ao sistema nervoso, principal alvo em adultos e crianças, com sintomas como ataxia, convulsões e até coma (ATSDR, 1999)

O cromo na forma trivalente é um nutriente essencial para o homem, promovendo ação da insulina nos tecidos do corpo para que açúcares e proteínas sejam utilizadas. Recomenda-se consumo de 50-200 µg/dia para adultos, uma vez que sua falta acarreta perda de peso, diminuição do crescimento, funcionamento inadequado do sistema nervoso e condições à diabete (ATSDR, 2000).

A exposição excessiva ao Cr(III) bem como as sua forma hexavalente, tóxica, acarreta danos à saúde. Normalmente, a intoxicação associa-se à exposição ocupacional, em indústrias de solda de aço inox, de fabricação de cromato, pigmentos de cromo, bateria, vela, borracha, cimento; serviços de fotocópia e impressão, laminação, pintura, curtimento do couro etc. A inalação de ácido crômico e de trióxido de cromo, em quantidades maiores que 2 µg/m³ de ar, causa irritação no nariz, espirro, coceira, sangramento, úlceras etc. Exposição a 100-1000 vezes tal quantidade acarretam asma e câncer de pulmão. A ingestão de líquidos ou sólidos ocasionam úlceras na pele, reações alérgicas, erupções cutâneas. Compostos como cromato de Ca, Pb, Sr, Zn e CrO₃ são carcinogênicos ao homem (ATSDR, 2000).

O Cobre é considerado essencial para a saúde humana. Somente a exposição a altas doses é considerada prejudicial. A maior fonte de exposição ao cobre é pela água. A ingestão de água contaminada pode causar vômito, diarreia, cólicas estomacais e náusea, tontura. A inalação de pó (partículas de cobre metálico finas) e de vapores gerados pelo aquecimento de cobre acarretam irritação no nariz, boca, olhos; causa dor de cabeça, náuseas e diarreia. A ingestão ocasiona danos ao fígado e rim e até morte. Estudos realizados pela *Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine* (ATSDR, 2002) indicam que o limite máximo de cobre permitido é de 340 µg/dia para crianças de 1-3 anos; 440 µg/dia para crianças de 4-8 anos; 700 µg/dia para crianças de 10-13 anos; 890 µg/dia para jovens 14-18 anos e de 900 µg/dia para adultos.

O níquel é considerado essencial a inúmeros organismos vegetais e animais, mas o homem pode absorver no máximo 170 µg/dia de Ni pelos alimentos e 2 µg/dia pela água, podendo causar envenenamento agudo ao homem (ATSDR, 2003).

A maior de exposição ao níquel ocorre pelos alimentos e indústrias, seguidos da inalação (ATSDR, 2003).

RESÍDUOS URBANOS DISPOSTOS NOS ATERROS I E II

ATERRO I

Os resíduos sólidos urbanos dispostos no Aterro I correspondem, em grande parte, a resíduos sólidos domiciliares (6 500 ton/dia) e entulhos (1 000 ton/dia). Resíduos das classes II e III (30 000 ton/mês) de origem comercial e industrial são recebidos, em quantidades variáveis ao longo de um mês, sendo estes co-dispostos com os domiciliares.

O aterro também recebe, desde 1994, lodo ("tortas") de esgoto e de chorume (5 000 – 8 000 ton/mês) provenientes de Estação de Tratamento de Esgotos que são dispostos juntamente com demais resíduos sólidos.

Resíduos Especiais

Os aterros sanitários podem receber resíduos especiais (Classes II e III - diversos) de estabelecimentos industriais, comerciais e de serviços, na condição de que o volume gerado seja inferior a 100 L/dia, e mediante pagamento por serviço público após avaliação e autorização (CADRI – Certificado de Aprovação para Destinação de Resíduos Industriais) de órgão competente e responsável pelo controle de fontes de poluição, a CETESB.

Entre os resíduos especiais merecem destaque os industriais, dada a periculosidade potencial que apresentam, caso não haja controle nas fontes geradoras. Os resíduos industriais recebidos no aterro são variados abrangendo cinzas, lodos, óleos, plásticos, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros e cerâmicas etc.

Neste Aterro há controle das descargas de resíduos especiais, com cadastro dos geradores, bem como das empresas transportadoras dos resíduos. Quando há suspeita de que tais resíduos não estão de acordo com as normas preconizadas pela ABNT (NBR 10004/87), coletam-se amostras no veículo transportador, antes de sua entrada, para caracterização química e físico-química. Se houver irregularidades a medida de controle encontrada é a notificação aos órgãos responsáveis municipal e estadual para que exijam das empresas geradoras do resíduo adequação quanto destinação e tratamento. O resíduo (Classe I) já disposto, no entanto, permanece aterrado e não é removido.

Tortas de Lodo de Esgoto

O Aterro I recebe parte do material gradeado, areias e lodo desidratado gerado na Estação de Tratamento de Esgotos Barueri, um dos cinco subsistemas que atende a Região Metropolitana de São Paulo.

O tratamento de esgotos envolve seqüência de processos para remoção de materiais sólidos orgânicos e inorgânicos. Preliminarmente, separam-se os sólidos grosseiros e areias por meio de grades de barras. A seguir, sólidos sedimentáveis, constituídos de matéria orgânica biodegradável e os sólidos em suspensão são removidos por tratamentos primários (decantação por gravidade), físico-químicos (coagulação e floculação) e biológicos (TSUTIYA *et al.*, 2001).

A estabilização da matéria orgânica (adição de cal para elevar pH a 12; digestão; tratamento térmico; outras), e a diminuição do volume e massa (adensamento; condicionamento; desidratação) resultam em material semi-sólido, o lodo (.). O peso da torta de lodo não deve ultrapassar 5 % do peso dos resíduos aterrados e a umidade não deve superar 60 % (TSUTIYA, 1999a, 199b; TSUTIYA *et al.*, *op cit.*).

Os lodos gerados no Estado de São Paulo devem atender à Norma P4230, da CETESB (1999), que trata da concentração máxima permitida de metais (Tabela 2.10) e estabelece taxa de aplicação anual máxima de metais pesados (contidos em lodo) em solos agrícolas, além da carga máxima permissível de metais acumulados pela aplicação de lodo em solos. Os valores desta carga cumulativa equivalem às concentrações de metais pesados de lodo de excepcional qualidade, consideradas na norma dos Estados Unidos – USEPA 40 CFR Part 503.

Segundo Tsutiya (1999a), os metais pesados do lodo são provenientes, fundamentalmente, de efluentes industriais. Sua concentração depende da representatividade dos lançamentos industriais em relação às vazões de origem doméstica (diluição) e do controle dos lançamentos industriais na rede de esgoto por legislações que estabeleçam critérios.

As concentrações de metais pesados do lodo ETE Barueri (Tabela 2.10) encontram-se abaixo dos limites preconizados pela Norma P4230 (CETESB, 1999), exceto para o níquel (SABESP, 2001 *apud* REGADAS, 2002).

Tabela 2.10. Concentrações de metais pesados em lodos de esgoto da ETE Barueri-SP.

	Metal Pesado (mg kg ⁻¹ base seca)								
	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe	Ni	Ag	Zn	Cr
CETESB P4230 - Máximo Permitido	85	840	4300	-	-	420	-	7500	-
Lodo de qualidade USEPA 40 CFR Part 503	39	300	1500	-	-	420	-	2800	1200
1993⁽¹⁾ (4 medições)	2-24	180-350	547-1167	n.d.	n.d.	289-600	n.d.	595-2469	n.d.
1995⁽¹⁾ (6 medições)	0,7-2,3	113-322	501-1706	n.d.	n.d.	283-500	n.d.	1710-2506	n.d.
1996⁽¹⁾ (2 medições)	68	101-147	485-545	n.d.	n.d.	239-411	n.d.	1889-2127	n.d.
1997⁽¹⁾ (2 medições)	5,3	152	619-664	n.d.	n.d.	211-268	n.d.	1800-1850	n.d.
Out2000/Set2001 Média⁽²⁾	11	181	654	215	31254	345	56	2287	557

n.d. não detectado

(Fontes: (1) TSUTIYA, 1999a, 1999b; (2) SABESP *apud* REGADAS 2002)

ATERRO II

Neste Aterro predominam resíduos urbanos de origem domiciliar. São dispostos, atualmente, cerca de 1,7 ton/dia de resíduos provenientes de 7 municípios da Região Metropolitana de São Paulo. Estima-se que a geração seja de 0,7 kg/hab/dia de lixo.

A composição média característica do lixo para a região abrangida pelo Grande ABC (Consórcio do Grande ABC, 1997) na década de 1990, pode ser observada na Tabela 2.11. Tal composição ainda pode ser considerada para os dias atuais, uma vez que não houve mudanças significativas nos hábitos populacionais.

Tabela 2.11. Composição média dos RSD dispostos no aterro II.

Componente	Quantidade (%)
Matéria Orgânica	60,60
Papel/Papelão/Jornal	13,87
Plástico/Filme	11,47
Material Metálico Ferroso	2,83
Material Metálico Ferroso	0,69
Trapo/Couro/Borracha	4,39
Terra	0,77
Madeira	0,75
Pedra	1,71
Vidro	1,69
Diversos	0,10

(Fonte: Consorcio do Grande ABC-SP, 1997)

O Aterro dispõe de sistema de tratamento do chorume próprio. Após tratamento, o lodo é prensado; o efluente retorna ao sistema e o lodo gerado é redistribuído no aterro, juntamente com o resíduo urbano. As quantidades geradas mensalmente, entretanto, são pequenas e não atingem 1 % do total aterrado no aterro. A Tabela 2.12 apresenta a composição do lodo.

Tabela 2.12. Composição química do lodo de chorume tratado no Aterro II.

Amostra	Ca	Fe	Na	S	P	K	Mg	Cd	Co	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
	%							mg kg ⁻¹						
LL-1 (AGO/03)	12,71	1,03	1,61	0,42	0,54	0,69	5,19	2,20	5,00	103,00	172,00	29,00	39,00	257,00
LL-2 (OUT/03)	10,18	1,09	1,76	0,42	0,52	0,64	4,86	2,40	4,00	101,00	128,00	36,00	36,00	233,00
LL-3 (FEV/04)	9,53	1,50	1,50	0,46	0,55	0,62	5,30	1,90	5,00	96,00	155,00	36,00	36,00	215,00

(Fonte: Dados fornecidos pela Empresa)

2.3 CHORUME

A decomposição microbiológica da fração orgânica do lixo e sua interação com líquidos, como aquele contido na própria massa de resíduos (umidade) e, principalmente, com a água da chuva que infiltra e percola, gera um líquido de cor escura e de odor desagradável, o chorume.

No Brasil, o teor médio de umidade no lixo é de 60 %, podendo em época chuvosa atingir 75 % (LIMA, 1988). Se o teor for inferior a 40 %, pode comprometer os processos de decomposição que, idealmente, ocorrem na faixa de 50-60 %. Por outro lado, não deve ser tão elevado, a ponto de dificultar as atividades operacionais no aterro como o aumento no volume de chorume, desestabilização do maciço de resíduo etc.

Diversos são os fatores que influem no volume de chorume, como os ambientais (precipitação pluviométrica, temperatura), aqueles relativos a resíduos sólidos (composição, densidade, teor de umidade inicial) e operacionais, ligados ao aterramento (técnica de aterramento, grau de compactação, configuração das camadas de cobertura e de impermeabilização, tipo de material de cobertura, adição de líquidos etc.).

A compactação do lixo e a degradabilidade da matéria orgânica tomam o ambiente do aterro anaeróbio e conferem aos chorumes similaridades quanto a elevada carga orgânica, composição complexa e agressividade química e biológica ao meio (MORAES *et al.*, 1996; KJELDSSEN *et al.*, 2002).

Em geral, a composição do chorume depende da composição e quantidade de resíduo disposto, da idade e grau de estabilização destes resíduos dentro do aterro e da tecnologia de aterramento. (CHRISTENSEN *et al.*, 1994 *apud* CHRISTENSEN *et al.*, 2001).

Christensen *et al.* (2001) e Kjeldsen *et al.* (*op. cit.*) caracterizam o chorume como uma solução aquosa com poluentes e os agrupam em: (1) **matéria orgânica dissolvida**, expressa em DBO e DQO, destacando-se ácidos graxos voláteis e compostos húmicos e fúlvicos; (2) **macrocomponentes inorgânicos** como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- ; (3) **metais pesados** como Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} ; (4) **compostos orgânicos xenobióticos** como hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), fenóis, creosoto, clorofenol, pesticidas etc. (Tabela 2.13). Outros componentes do chorume não enquadrados nesses grupos podem ocorrer em concentrações muito baixas.

Tabela 2.13. Composição média do chorume compilada de trabalhos de literatura por Christensen *et al.* (2001).

Componentes	Parâmetros	Faixa de Valores (mg L ⁻¹)	Parâmetros	Faixa de Valores (mg L ⁻¹)
Matéria orgânica	COT	30 – 29 000	DBO/DQO	0,02 – 0,08
	DBO	20 – 57 000	Nitrogênio Org.	14 – 2 500
	DQO	140 – 152 000		
Macrocomponentes inorgânicos	Fósforo total	0,1 – 23	Amônio-N	50 – 2200
	Cloreto	150 – 4 500	Cálcio	10 – 7 200
	Sulfato	8 – 7 750	Magnésio	30 – 15 000
	Sódio	70 – 7 700	Ferro	3 – 5500
	Potássio	50 – 3 700	Manganês	0,03 – 1400
	Sílica	4 – 70		
Elementos traço inorgânicos	Arsênio	0,01 – 1	Chumbo	0,001 – 5
	Cádmio	0,0001 – 0,4	Mercúrio	0,00005 – 0,16
	Cromo	0,02 – 1,5	Níquel	0,015 – 13
	Cobalto	0,005 – 1,5	Zinco	0,03 – 1000
	Cobre	0,005 – 10		
	pH	4,5 – 9		
	Condutividade Elétrica (µS cm ⁻¹)	2 500 – 35 000		
	Sólidos Totais Dissolvidos (mg L ⁻¹)	2 000 – 60 000		

O chorume assemelha-se quimicamente ao esgoto doméstico sendo, contudo, mais concentrado e com demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da ordem de 20 000 mg L⁻¹, ou seja, 100 vezes superior a do esgoto que é de 200-400 mg L⁻¹ (SCHALCH, 1984). As concentrações de matéria orgânica dissolvida e de macrocomponentes inorgânicos apresentam-se, geralmente, 1000 a 5000 vezes maiores que na água subterrânea.

A relação DBO₅/DQO pode indicar mudanças na biodegradabilidade no chorume. Razões maiores que 0,5 estão relacionadas a fases iniciais e demonstram matéria orgânica prontamente biodegradável, enquanto razões entre 0,05 e 0,2 estão associadas a fase de maturação, contendo substâncias húmicas, que não são facilmente biodegradáveis em maiores proporções (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Alguns autores analisam as concentrações dos componentes do chorume em função da idade do aterro, visando adequação dos métodos de tratamento utilizados à composição. As Tabelas 2.14 e 2.15 mostram as diferenças encontradas por Allen (*apud* MORAES *et al.* 1996) e Chian & DeWallw (*apud* QASIM & CHIANG, 1994).

Tabela 2.14. Concentração de substâncias no chorume e outras características em função da idade do aterro.

Parâmetros	Aterro recente (1 ano)	Aterro de 20 anos
Ácidos graxos voláteis	Alta	Muito baixa
pH	Ácido	Neutro a alcalino
DBO	Elevada (>20 000 mg/L)	< 20 000 mg/L
Relação DBO/DQO	Elevada	Moderadas
Fe, Mn, Ca, Mg	Elevada	Baixas
Metais Pesados	Moderada	Baixas-Moderadas
Outros elementos inorgânicos : Na, K, Cl	Elevada	Moderadas

(Fonte: ALLEN *apud* MORAES *et al.* 1996)

Tabela 2.15. Variação da composição do chorume com a idade do aterro.

Parâmetro	Idade do aterro		
	1 ano	5 anos	16 anos
pH	5,2 – 6,4	6,3	
Sólidos totais ou SDT	10 000 – 14 000	6 794	1 200
Alcalinidade (CaCO ₃)	800 – 4 000	5 810	2 250
Dureza (CaCO ₃)	3 500 – 5 000	2 200	540
DBO	7 500 – 28 000	4 000	80
DQO	10 000 – 40 000	8 000	400
Fósforo total	25 - 35	12	8
Cloreto	600 - 800	1330	70
Sulfato	400 - 650	2	2
Sódio	450 - 500	810	34
Potássio	295 - 310	610	39
Amonio-N	56 - 482		
Cálcio	900 - 1700	308	109
Magnésio	160 - 250	450	90
Ferro	210 - 325	6,3	0,6
Manganês	75 - 125	0,06	0,06
Cádmio	-	< 0,05	< 0,05
Cobre	-	< 0,5	< 0,5
Chumbo	-	0,5	1,0
Zinco	10 - 30	0,4	0,1

(Fonte: CHIAN & DEWALLW *apud* QASIM & CHIANG, 1994)

A concentração de componentes inorgânicos no chorume associa-se à matéria orgânica dissolvida e à fase de estabilização do aterro. Assim, cátions como cálcio, magnésio, ferro e manganês têm seus teores reduzidos na fase metanogênica (precipitação ou sorção) devido elevados valores de pH e menor complexação com matéria orgânica. Macrocomponentes como cloretos, sódio e potássio sofrem menor influência química desta fase e suas concentrações tendem a diminuir com o tempo em função da lixiviação pelo chorume (KJENSEN *et al.*, 2002).

DEGRADABILIDADE

A geração de chorume (e de gases) num aterro, assim como suas características químicas, físico-químicas e microbiológicas, estão relacionadas aos processos de decomposição da matéria orgânica presente no lixo que ocorrem fundamentalmente em duas fases distintas, uma aeróbia rápida e outra anaeróbia, subdividida em outras fases.

Os processos de decomposição já foram mundialmente muito estudados, resultando em propostas de modelos que diferenciam-se, basicamente, quanto ao número de fases, tempo de duração (início e término), parâmetros analisados e nomenclatura.

Lima (1988) e Teixeira (1993) realizaram extensa retrospectiva conceitual sobre decomposição e metanogênese, apontando importantes trabalhos das décadas de 1940 até 1980, com ênfase à geração dos gases associados às fases de digestão e o aproveitamento como do biogás.

Destacaram trabalhos como o de McCarty (1964 *apud* LIMA, 1988) que dividiu o processo de decomposição anaeróbia em duas fases, uma relacionada à formação de ácidos orgânicos, açúcares e compostos orgânicos de baixo peso molecular e outra à formação de gases como CH₄ e CO₂.

Em Zehnder (1982 *apud* LIMA, 1988) demonstrou-se, por meio de reações, que os fenômenos de decomposição ocorrem em três estágios. O primeiro, consiste na fermentação da matéria orgânica por microorganismos hidrolíticos e fermentativos. O segundo, trata da formação de H₂, por meio de bactérias acetogênicas. O terceiro, refere-se à formação de CH₄, por bactérias metanogênicas que reduzem CO₂ e outras que descarboxilam o acetato.

1º Estágio – Fermentação: $[C_6H_{12}O_6 \leftrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH]$

2º Estágio – Formação de H₂: $[2C_2H_5OH + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COOH + 4H_2]$

3º Estágio – Formação de CH₄: $[CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O]$
 $[2CH_3COOH \leftrightarrow 2CH_4 + 2CO_2]$

Gujer & Zehnder (1982 *apud* LIMA, 1988), propuseram seis reações envolvidas no processo de decomposição biológica em aterros sanitários de lixo urbano:

- *Hidrólise* de biopolímeros (proteínas, carboidratos, lipídios) a constituintes solúveis
- *Fermentação* de aminoácidos solúveis e açúcares para a formação de ácidos graxos de cadeia curta, álcoois, H₂ e CO₂
- *Oxidação anaeróbia de ácidos de cadeia longa e álcoois* para a formação de ácidos graxos
- *Oxidação anaeróbia de produtos intermediários* (ácidos voláteis exceto acetato) para formação de H₂, CO₂ e acetato
- *Descarboxilação de acetato* para formação de CH₄
- *Redução de CO₂* para formação de CH₄

Outros modelos demonstram as fases de decomposição com base no comportamento dos gases produzidos no aterro, em função do tempo.

Stantforth *et al.* (1979 *apud* TEIXEIRA, 1993) mostram, marcadamente, três fases de decomposição com o acompanhamento de parâmetros como pH, Eh, ácidos voláteis, composição do gás e condutividade elétrica (Figura 2.4).

Figura 2.4. Curvas teóricas da degradação de resíduos em aterro experimental, segundo Stanforth *et al.* (1979).

A variação de pH e de Eh em função da fase de decomposição também foi demonstrada por Lima (1985) (Figura 2.5).

Figura 2.5. Variação de pH e Eh de chorume em função do tempo (LIMA, 1988).

Farquhar & Rovers (1973 *apud* TEIXEIRA, 1993) propõem 4 fases de decomposição determinadas pelo acompanhamento da variação de concentração dos gases (CO_2 , CH_4 , N_2), ácidos voláteis e celulose: (I) Aeróbia; (II) Anaeróbia Não-metanogênica; (III) Anaeróbia Metanogênica Instável; (IV) Anaeróbia Metanogênica Estável. Rees (1980), adotando este mesmo modelo acrescenta-lhe a Fase V (ou Maturação Final) (Figura 2.6).

Figura 2.6. Fases da estabilização de resíduos sólidos em aterros, segundo Rees (1980).

Pohland & Harper (1985) propuseram novo modelo com outra nomenclatura de fases e durações distintas: (I) Ajustamento Inicial; (II) Transição; (III) Formação de ácidos; (IV) Metanogênica Estável; (V) Regressiva (Figura 2.7).

Figura 2.7. Etapas de estabilização de resíduos dispostos em aterros (POHLAND & HARPER, 1985).

Algumas diferenças entre estes modelos são destacadas na Tabela 2.16.

Tabela 2.16. Diferenças entre os modelos de Rees (1980) e Pohland & Harper (1985).

Rees (1980)				Pohland & Harper (1985)		
Fase	Duração	Características		Fase	Duração	Características
Aeróbia	Horas – 1 semana	Consumo de O ₂	I	Ajustamento Inicial	Horas	Termina no início da produção de CO ₂ ; acúmulo de água
Não-metanogênica	1 – 6 meses	Queda na produção de O ₂ ; pico de CO ₂ e H ₂ ; início da produção de CH ₄ ; máxima produção de ác. orgânicos	II	Transição	Alguns dias – 40 dias	Início da produção de chorume e de ácidos voláteis; depleção de O ₂ ; atividade microbiana anaeróbia facultativa
Metanogênica Instável	3 meses – 1 ano	Produção crescente de CH ₄ ; H ₂ desaparece; queda de CO ₂ e N ₂	III	Formação de Ácidos	1 mês – 7 meses	Predomínio de ácidos voláteis no chorume; brusca queda de pH no meio; surgimento de H ₂
Metanogênica Estável	8 – 40 anos	Produção e utilização de CH ₄ e CO ₂ estabiliza-se	IV	Metanogênica Estável	7 – 20 meses	Alta concentração de CH ₄ e alta produção de gás
Regressiva	40 anos ou mais	Queda gradativa de CH ₄ e CO ₂ ; entrada de ar no meio (N ₂ e O ₂); exaustão de celulose	V	Regressiva	> 1,5 ano	Consenso com Modelo de Rees (1980)

A **Fase Aeróbia** consiste na decomposição de substâncias orgânicas do resíduo por oxidação aeróbia. O oxigênio disponível no aterro propicia desenvolvimento de bactérias aeróbias, sendo rapidamente consumido num período de horas, semanas ou em cerca de um mês. O metabolismo aeróbio ocorre preferencialmente nas camadas superiores do aterro, onde há oxigênio retido, resíduos ainda não muito compactados e água da chuva. A zona aeróbia, segundo Christensen *et al.* (1992) mantém-se a menos de 1 m de profundidade, no topo do aterro.

Nesta fase ocorre grande liberação de calor com aumento de temperatura (40°C a 45°C). O carbono converte-se em CO₂, o hidrogênio orgânico em H₂O, nitrogênio a NO₃⁻, fósforo em PO₄³⁻ e enxofre em SO₄²⁻. O chorume gerado apresenta grandes concentrações de sais inclusive contendo íons de metais pesados, uma vez que muitos íons são solúveis em águas em temperaturas elevadas (IPT, 2000). A degradação nessa fase inicia-se com valores de potencial redox positivos (+200 mV) (LIMA, 1988). Há uma tendência à diminuição, chegando a atingir valores negativos nas próximas fases.

Com o consumo e esgotamento de oxigênio livre, inicia-se e prevalece a **Fase Anaeróbia** de decomposição, maior responsável pela produção de chorume e que pode durar vários meses a anos. Inicialmente, bactérias facultativas e anaeróbias produzem enzimas extracelulares que convertem, por hidrólise, compostos orgânicos complexos e insolúveis em compostos orgânicos solúveis (por exemplo: ácidos voláteis, etanol, butirato, acetato, propionato etc.), CO₂ e H₂O.

A matéria orgânica hidrolizada é sucessivamente transformada em compostos cada vez mais simples e de alta solubilidade (ácidos orgânicos, como ácido graxo e,

principalmente, ácido acético; álcoois; CO_2 e H_2). Ela ocorre através da ação de **bactérias acidogênicas** num processo bioquímico com obtenção de energia. Altas concentrações de ácidos voláteis e de CO_2 produzidos e incorporados ao percolado diminuem o valor de seu pH (4 a 6) o que acarreta, por sua vez, a solubilização de materiais inorgânicos (p.e. óxidos, hidróxidos, carbonatos etc.), o aumento das concentrações de íons (Fe , Mn , Zn , Ca , Mg , Cl^- , SO_4^{2-}) e diminuição da capacidade de sorção dos resíduos. Concomitantemente, ocorre mobilização e possível complexação de metais (POHLAND & HARPER, 1985) com aumento de condutividade elétrica (STANFORTH *et al. apud* TEIXEIRA, 1993). Há também liberação de gás sulfídrico (H_2S), amônia (NH_3) e outros gases e maus odores.

O chorume apresenta nesta **Fase acidogênica**, grande quantidade de matéria orgânica e, portanto, altos valores de DBO (maiores que 10 g L^{-1}) e DQO. A temperatura oscila entre 37°C e 40°C (LEITE, 1992). Os ácidos orgânicos (produtos intermediários) são posteriormente convertidos, através de **bactérias acetogênicas**, em H_2 e acetatos e parte do H_2 e CO_2 disponíveis são convertidos a acetatos (TEIXEIRA, *op. cit.*).

Os compostos e ácidos voláteis simples consumidos favorecem a estabilização de pH com valores próximos a neutralidade (6,6 a 7,3) permitindo lento desenvolvimento de bactérias estritamente anaeróbias. Estas bactérias, denominadas **metanogênicas**, são extremamente sensíveis à presença de oxigênio (letal ou inibidor) e requerem baixos potenciais de óxido-redução (entre -330mV e -600mV) para atuarem na formação de metano (CH_4) através da redução de CO_2 e descarboxilação do acetato, como demonstram as reações apresentadas por Zehnder (*apud* LIMA, 1988)

Alguns autores subdividem a **Fase metanogênica** em instável e estável. Na Fase Instável, a concentração de CH_4 produzida é variável e crescente. O H_2 desaparece, dada sua rápida utilização na metanogênese, durante a redução de CO_2 para CH_4 (LIMA, *op. cit.*).

Na Fase Estável tem-se alta produção de CH_4 e CO_2 atingindo proporção de aproximadamente 50%, cada um. A conversão dos ácidos orgânicos aumenta os valores de pH e a alcalinidade (pH característico de sistema tampão bicarbonatado), com conseqüente diminuição da solubilidade de nutrientes e de compostos inorgânicos como cálcio, ferro, manganês e metais pesados, bem como da condutividade do chorume (ANDREOTTOLA & CANNAS 1992). Procedem-se a complexação e precipitação de espécies metálicas (POHLAND & HARPER, *op. cit.*).

Finalmente, na **Fase Regressiva**, a estabilização biológica do aterro é acompanhada pela queda gradativa da produção de CH_4 e CO_2 . Grande parte dos nutrientes foi consumida ou removida, remanescendo ainda o substrato estável de difícil biodegradação, como os ácidos húmicos e fúlvicos. Daí esta fase também ser

denominada Fase húmica por Bozkurt *et al.* (1999; 2000). Outros autores como Kjeldsen *et al.* (2002) detalharam-na em 4 etapas: oxidação do metano; intrusão de ar; dióxido de carbono e ar do solo.

Estes estudos indicam a ocorrência futura de entrada de ar no aterro, inicialmente nas camadas superiores, e o lento aparecimento de espécies oxidadas, com aumento correspondente do potencial redox. A infiltração da água de chuva com O₂ e CO₂ contribuirá com a lenta alteração do pH e Eh.

Essas condições aeróbias favorecerão a oxidação de matéria orgânica e conseqüente geração de CO₂ e decréscimo de pH. O aumento de solubilidade acarretará liberação de metais, como aqueles ligados a carbonatos. A destruição de matéria orgânica poderá liberar metais adsorvidos para outros sítios de adsorção, como nos óxidos e hidróxidos de alumínio. Apesar desta contribuição, a oxidação de sulfetos a sulfatos também libera prótons.

A grande preocupação, portanto, é com a liberação dos metais contidos no aterro ao longo do tempo. Alguns modelos como o de Bozkurt *et al.* (2000), entretanto, predizem a não mobilização de metais, por centenas de anos, em função das condições de tamponamento do pH que se manterá alcalino. Experimentos neste campo são ainda limitados quanto ao número de parâmetros que afetam a solubilidade de metais, tornando os modelos pouco confiáveis.

FORMA QUÍMICA DO METAL PRESENTE

Diversas são as fontes de materiais metálicos no lixo que podem liberar íons de metais pesados ao chorume, como já foi exposto. Vale ressaltar, entretanto, que o metal pesado pode manter-se na fonte por muitos anos, em função das condições de temperatura, umidade, pressão, etc. Parte dos metais presentes pode aderir-se à matéria orgânica na forma de partículas de pequeno diâmetro de óxidos metálicos, cinzas e limalhas e permanecer misturada ao resto do lixo e parte pode ser lixiviada da fração inorgânica para a orgânica (VAN ROOSMALEN *et al.* apud EGREJA FILHO *et al.*, 1999).

Uma vez liberados, os íons de metais pesados não constituem, aparentemente, um problema significativo de poluição devido a suas baixas concentrações no chorume. Estas não devem estar associadas, entretanto, à falta de metais no resíduo, mas à atenuação que pode ocorrer por processos físicos (filtração mecânica), físico-químicos e químicos (sorção, troca iônica, precipitação, co-precipitação) que imobilizam os metais no interior do aterro. Balanços de metais pesados realizados em aterros demonstraram que apenas 0,02% do conteúdo recebido foi liberado após 30 anos (KJELDSEN *et al.*, *op cit.*).

O caráter químico do ambiente do aterro durante as fases acidogênica e metanogênica de estabilização determina o predomínio de mecanismos de mobilização ou de atenuação dos metais pesados. Deve-se considerar, entretanto, que na área do aterro ocorrem simultaneamente estágios distintos de decomposição microbiológica e mistura de chorumes, uma vez que o lixo é aterrado em diversas células ao longo dos anos.

Na fase anaeróbia inicial de decomposição há formação de ácidos voláteis que acarretam baixos valores de pH e prevalecem altos valores de DQO; propicia-se, desta forma, aumento na liberação de substâncias orgânicas e inorgânicas, devido a solubilização de constituintes químicos (óxidos, hidróxidos, carbonatos etc.). A larga variedade de componentes orgânicos e inorgânicos favorece a formação de complexos solúveis com metais e a associação destes ao material coloidal, em detrimento da forma iônica livre.

Jensen & Christensen (1999), analisando o chorume de 4 aterros dinamarqueses, estimaram menos de 8% dos metais pesados como íons livres.

Os compostos orgânicos (carbono orgânico total) distribuem-se principalmente nas frações dissolvidas e coloidais do chorume, sendo que a primeira engloba mais de 75 % dos sólidos totais (JENSEN & CHRISTENSEN, *op. cit.*). Na fração dissolvida, parte dos metais (Cd, Cu, Pb – 20% a 60%; Zn – 4 % a 17%; Ni – 2%) complexaram com matéria orgânica dissolvida e, secundariamente, com carbonatos. O Cr não formou complexos com orgânicos, ocorrendo na forma de hidróxidos. Os metais pesados apresentaram, no entanto, maior afinidade com a fração coloidal do chorume, associando-se a matéria orgânica que atingiu 30%-60% do conteúdo, a argilominerais (Si, Al, Ca e Fe) e a sulfetos. Jensen & Christensen (*op. cit.*) constataram maior associação de Ni (10% - 60%), Zn (80%) e Cu (30%-100%) à fração dissolvida.

O chorume ácido apresenta, basicamente, como carbonos orgânicos dissolvidos (COD), ácidos voláteis (95%) e compostos de alto peso molecular (1,3%) (HARSEM *apud* KJELDSEN *et al.*, 2002). No chorume metânico, estes compostos de maior peso molecular, as substâncias húmicas, atingiram 32% do COD segundo Harsem (*op. cit.*), e 60% segundo Artiola & Fuller (*apud* KJELDSEN *et al.*, 2002). Tais substâncias são considerados fortes ligantes por formarem complexos estáveis com metais traço e podem contribuir tanto para sua retenção nos solos como para transporte em solução, realocando o metal para outra porção do aterro (CALACE *et al.*, 2001; ANDREOTTOLA & CANNAS, 1992).

Na fase anaeróbia metanogênica ocorre diminuição de DQO e de ácidos voláteis, aumento na produção de CH₄ e elevação de pH a valores neutros, podendo atingir pH superior a 8. Os níveis de potencial redox tomam-se mais negativos (-50mV a

-350mV) favorecendo a redução de sulfato a sulfeto pela ação microbiológica. Metais pesados como Pb ($PK_{so}=23,8$), Ni ($PK_{so}=26,6$), Zn ($PK_{so}=24,8$), Cd ($PK_{so}=27,2$) e Cu, podem, nestas condições, precipitar na forma de sulfetos (POHLAND, 1992). O conteúdo de sulfetos nos resíduos do aterro, entretanto, não é suficiente para precipitar todos os metais presentes nos resíduos. Segundo estimativas de Martensson *et al.* (*apud* KJELDSEN *et al.*, 2002), o enxofre presente seria suficiente para reagir com apenas 5% dos metais do aterro estudado.

A diminuição de potencial redox favorece, por outro lado, a solubilização de algumas espécies metálicas que se reduzem para formas solúveis em água, como de Fe(III) para Fe(II) e de Mn(IV) para Mn(II) (MERBACH JR., 1989). Nestas condições, a concentração destes metais em solução dependerá do pH da mesma, uma vez que o pH também controla a dissolução/precipitação de óxidos-hidróxidos de metais, carbonatos, fosfatos etc. Assim, os óxidos de Fe e Mn, que desempenham importante papel na retenção de metais em solo, dissolvem a $pH < 6,0$ liberando metais adsorvidos para solução (MCLEAN & BLEDSOE, 1992).

Com aumento de pH, ao contrário, poucos constituintes inorgânicos permanecem em solução, resultando em reduzidas concentrações de metais pesados no chorume. Ocasionalmente, fosfatos e hidróxidos também precipitam como metais. Metais como cromo (Cr III) com baixa solubilidade ($PK_{so}=30,5$), mesmo com pH inferior a 5,0, pode precipitar como hidróxido.

Carbonatos são abundantes no chorume e podem precipitar metais, apesar de sua solubilidade ser superior à de sulfetos. Zinco e chumbo, por exemplo, precipitam como carbonatos, a valores de pH maiores que 8 e 6, respectivamente, dependendo de suas concentrações. Alto teor de dureza pode indicar, desta forma, concentrações baixas de Pb, Cd e Zn (MERBACH JR., *op. cit.*)

A co-disposição do lixo urbano com lodo de esgoto altamente básico, acarreta microambientes físico-químicos localizados no aterro, onde ocorrem reações de neutralização ácido-base e aumento do pH. Consequentemente, a mobilidade dos metais é reduzida.

Quando o chorume percola pelo solo e a massa de resíduos, outros mecanismos atuam na remoção de metais como a troca iônica e a adsorção. A habilidade do solo em reter estes cátions, ou mesmo, traços orgânicos, depende de sua capacidade de troca catiônica (tipo de argilomineral, textura, conteúdo de matéria orgânica) e do pH e Eh da solução. Os sólidos orgânicos estáveis, presentes no lixo, também possuem capacidades sortivas significativas e podem retardar o escape de metais carregados pelo chorume.

Sob condições oxidantes e em condições de pH próximas a neutra a adsorção deve regular a concentração de um constituinte muito mais do que a precipitação química. É o que ocorre com a atenuação do chumbo, por exemplo, que forma pouco precipitado de sulfato, carbonato ou fosfato nos solos e cuja atividade é regulada por hidróxidos (pH < 6,6), argilominerais e pela grande afinidade com matéria orgânica.

2.4 SOLOS EM ATERROS

COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS NO SOLO

Os solos são meios complexos e heterogêneos, que compreendem mistura porosa de partículas inorgânicas, orgânicas (raízes, copas de vegetais superiores etc. e de húmus), componentes aquosos e gasosos. Sua composição, textura e mineralogia refletem a natureza do material parental e seu grau de alteração intempérica (MCBRIDE, 1994).

Constituem substratos para ecossistemas natural e agrícola, estando abertos à entrada de metais pesados de várias fontes. Estes ocorrem naturalmente nos solos, em baixas concentrações, como resultado de processos pedogenéticos e de intemperismo sobre fragmentos de rochas. Tais concentrações, entretanto, podem ser modificadas por processos biogeoquímicos, pedogenéticos e, principalmente, antropogênicos por poluição (ALLOWAY, 1995).

Quando os íons de metais pesados atingem ou são incorporados ao solo, passam a interagir com um sistema dinâmico sujeito a variações de umidade, pH, reações de óxido-redução, reatividade química (conteúdo de matéria orgânica e argilominerais), presença ou não de oxigênio, conteúdo de carbonato, sulfetos, fosfatos entre outros fatores. Mudanças destas propriedades do solo podem afetar a forma e a disponibilidade dos metais.

Os metais encontram-se disponíveis quando dissolvidos na solução intersticial dos solos, como íon livre ou na forma complexada com ligantes inorgânicos ou orgânicos. Isto dependerá dos constituintes presentes, da concentração de metais e das condições de pH e Eh durante contato entre água e material geológico. Parte deles pode ser absorvida pela vegetação, atingindo cadeias tróficas, volatilizar-se ou mover-se para águas superficiais ou subterrâneas.

Os íons podem ser retidos no solo por processos químicos como adsorção, precipitação, co-precipitação ou associação a material orgânico insolúvel. Dentre estes, adsorção é o que mais afeta o comportamento de metais no solo, controlando as

concentrações dos íons e complexos na solução de solo e exercendo influência na biodisponibilidade (MCLEAN & BLEDSOE 1992; ALLOWAY, 1995).

Vários são os mecanismos associados a adsorção de íons metálicos, como troca iônica (entre íons hidratados presentes na solução intersticial e aqueles íons balanceadores da carga de superfície nos colóides), adsorção específica (troca iônica de metais com ligantes de superfícies para formar ligações parcialmente covalentes, principalmente em óxidos-hidróxidos de Fe, Mn e Al), co-precipitação (precipitação simultânea de agente químico em conjunção com outros elementos, por exemplo óxidos-hidróxidos de Fe e Mn) e complexação orgânica (metais associados a substâncias húmicas pela formação de complexos-quelatos).

Nas interações solo/chorume, as atividades microbianas exercem relativa influência nestes mecanismos, uma vez que os produtos gerados das biodegradações, como aminoácidos, ácidos etc. formam complexos solúveis com os íons metálicos podendo afetar a adsorção e aumentar a mobilidade.

A complexação depende da competição por metais entre ligantes orgânicos e sítios de adsorção na superfície sólida. Alguns metais como Cu e Ni apresentam natureza mais favorável à formação de complexos com matéria orgânica solúvel e, conseqüentemente, maior mobilidade na sua presença (KHAN *et al.* *apud* MCLEAN & BLEDSOE, 1992). Há sistemas, entretanto, em que ligantes orgânicos também se adsorvem à superfície do solo, ocasionando a retenção de metais com eles complexados.

A variação do pH afeta os mecanismos de retenção de metais por solos pela acidificação e, subseqüentemente, na metanogênese. Em geral, quando o pH diminui devido às condições ácidas impostas pela formação de ácidos, 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 cátions e Al^{3+} e H^+ por cargas permanentes disponíveis.

Experimentos com aplicação de chorume ácido em solos naturais demonstraram que metais foram liberados na seqüência: Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd. Com a aplicação de chorume neutro, Zn e Fe foram os mais adsorvidos; Ca e Mn os mais móveis e Cr, Ni e Hg mostraram-se extremamente móveis em variados tipos de solos (POHLAND & HARPER, 1985).

Korte *et al.* (*apud* MCLEAN & BLEADSON, 1992) avaliaram a mobilidade de 11 metais adicionados em solução com pH 5,0 a solos, simulando condições anaeróbias de aterro. Dentre os metais, o Pb e o Cu foram os menos móveis; Zn, Cd e Ni apresentaram mobilidade moderada e Hg(II) mostrou-se muito móvel. Solos com textura mais pesada (argilosos, siltosos) com pH mais elevado, apresentam melhor atenuação de metais em relação a solos arenosos e/ou com pH baixos.

Segundo Pohland & Harper (1985), a presença de elevados níveis de sal, ferro e carbono orgânico total no chorume, dada a rápida exaustão da CTC (competição por sítios de adsorção), aumenta a migração de metais.

Metais-traço são preferencialmente adsorvidos em relação aos cátions maiores (Ca, Na, Mg) nos sítios de adsorção específica. Contudo, quando estes sítios ficam saturados, as reações de troca dominam e a competição com íons maiores por estes sítios torna-se importante. Estudos demonstram que a presença de Ca, íon comum em solos com $\text{pH} > 5,6$, não afetou a adsorção de Cu, mas limitou Co e Ni (MCLEAN & BLEDSOE, 1992). Metais-traço também competem entre si por sítios de adsorção; presença de Cu, por exemplo, interferiu na adsorção de Zn e Cd nos estudos efetuados por Baker (*apud* MCLEAN & BLEDSOE, *op. cit.*).

Além do efeito da competição de cátions, a permeabilidade também pode influir na mobilidade de metais. Solos muito permeáveis favorecem a migração de metais em função do maior fluxo de massa que reduz oportunidade de contato e potencial para reações de precipitação nas argilas (POHLAND & HARPER, *op. cit.*).

A mobilidade ou fixação de metais pesados em solos dependem, portanto, dos atributos do solo, da intensidade de interferência antrópica, além do tipo de contaminante inserido no meio e suas características intrínsecas.

O metal pesado **chumbo** apresenta comportamento cumulativo nos solos, devido sua baixa solubilidade e mobilidade, estando acessível à cadeia alimentar. Apresenta-se em baixas concentrações nas soluções de solo natural.

O Pb associa-se principalmente a argilominerais, óxidos de Mn, hidróxidos de Fe e Al e possui grande afinidade à matéria orgânica, a sulfetos e sulfatos. Em solos com pH elevado pode precipitar como hidróxidos, fosfatos ou carbonatos, bem como favorecer a formação de organo-complexos de Pb (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). Em solos ácidos predomina na forma Pb^{2+} , podendo ocorrer também como complexo orgânico (ALLOWAY, 1995).

A sorção de Pb diminui na presença de ligantes complexantes e pela competição com outros cátions. A formação de complexos estáveis com ligantes orgânicos aumenta, portanto, sua mobilidade nos solos (MCLEAN & BLEDSOE, *op. cit.*).

O **cobre** é um elemento essencial para plantas e animais, inclusive para o homem. O fator que controla sua disponibilidade para plantas é o pH. Em solução com $\text{pH} < 6,9$, predomina o íon Cu^{2+} (e produtos de sua hidrólise como $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ e $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ enquanto a $\text{pH} > 7,0$, domina $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Assim, em solos ácidos encontra-se disponível para plantas na forma $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e em solos neutros/alcalinos, como $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ e CuCO_3^0 (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, *op. cit.*; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, *op. cit.*).

A forma mais comum em solução, entretanto, é a complexada com substâncias orgânicas solúveis. Estima-se que 80% das formas solúveis de Cu sejam quelatos orgânicos. Dada a grande afinidade com constituintes orgânicos do solo a complexação orgânica pode influir na biodisponibilidade e migração de Cu no solo e, inclusive, nas reações de Cu com componentes inorgânicos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

A retenção de Cu no solo ocorre tanto por complexação orgânica estável em húmus, como por adsorção principalmente a óxidos de Mn e Fe, hidróxidos de Al e argilominerais (montmorilonita, vermiculita) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, *op. cit.*). Apresenta também, alta tendência a formar compostos pouco solúveis como sulfetos Cu_2S e CuS (ALLOWAY, 1995).

A forma de **níquel** mais encontrada na natureza é Ni^{2+} ; predomina como $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na solução intersticial de solo em $\text{pH} < 6,0$ mas sua concentração tende a diminuir com aumento do pH e da atividade de vários outros ligantes disponíveis para formar complexos (UREN, 1992). A mobilidade do níquel aumenta com a diminuição de pH e CTC; torna-se muito solúvel ($\text{PK}=2.10^{-15}$) a pH baixos.

Em solos ácidos, o níquel pode ser encontrado nas formas Ni^{2+} , NiSO_4 e NiHPO_4 , dependendo da concentração de sulfato e fosfato. Associadamente a ambientes óxicos, ocorrem também na forma $[\text{NiHCO}_3]^+$ e como complexos orgânicos. Em ambientes redutores, a presença de sulfeto controla a concentração de níquel na solução de solo. Em solos alcalinos ($\text{pH} > 8,0$) as formas mais prováveis do níquel em solução são $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ e Ni^{2+} , podendo ocorrer também $[\text{NiCO}_3]$, $[\text{NiHCO}_3]^+$ e $[\text{NiB}(\text{OH})_4]^+$ (SPOSITO, 1989; ALLOWAY, *op. cit.*).

A remoção de níquel da solução a baixas concentrações é influenciada por sua afinidade às superfícies da fase sólida (matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn), sendo as espécies catiônicas Ni^{2+} e NiOH^+ as mais fortemente adsorvidas. A sorção do níquel é fortemente dependente do pH para óxidos-hidróxidos e matéria orgânica, contudo bem menos para illita e caulinita; praticamente independe para montmorillonitas (ANDERSON *apud* UREN 1992). A fase inorgânica dos colóides do solo é dominante nas reações de sorção quando comparada à fase orgânica, exceto em areias e solos orgânicos (UREN, *op. cit.*).

Camargo *et al.* (1989) determinou, em latossolos paulistas, que o Ni liga-se principalmente ao complexo de forma não-específica e sua adsorção máxima depende do pH e teor de matéria orgânica. A adsorção de níquel trocável ocupou 40% da CTC a pH 7,0.

O comportamento do **cromo** nos solos depende essencialmente do pH e potencial de oxido-redução do meio, do conteúdo de matéria orgânica e da presença de Fe, Mn e Al (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, *op. cit.*).

Na maioria dos solos ocorre cromo (III), insolúvel e menos móvel que Cr (VI); precipita completamente a $\text{pH} > 5,5$ e sua solubilidade decresce com $\text{pH} > 4,0$. Geralmente ocorre como óxidos e hidróxidos insolúveis; ou misturado e ocluído em óxidos de Fe. Esta forma adsorve-se mais facilmente às partículas (ALLOWAY, 1995). Segundo Griffin *et al.* (*apud* KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992) a adsorção de Cr^{3+} aumenta com a elevação do pH, enquanto para Cr^{6+} , a adsorção diminui.

O Cr (VI), mais tóxico, ocorre como ânions (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}); a forma predominante a $\text{pH} > 6,0$ é CrO_4^{2-} (ALLOWAY, *op. cit.*). O Cr^{6+} é muito instável em solos e facilmente mobilizado tanto em solos alcalinos como ácidos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, *op. cit.*).

Sob condições oxidantes (500mV), a $\text{pH} 5,0$ predomina Cr^{3+} ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ocorre entre $\text{pH} 5,0$ e $7,0$; e CrO_4^{2-} a $\text{pH} > 7,0$.

O comportamento do cromo pode ser modificado pelos efeitos da matéria orgânica que estimulam a redução de Cr^{6+} , atuando como doadora de elétrons. Isto implica na diminuição da disponibilidade de cromo para plantas. Por outro lado, a presença de compostos de Mn (Mn_3O_4 , Mn_2O_3) influi na concentração de Cr^{3+} na solução do solo, uma vez que acarreta a oxidação de Cr^{3+} (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, *op. cit.*)

CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS EM ATERROS E LIXÕES

É imprescindível a impermeabilização das áreas destinadas a aterro de resíduos, uma vez que a falta de proteção, como no caso dos lixões, têm mostrado inevitável contaminação de solos e das águas superficiais e subterrâneas em suas áreas de influência. Quando se atinge a água subterrânea a remediação é onerosa e às vezes inviável.

Dadas as características químicas do chorume de aterros e sua patogenicidade, não há recomendações de sua aplicação direta no solo visando tratamento/biodegradação, como já se testa com esgoto sanitário e lodo de esgoto.

De modo geral, os trabalhos realizados sobre os efeitos da interação solo-chorume, são ainda escassos no Brasil, especialmente quando se trata do comportamento de metais pesados associados ao solo. A Tabela 2.17 reúne resultados de algumas pesquisas sobre o conteúdo de metais pesados em solos no entorno e interior de aterros.

As metodologias adotadas por estes autores variaram muito, desde as técnicas de amostragem, de caracterização dos atributos e classificação dos solos, até as técnicas de análises químicas. Este fato dificulta a comparação dos resultados obtidos.

As técnicas analíticas normalmente utilizadas para determinação da composição química total dos solos são a FRX (fusão) e ICP-AES (digestão total a quente com misturas de HNO_3 , H_2SO_4 , HF , HClO_4 , água régia etc.), que dissolvem completamente a fase sólida do solo. Nestes casos, os metais pesados detectados correspondem aos metais adsorvidos ao solo juntamente com aqueles contidos nas estruturas minerais. Não há como averiguar as quantidades efetivamente disponíveis de metais, sua forma química ou estado de oxidação no solo.

Outros procedimentos como a digestão parcial da fase sólida em meio nítrico, adotada neste trabalho e denominada extração total, libera os metais associados a fontes de poluição recente, nas formas trocável, adsorvida e precipitada.

Técnicas como extrações seletivas e extrações sequenciais, que consistem na reação de amostras de solo com soluções químicas de força crescente, permitem determinar íons totais adsorvidos disponíveis, bem como a especiação química do íons metálicos nas formas solvatada, trocável, associada às fases carbonato, óxido-hidróxido de ferro e manganês, e à matéria orgânica (MARQUES, 2003).

Heitzmann Jr (1999) avaliou a influência dos resíduos do lixão de Itatiba-SP e dos aterros de Paulínia-SP e Piracicaba-SP na composição dos solos. Ele caracterizou amostras de solo (fração < 2mm) coletadas nos arredores destes depósitos, detectando a contaminação por Ba ($>1500 \mu\text{g g}^{-1}$) em Itatiba e Piracicaba e Ni ($>200 \mu\text{g g}^{-1}$) e Zn ($>600 \mu\text{g g}^{-1}$) em Paulínia, ultrapassando limites da classe BWIII (valor de intervenção), conforme lista internacional de toxicidade de solos (EIKEMANN & KLOKE *apud* HEITZMANN Jr, 1999). Os limites BWII (valor de referência tolerável para uso específico) foram atingidos em Itatiba para Cu ($50 \mu\text{g g}^{-1}$), V ($100 \mu\text{g g}^{-1}$), Zn ($300 \mu\text{g g}^{-1}$) e Zr ($500 \mu\text{g g}^{-1}$); em Piracicaba para Cu e V e em Paulínia para Ba ($300 \mu\text{g g}^{-1}$), Co ($200 \mu\text{g g}^{-1}$) e V.

Muñoz (2002) analisou amostras de solo, água, chorume e vegetais na área do Aterro Sanitário de Ribeirão Preto-SP, detectando presença de Hg, Cu, Pb, Cd, Mn, Zn e Cr por espectrofotometria de absorção atômica. Para os solos (fração < 1,5 mm) utilizou método de extração de metais pesados por água régia e digestão em placa aquecida, segundo *Australian Standard Association*.

Rodrigues (2002), estudando amostras de solo (fração < 2mm) em contato com o lixo/chorume, a jusante em relação ao fluxo de água subterrânea no Lixão de Ilhabela – São Sebastião/SP, determinou pela análise química total (ICP-AES), enriquecimento em

íons Pb (24 a 126 mg kg⁻¹) e Zn (82 a 251 mg kg⁻¹) em relação ao solo referência (Pb:8 mg kg⁻¹ e Zn:82 mg kg⁻¹). Por meio de extrações sequenciais determinou Pb, Mn e Ba adsorvidos às frações carbonática, matéria orgânica e óxidos-hidróxidos; o Zn foi o íon mais extraído na fração percolada pela água.

Sisinno & Moreira (1996) avaliaram os impactos ambientais do Aterro Controlado Morro do Céu, Niterói-RJ, na área circunvizinha considerada zona de proteção de mananciais, analisando a qualidade das águas de nascentes, poços e do Córrego Mata-Paca, além de amostras de solo e sedimento. Determinaram concentrações totais de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em solo/sedimento por digestão com mistura de HF e HNO₃ e leitura ICP-AES. Para determinação das concentrações de metais fracamente adsorvidos utilizaram extração com HCl 0,1N e espectrofotometria de absorção atômica.

Nascimento (2002) e Hypolito & Nascimento (2004) estudaram a influência de um Aterro Sanitário de São José do Rio Preto (SP) associado ao Córrego da Anta, constatando a ausência de vida no meio aquático, possivelmente associada aos efluentes lançados nas águas superficiais. Detectou-se metais pesados nas águas subterrâneas, acima dos limites permitidos pela legislação brasileira, além da contaminação de solo nos arredores do aterro. Foi realizado estudo mais aprofundado através de extrações sequenciais para determinar a associação dos metais pesados às frações do solo.

Tabela 2.17. Teores de metais pesados em solos de aterros sanitários, controlados e de lixões brasileiros.

LOCAL	TIPO DE SOLO	AMOSTRA	Metais (mg kg ⁻¹)												FONTE/METODOLOGIA
			Pb			Cu			Cr			Ni			
			Total	Adsorv.	Interst.	Total	Adsorv.	Interst.	Total	Adsorv.	Interst.	Total	Adsorv.	Interst.	
ESP		CETESB/Valores Referência	17,0	-	-	35,0	-	-	40,0	-	-	13,0	-	-	CETESB (2001):
		CETESB/Valores Alerta	100,0	-	-	60,0	-	-	75,0	-	-	30,0	-	-	Total - digestão em HNO ₃ /HCl (EPA 3050 do SW 8462, 1986)
Aterro Sanitário I	argissolos (PVA) – Podzóico Vermelho-Amarelo), Mapa Pedológico do ESP (Oliveira et al., 1999).	Solo Branco	22,0	0,3	n.d.	23,0	0,04	0,01	107,0	n.d.	n.d.	11,0	0,08	n.d.	Ezaki, S. (2004):
		Solo Contaminado (7)	72,9	3,91	n.d.	62,70	1,41	0,01	97,50	0,36	n.d.	48,0	0,88	0,02	Total - Fluorescência de Raios X
		mín.	17,0	1,02	n.d.	24,00	0,52	n.d.	83,00	0,09	n.d.	39,0	0,79	n.d.	Adsorvidos - Extração c/ HNO ₃ 3N: 1,0 g solo e 50mL
		máx.	242,0	8,95	n.d.	101,00	2,54	0,04	114,00	0,69	0,01	59,0	1,25	0,07	Intersticiais - Extração c/ H ₂ O destilada: 1,0 g solo e 50mL
Aterro Sanitário II	cambissolos (Oliveira et al. 1999), textura argilo-siltosa com cerca de 10% de areia	Solo Branco	24,0	0,39	n.d.	24,0	0,0	0,02	80,0	0,04	n.d.	12,00	0,03	n.d.	fração < 2mm
		Solo Contaminado (9)	43,2	2,30	n.d.	26,0	1,35	0,01	63,8	0,29	n.d.	17,5	0,24	n.d.	
		mín.	30,0	1,35	n.d.	25,0	0,30	n.d.	54,0	0,12	n.d.	12,0	0,15	n.d.	
		máx.	56,0	4,40	n.d.	27,0	2,65	0,05	73,0	0,37	n.d.	23,0	0,34	n.d.	
Lixão de Itatiba	Classif. alemã: granulom mista; distribuição bastante regular; coeso; areia bastante siltosa; compacto; permeabilidade baixa a muito baixa	Solo Branco	60,0	-	-	4,0	-	-	17,0	-	-	6,0	-	-	Heitzmann Jr, J.F. (1989):
		Solo Contaminado	63,0	-	-	58,0	-	-	29,0	-	-	24,0	-	-	Total - ICP-AES c/ digestão HNO ₃ -HF-HClO ₄ (Heinrichs & Hermann, 1990) fração sítile < 0,063mm
		média -Chuvoso	141,0	-	-	29,0	-	-	22,0	-	-	23,0	-	-	
Aterro Sanitário Piracicaba	Classif. alemã: granul fina; distrib. bastante regular; altamente coeso; site medianamente plástico; compacto; permeabilidade baixa a desprezível	Solo Branco	18,0	-	-	13,0	-	-	35,0	-	-	12,0	-	-	
		Solo Contaminado	28,0	-	-	69,0	-	-	63,0	-	-	39,0	-	-	
		média -Chuvoso	136,0	-	-	37,0	-	-	52,0	-	-	32,0	-	-	
Aterro de Paulínia	Classif. alemã: granul. fina; distrib. bastante regular; alta/coeso; argila mediana/plástica; medianamente compacto a compacto; perm. muito baixa	Solo Branco	45,0	-	-	6,0	-	-	62,0	-	-	27,0	-	-	
		Solo Contaminado	63,0	-	-	25,0	-	-	70,0	-	-	94,0	-	-	
		média - Chuvoso	157,0	-	-	15,0	-	-	60,0	-	-	42,0	-	-	
Aterro Sanitário Ribeirão Preto	arenito Botucatu	Solo Branco	2,5	-	-	57,2	-	-	7,4	-	-	-	-	-	Munoz, S.I.S (2002):
		Solo Contaminado (16)	24,2	-	-	177,15	-	-	29	-	-	-	-	-	Total - Extração c/ água régia em placa aquecida (Australian Standard Association): 1,0 g solo fração < 1,5mm
		mín.	21,1	-	-	299,01	-	-	14,9	-	-	-	-	-	
		máx.	33,9	-	-	113,5	-	-	54,2	-	-	-	-	-	
Aterro Sanitário de SJRP	arenito psol e latossolo (IPT, 1997); latossolo verm-amarelo podsolizado a fraco, textura média (Aguilar, 2001)	Solo Branco	32,0	9,5	-	190,0	0,0	-	471,0	0,0	-	-	-	-	(Cremonese, SC 2002)
		Solo Contaminado (17)	-	10,05	0,08	-	16,61	0,02	-	0,46	0,0	-	-	-	Total - Fluorescência de Raios X
		média-Chuvoso	72,1	-	-	58,1	-	-	227,7	-	-	-	-	-	Adsorvidos - Extração c/ HCl 8M: 2,0 g solo fração < 2mm
		média -Seco	70,0	-	-	93,87	-	-	886,0	-	-	-	-	-	Intersticiais - Extração c/ H ₂ O destilada
Aterro Controlado Morro do Céu -R.J.	argilo-arenoso	Solo - Sítio	115,6	3,13	-	6,3	3,5	-	31,5	0,46	-	12,6	0,86	-	Sisino, C.L.S.; Moreira, J.C. (1990):
		Solo - Rua C	107,5	4,46	-	<0,04	<0,02	-	28,1	0,32	-	7,5	0,36	-	Total - Extração c/ HF+HNO ₃ (Torres, 1992)
		Sedimento - Aterro	142,0	0,19	-	58,0	1,18	-	43,5	0,44	-	9,0	0,23	-	Disponíveis - Extração c/ HCl 0,1 N (Lacerda et al., 1987)
		Sedimento - Córrego	70,3	<0,04	-	5,5	0,55	-	30,1	0,32	-	7,0	<0,06	-	
Lixão de Ilhabela	areia argilosa a areia siltosa	Solo Branco	8,0	-	n.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Rodrigues, C.L. (2002):
		Solo Contaminado (12)	46,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Total - ICP-AES
		mín.	24,0	-	n.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Intersticiais - Extração c/ água destilada: 2,0 g solo
		máx.	126,0	-	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	fração < 2mm

(N) média de N amostras

n.d.: não detectado

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos foram organizados fundamentalmente em duas etapas. A primeira consistiu na coleta de amostras de solo e de chorume em ambos os aterros para caracterização das propriedades químicas e físico-químicas.

Na segunda etapa foram realizados os experimentos em colunas utilizando os solos tomados como referência (branco).

3.1 ATIVIDADES DE CAMPO - COLETA DE AMOSTRAS

As atividades de campo foram iniciadas com reconhecimento das áreas dos aterros sanitários e da ocupação no seu entorno. Levantaram-se dados e informações de localização, históricas, construtivas e operacionais dos aterros, bem como das características físicas (geológicas, meteorológicas etc.).

Este conjunto de informações permitiu aprimoramento dos experimentos e auxiliaram na definição de áreas para amostragem de solo intacto tomado como referência nos experimentos, de solo contaminado e de chorume.

SOLO DE REFERÊNCIA (BRANCO)

No Aterro I, todo o material inconsistente (colúvio e solo) extraído durante a fase de regularização da atual área operante, foi reservado/empilhado no próprio local de extração ou próximo a ele, para posterior utilização no recobrimento do lixo (amostra SA-0) (Foto 8). Com seu esgotamento, outras jazidas de solo dentro dos limites do aterro passaram a ser exploradas. Tratam-se de restritas áreas próximas ao limite do aterro e da estrada que o circunda. Nestes locais, que rapidamente se esgotam, foram obtidas amostras de solo não contaminado em dois perfis próximos (Perfil 1 e Perfil 2), na mesma jazida (Fotos 9 e 10 e Figura 3.1).

Foram utilizados trados manuais do tipo concha e holandês de 10 cm de diâmetro. As profundidades de coleta acham-se sucintamente descritas na Tabela 3.1. As amostras de solo foram armazenadas em sacos plásticos, lacrados e etiquetados com identificação.

FOTO 8. Solo revolvido e amontoado durante preparação do Aterro I e posteriormente aproveitado no recobrimento do lixo (Amostra SA-0).

FOTO 9. Coleta de solo (branco) em jazida próxima aos limites do Aterro I (Perfil 1).

FOTO 10. Coleta de amostras de solo (branco) em jazida do Aterro I durante formação de bancadas (Perfil 2).

Figura 3.1. Localização dos pontos de amostragem de solos, chorume e água de nascentes no Aterro I.

O solo **SA-8**, utilizado nos experimentos em colunas referentes ao Aterro I, corresponde a uma mistura das amostras de solo dos perfis 1 e 2 (que formam um perfil com 17 m de profundidade). Para sua preparação, foram consideradas as espessuras de cada nível amostrado no perfil total (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Descrição de campo das amostras de solo (referência) coletadas no Aterro I.

Amostra		Prof. (m)	Descrição
Pontual	SA-0	Pilha	Solo removido e reservado durante regularização do aterro p/ uso posterior como cobertura de lixo
Perfil 1	SA-1	0,0 - 0,4	Castanho-escuro; textura argilosa; úmido; com muita matéria orgânica (folhas, raízes); cobertura vegetal imediata removida
	SA-2	0,4 - 1,0	Castanho-alaranjado; textura argilosa; úmido; com poucas raízes
	SA-3	1,0 - 1,5	Castanho-alaranjado; textura argilosa; úmido
Perfil 2	SA-4	1,5 - 3,0	Alaranjado; textura argilosa; torrões de tamanhos variáveis (1 - 10 cm); seco
	SA-5	3,0 - 8,0	Róseo; textura siltosa; friável; seco
	SA-6	8,0 - 14,0	Róseo; textura siltosa; friável; seco
	SA-7	14,0 - 17,0	Róseo; textura siltosa; friável; seco
Composta	SA-8	-	Mistura das amostras dos perfis 1 e 2

Estabelecendo-se uma massa equivalente a 1,0 kg para representar a amostra composta **SA-8**, calculou-se a quantidade necessária de cada camada, proporcional às respectivas espessuras (Tabela 3.2). Após a pesagem, os materiais foram reunidos e misturados e homogeneizados.

Tabela 3.2. Massas de solo de cada intervalo do perfil para composição do solo composto.

Amostra	Intervalo no perfil de solo	Espessura da camada	% material em relação ao perfil de solo	Massa de solo proporcional
SA-1	0 - 40 cm	0,4 m	2,35 %	23,5 g
SA-2	40 cm - 1 m	0,6 m	3,53 %	35,3 g
SA-3	1 m - 1,5 m	0,5 m	2,95 %	29,5 g
SA-4	1,5 m - 3 m	1,5 m	8,82 %	88,2 g
SA-5	3 m - 8 m	5,0 m	29,41 %	294,1 g
SA-6	8 m - 14 m	6,0 m	35,30 %	353,0 g
SA-7	14 m - 17 m	3,0 m	17,64 %	176,4 g
SA-8	TOTAL	17,0 m	100,00 %	1000,0 g

No **Aterro II** o solo tomado como referência **SB-t** foi coletado em jazida que fornece material para cobertura diária de resíduos, localizada nas proximidades do aterro, entretanto fora de seu limite (Figura 1.4, Fotos 11 e 12). O perfil do solo representativo

desta jazida (Foto 13) foi descrito (Tabela 3.3) e caracterizado quanto a textura, mineralogia, CTC e pH.

Tabela 3.3. Descrição do perfil de solo localizado em jazida próxima ao Aterro II.

Horizonte	Prof. (m)	Descrição de Campo
SB-a1	0,00 – 0,15	Marrom escuro; transição abrupta plana; textura franco argilo-arenosa; estrutura fraca, granular, macia; friável; sem cobertura vegetal imediata
SB-a2	0,15 – 0,44	Castanho-ocre; transição gradual plana; textura franco argilo-arenosa; estrutura forte, blocos subangulosos pequenos, dura; firme
SB-b1	0,44 – 1,07	Ocre; transição difusa plana; textura franco argilo-arenosa; estrutura forte, blocos, dura, muito friável
SB-b2	1,07 – 1,55	Alaranjado; transição gradual plana; textura franco argilosa; estrutura moderada, blocos, ligeiramente duros; firme a friável
SB-c1	1,55 – 1,88	Róseo; transição difusa plana; textura franca; estrutura moderada, blocos, macia a friável
SB-c2	1,88 – 4,00	Róseo; estrutura moderada; textura franco arenosa; blocos angulares. Solo saprolítico com blocos de rocha muito alterados preservando a estrutura
SB-t	-	Mistura proporcional às espessuras dos solos de todos os horizontes do perfil

A amostra composta de solo (SB-t) foi obtida pelo mesmo procedimento realizado para o solo do Aterro I.

FOTO 11. Vista panorâmica da jazida de solo do Aterro II (fundo da foto).

FOTO 12 . Jazida de solo situada nas imediações do Aterro II.

FOTO 13. Perfil de solo representativo da jazida de onde é extraído material para recobrimento diário de lixo no Aterro II.

SOLOS CONTAMINADOS

Foram coletadas na área operante do **Aterro I** amostras de solo contaminado pelo contato com chorume, situado entre duas camadas de lixo. As amostras SCA-1, SCA-2 e SCA-3 situavam-se, respectivamente, nas cotas 52 m (2º nível), 85 m (9º nível) e 115 m (16º nível) em relação ao ponto mais baixo do aterro, considerado como cota zero (Figura 3.2).

Figura 3.2. Esquema de camadas de lixo e solo compactados mostrando os pontos de escavação de solo contaminado.

Com o auxílio de retro-escavadeira hidráulica foram abertas trincheiras, com cerca de 1 m de largura e 3 m de profundidade, nos taludes das células. As escavações avançaram 3 m em relação à berma, extraíndo a cobertura final gramada, juntamente com todo o resíduo aterrado, até se atingir a camada de solo subjacente a esta célula (Fotos 14, 15, 16 e 17).

Os solos amostrados (SCA-1a e SCA-2a) apresentavam-se úmidos, bem compactados e, apesar de possuírem aspectos semelhantes ao solo original, exalavam forte odor indicando presença de chorume. Na interface entre solo e lixo, foi possível identificar material de consistência pastosa e cor cinza escura, formando uma camada de espessura milimétrica que também foi coletado em mistura com os solos (SCA-1b e SCA-2b).

Para obtenção de amostra de solo da célula sanitária mais recente (SCA-3), no topo, foi necessário acompanhamento da execução de uma vala, dreno horizontal de chorume, entre dois drenos verticais. Ao remover o lixo aterrado a retro-escavadeira atingiu a profundidade de 6 m e a camada de solo subjacente. O solo obtido apresentava-se friável, umedecido e com odor fétido (Fotos 18 e 19).

Coletaram-se, também, por tradagem, amostras de solo de cobertura final na base de taludes (SCA-4 e SCA-5) e proximidade à berma, onde ocorreu escape de chorume (Fotos 20 e 21).

FOTO 14. Escavação em célula intermediária do Aterro I, com auxílio de retro-escavadeira (Amostras SCA-2A e SCA-2B).

FOTO 15. Detalhes da escavação.

FOTO 16 . Detalhe da trincheira escavada para amostragem do solo contaminado.

FOTO 17. Camada de cobertura de solo sob o lixo, retirada com escavadeira.

FOTO 18. Coleta de solo contaminado durante escavação de camada solo/lixo/solo para execução de dreno horizontal no Aterro I.

FOTO 19. Detalhe do dreno horizontal.

FOTO 20. Coleta de solo contaminado em cobertura final de célula, próximo a locais de fluxo de água de chuva..

No Aterro II coletaram-se amostras de solo de cobertura final em contato com o chorume (SCB-1 a SCB-4), em locais com pequeno vazamento deste líquido e também onde se executava um dreno de águas pluviais (Fotos 21, 22, 23 e 24; Figura 3.3).

Após a remoção de materiais de um pequeno aterro controlado nas imediações, restou nas laterais deste local escavado, uma camada (1 a 2 m) do antigo lixo (Foto 25); coletaram-se amostras de solo a ele associado (SCB-5 a SCB-9).

Figura 3.3. Localização dos pontos de amostragem no Aterro II.

FOTO 21. Localização das amostras de solo superficial SCB-1, SCB-2 e SCB-3 no Aterro II.

FOTO 22. Contato do solo com chorume, em cobertura final de célula (Amostra SCB-2).

FOTO 23. Local de amostragem de solo em contato com lixo, durante construção de drenagem pluvial (SCB-3).

FOTO 24. Ponto de amostragem de solo em frente de avanço de aterro (Amostra SCB-4).

FOTO 25. Local de amostragem de solo em antiga área de aterro.

CHORUME DOS ATERROS

Ao longo de um ano, foram realizadas por 4 vezes, amostragens de chorume do **Aterro I**, em uma caixa coletora de concreto (Foto 26), que recebe todo líquido percolado proveniente da área operante, exceto água pluvial que é drenada diretamente para curso d'água.

No **Aterro II**, por 1 semestre, foram mensalmente coletadas amostras na entrada da estação de tratamento de efluentes e em sua saída, antes do lançamento em pequeno curso d'água (Foto 27).

Foram amostrados cerca de 2 litros de chorume, preservados a 4 °C em caixa térmica isolante. Durante a coleta foram medidos temperatura, pH, Eh e CE.

FOTO 26. Caixa coletora de chorume da área operante do Aterro I.

FOTO 27. Lagoa de recebimento e tratamento de chorume no Aterro II.

3.2 TRATAMENTO DE AMOSTRAS

SOLOS

As amostras de solos foram espalhadas sobre tabuleiro de madeira para secarem ao ar, livre de poeira, insetos e correntes de ar, à temperatura ambiente por 48 h ou mais. Após a secagem, as amostras foram destorroadas, peneiradas e quarteadas, separando-se as frações maior e menor que 2 mm. As duas frações foram pesadas e armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados.

As amostras foram caracterizadas quanto sua textura, mineralogia e composição química.

CHORUME

Do total de chorume coletado separaram-se duas alíquotas destinadas às análises químicas. Uma delas foi filtrada (filtro 0,45 µm) e a outra foi tratada com mistura de H₂O₂/HNO₃ para eliminação total de matéria orgânica antes das determinações analíticas.

As amostras foram tratadas e analisadas nos Laboratórios de Hidrogeoquímica II e III, do CEPAS—Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas – IGc/USP. Os cátions foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA700BC/CG).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DOS ATERROS

CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

No Laboratório de Geoquímica – GMG/IGc-USP realizaram-se análises granulométricas dos solos, com base no Método da Pipeta de Robson (dispersão total).

Os resultados foram projetados em diagrama triangular de classificação textural do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (Tabela 3.4, Figura 3.4).

Tabela 3.4. Resultado da análise granulométrica dos solos dos aterros.

Aterro I				
Amostra	Fração (%)			Classificação Textural USDA
	argila	silte	areia	
SA-0	8,78	60,17	31,05	Franco siltoso
SA-1	54,56	9,58	35,86	Argila
SA-2	51,76	14,15	34,09	Argila
SA-3	51,40	13,36	35,24	Argila
SA-4	45,74	17,15	37,11	Argila
SA-5	35,65	25,52	38,83	Franco argiloso
SA-6	36,07	27,44	36,49	Franco argiloso
SA-7	36,54	26,39	37,07	Franco argiloso
SA-8	39,61	23,54	36,85	Franco argiloso
Aterro II				
SB-a1	21,19	27,73	51,08	Franco argilo-arenoso / Franco
SB-a2	24,35	25,78	49,87	Franco argilo-arenoso
SB-b1	26,17	25,86	47,97	Franco argilo-arenoso
SB-a2	28,24	30,49	41,27	Franco argiloso
SB-c1	12,51	44,80	42,68	Franco
SB-c2	3,00	44,14	52,86	Franco arenoso
SB-t	21,40	28,69	49,91	Franco

Figura 3.4. Classificação textural dos solos dos Aterros Sanitários I (●) e II (■) segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.

O solo do Aterro I apresenta textura predominantemente argilosa até os primeiros 3 m de profundidade, passando a franco argilosa com o aprofundamento do perfil.

A amostra coletada pontualmente (SA-0), que representa o material coluvionar extraído a maiores profundidades durante a preparação do aterro, apresenta textura franco siltosa.

O solo coletado na jazida do Aterro II demonstra, nos horizontes superficiais, texturas franco argilo-arenosa a franco-argilosa. A transição deste material para solo saprolítico foi constatada pela diminuição do percentual de argila, adquirindo característica franco arenosa.

ANÁLISE MINERALÓGICA

Para a determinação da composição mineralógica foram efetuadas análises por difração de raios X, com radiação Cu K α (equipamento SIEMENS-D5000) no Laboratório de Difração de Raios X – GGG/IGc-USP. Os difratogramas gerados variaram de 2 a 65 graus, passo 0,050°, contagem de 1,0 passo/seg (Figuras 3.5 e 3.6).

A preparação de algumas amostras de solo consistiu na dispersão da fração argilosa em água deionizada, obtendo-se uma película de superfície plana que foi, a seguir, seca ao ar. Para outras mostras utilizou-se fração de solo < 2 mm (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Mineralogia de amostras de solos dos Aterros I e II.

Aterro I		
Amostra	Fração	Minerais
SA-1	argila	Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Nimita ($(\text{Ni},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4(\text{OH})_8$), Muscovita ($(\text{K},\text{Ba},\text{Na})_{0,75}(\text{Al},\text{Mg},\text{Cr},\text{V})_2(\text{Si},\text{Al},\text{V})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{O})_2$) ilita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), clorita ($\text{NaCaAlSi}_4\text{O}_{10}$)
SA-2	argila	Caulinita, ilita, gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$)
SA-5	argila	Caulinita, ilita
SA-8	argila	Caulinita, ilita, quartzo, gibbsita
SA-8	silte+argila	Quartzo, caulinita, muscovita, mica
SCA-1a	<2 mm	Caulinita, ilita, gibbsita
SCA-2a	<2 mm	Caulinita, ilita, quartzo, gibbsita
SCA-3	<2 mm	Caulinita, ilita, quartzo, gibbsita
Aterro II		
Amostra	Fração	Minerais
SB-a1	argila	Caulinita, mica (muscovita ou ilita), vermiculita
SB-a2	argila	Caulinita, mica, vermiculita
SB-c1	argila	Caulinita, mica, vermiculita
SB-t	argila	Caulinita, mica, vermiculita
SB-t	silte+argila	Quartzo, caulinita, muscovita, mica

Predominam nos solos do **Aterro I** caulinita, mica (muscovita e/ou ilita), quartzo e gibbsita. Argilominerais do tipo 2:1, apesar de detectados não foram identificados, uma vez que seus picos pouco se destacaram nos difratogramas. O mesmo pode ser observado para os óxidos e hidróxidos de ferro.

Nas amostras do **Aterro II**, destacaram-se caulinita, mica (muscovita e/ou ilita) e quartzo. O argilomineral vermiculita foi identificado após tratamento com etilenoglicol e aquecimento a 550 °C em etapas consecutivas.

Figura 3.5. Difratoograma representativo dos solos do Aterro I.

Figura 3.6. Difratoograma representativo do solo da jazida do Aterro II, destacando picos de vermiculita (sem tratamento – preto; glicolada – azul; aquecida – vermelho).

DETERMINAÇÃO DE pH DOS SOLOS

Os valores de pH dos solos foram determinados por método de RAIJ *et al.* (1987) adotado na ESALQ-USP e Instituto Agronômico de Campinas, modificado por Hypolito (2004b).

Em dois frascos plásticos foram inseridos 10 mL de solo seco e peneirado a 2 mm. Em um deles, adicionou-se 25mL de solução de CaCl_2 (0,01M) e em outro 25 mL de KCl (1N). As amostras foram mantidas em atmosfera inerte de nitrogênio por 2 minutos. A seguir, os frascos foram tampados e mantidos em repouso por 30 minutos, sendo eventualmente agitados para obtenção de mistura homogênea.

A atividade hidrogeniônica foi medida potenciometricamente no sobrenadante da mistura de solo/ CaCl_2 e solo/KCl. A partir da diferença entre os valores de pH obtidos (ΔpH), determinou-se a natureza da carga livre dos colóides do solo (Tabela 3.6).

Tabela 3.6. Valores de pH dos solos dos Aterros I e II.

Aterro I				Aterro II			
Solo Não Impactado (Referência)				Solo Não Impactado (Referência)			
Amostra	pH CaCl_2	pH KCl	ΔpH	Amostra	pH CaCl_2	pH KCl	ΔpH
SA-0	4,42	4,31	+ 0,11	SB-a1	3,70	3,40	+ 0,30
SA-1	6,3	6,2	+ 0,10	SB-a2	3,90	3,86	+ 0,04
SA-2	5,8	6,0	- 0,20	SB-a1	4,03	3,92	+ 0,09
SA-3	6,1	6,1	0,00	SB-b2	4,14	4,08	+ 0,06
SA-4	4,3	4,8	- 0,50	SB-c1	4,14	4,13	+ 0,01
SA-5	5,5	5,9	- 0,40	SB-c2	4,26	4,20	+0,06
SA-6	4,3	4,5	- 0,20	SB-t	4,08	4,05	+ 0,03
SA-7	4,2	4,5	- 0,30				
SA-8	4,83	5,01	- 0,18				
Solo Impactado				Solo Impactado			
Amostra	pH CaCl_2	pH KCl	ΔpH	Amostra	pH CaCl_2	pH KCl	ΔpH
SCA-1a	7,33	7,21	+ 0,12	SCB -1	7,74	7,76	- 0,02
SCA--1b	7,77	7,66	+ 0,11	SCB -2	7,76	7,74	+ 0,02
SCA--2a	7,07	7,00	+ 0,07	SCB -3	7,79	7,76	+ 0,03
SCA--2b	7,18	7,03	+ 0,15	SCB -4	7,95	7,97	- 0,02
SCA--3	7,20	7,17	+ 0,03	SCB -5	7,69	7,54	+ 0,15
SCA--4	6,59	6,11	+ 0,48	SCB -6	7,80	7,89	- 0,09
SCA--5	7,2	7,12	+ 0,08	SCB -7	7,57	7,50	+ 0,07
				SCB -8	7,40	7,35	+ 0,05
				SCB -9	7,23	7,12	+ 0,11

Os valores de ΔpH negativos para a maioria das amostras de solo não impactado do **Aterro I** demonstram baixa capacidade de associação de íons de metais à superfície de seus constituintes.

Amostras impactadas pelo contato com chorume, ao contrário, apresentaram ΔpH positivo indicando presença de cargas negativas, que facilitam a adsorção de cátions

Para os solos branco e impactado do **Aterro II** os valores obtidos demonstram presença predominante de cargas positivas livres dos colóides do solo, aptas a adsorverem metais.

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A determinação da capacidade de troca catiônica dos solos (brancos) foi realizada da pelo Laboratório de Fertilidade de Solos – ESALQ, Piracicaba-SP. Os resultados são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Resultado das análises químicas dos solos para determinação da CTC.

Aterro I										
Amostra	MO (mg dm ⁻³)	P (mg dm ⁻³)	K	Ca	Mg	Al	H + Al	SB	T	V %
						(mmolc dm ⁻³)				
SA-1	22	1	1,4	45	4	0	6	50,4	56,4	89,0
SA-2	12	1	0,8	15	2	0	8	17,8	25,8	69,0
SA-3	7	1	0,8	12	2	0	7	14,8	21,8	68,0
SA -4	7	9	2,4	11	2	6	18	15,4	33,4	46,0
SA -5	7	1	0,8	3	1	0	6	4,8	10,8	44,0
SA -6	7	1	0,8	1	1	4	9	2,8	11,8	24,0
SA -7	7	1	0,6	1	1	7	11	2,6	13,6	19,0
SA -8	7	1	0,7	3	1	4	9	4,7	13,7	34,0
Aterro II										
Amostra	MO (mg dm ⁻³)	P (mg dm ⁻³)	K	Ca	Mg	H + Al	SB	T	V %	
						(mmolc dm ⁻³)				
SB-a1	55	28	3,6	9	3	185	15,6	200,6	8	
SB-a2	17	1	0,6	4	1	80	5,6	85,6	7	
SB-a1	13	1	1,1	2	1	64	4,1	68,1	6	
SB-b2	7	1	1,2	6	2	34	9,2	43,2	21	
SB-c1	7	2	1,3	4	1	28	6,3	34,3	18	
SB-c2	7	2	0,6	1	1	15	2,6	17,6	15	
SB-t	10	3	1,8	2	1	34	4,8	38,8	12	

O solo referencial (SA-8) do **Aterro I** apresenta baixa capacidade de troca catiônica, devido à natureza das partículas minerais que correspondem, principalmente, a argilominerais do tipo 1:1 como a caulinita.

No solo (SB-t) do **Aterro II**, no entanto, nota-se que a CTC é cerca de três vezes superior ao Aterro I; isto atribui-se à presença de vermiculita.

ANÁLISE QUÍMICA

A determinação da composição química quantitativa (elementos maiores e traço) dos solos referenciais e aqueles impactados foram realizados no Laboratório de Química – GMG/IGc-USP, por Fluorescência de raios X (equipamento PW2400 / Phillips) (Tabelas 3.8 e 3.9).

Nos solos que estiveram em contato com chorume, bem como nas amostras de interface (solo/lixo) verificou-se intensa adsorção de cátions. Dentre o cátions em porcentagens maiores constatou-se, em relação ao solo branco, elevado enriquecimento de manganês, cálcio e magnésio, enquanto potássio, cálcio e alumínio foram os mais lixiviados. Os dados analíticos encontram-se na Tabela 3.8; na cor vermelha os constituintes que ultrapassaram os Valores Orientadores de Alerta da CETESB (2001).

Tabela 3.8. Composição química dos solos do Aterro I.

Aterro I				Solo impactado com chorume							
Parâmetro	Limite de Detecção	Unid.	CETESB Valores Referência/Alerta	Branco	BASE		MEIO		TOPO	SUPERFICIAL (berma/talude)	
					SCA-1a	SCA-1b (interface)	SCA-2a	SCA-2b (interface)	SCA-3	SCA-4	SCA-5
SiO ₂	0,30	%	-	58,63	58,91	57,77	57,29	58,23	61,10	59,08	62,79
Al ₂ O ₃	0,021	%	-	21,41	19,07	19,19	20,54	20,03	18,83	16,19	15,99
Fe ₂ O ₃	0,003	%	-	9,07	11,40	11,32	10,45	10,54	7,55	8,92	8,82
MnO	0,001	%	-	0,02	0,26	0,26	0,26	0,34	0,06	0,42	0,25
MgO	0,012	%	-	0,11	0,51	0,65	0,35	0,33	0,26	4,26	2,56
K ₂ O	0,006	%	-	2,39	0,97	1,13	1,21	1,13	2,63	3,10	2,00
CaO	0,003	%	-	0,02	0,06	0,30	0,09	0,12	0,30	0,34	0,16
Na ₂ O	0,015	%	-	0,28	0,18	0,29	0,09	0,18	0,43	0,15	0,18
TiO ₂	0,003	%	-	1,03	1,39	1,41	0,85	0,84	0,80	0,98	0,89
P ₂ O ₅	0,007	%	-	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,15	0,10	0,04
S	30	mg kg ⁻¹	-	< 32	< 30	165	< 30	113	201	< 32	< 32
Cl	237	mg kg ⁻¹	-	<237	854	814	<237	252	396	183	182
F	214	mg kg ⁻¹	-	398	<214	<214	341	303	479	1525	1072
Cr	4	mg kg ⁻¹	40/75	107	110	114	91	91	99	83	95
Cu	2	mg kg ⁻¹	35/60	23	53	52	39	40	129	24	101
Ni	1	mg kg ⁻¹	13/30	11	59	57	44	47	42	48	39
Pb	2	mg kg ⁻¹	17/100	22	22	17	145	242	44	17	23
Co	3	mg kg ⁻¹	13/25	27	41	39	42	46	37	45	72
Zn	1	mg kg ⁻¹	60/300	16	63	82	72	103	75	106	187

Obs: Em vermelho - valores que ultrapassaram os Valores Alerta da CETESB (2001).

Dentre os metais pesados de interesse, o cobre foi intensamente adsorvido às partículas dos solos de células mais recentes, enquanto elevados teores de chumbo foram averiguados somente nas amostras de célula mediana no aterro. Todas as amostras demonstraram contaminação por níquel, ultrapassando o valor de alerta estabelecido pela CETESB (2001).

O solo adotado como referência apresentou teores naturalmente elevados de cromo que não se alteraram nas demais amostras.

Nos solos coletados no Aterro II, assim como no Aterro I, constatou-se forte adsorção de cátions Mg, Ca e, pontualmente, de Mn. O K encontra-se, como esperado, em processo de lixiviação.

Tabela 3.9. Composição química dos solos do Aterro II.

Aterro II					Solo Impactado								
Parâmetro	Limite de Detecção	Unid.	CETESB Valores Referência/Alerta	Branco	SCB-1	SCB -2	SCB -3	SCB -4	SCB -5	SCB -6	SCB -7	SCB -8	SCB -9
SiO ₂	0,30	%	-	66,72	64,43	74,94	71,36	65,03	62,24	60,29	65,4	62,98	61,74
Al ₂ O ₃	0,021	%	-	17,12	17,09	11,46	13,97	18,10	20,08	20,46	19,65	20,42	21,16
Fe ₂ O ₃	0,003	%	-	7,30	6,43	4,05	4,90	5,78	0,01	0,07	0,03	0,02	0,05
MnO	0,001	%	-	0,04	0,04	0,04	0,04	0,84	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
MgO	0,012	%	-	0,13	0,27	0,40	0,25	0,21	0,02	0,34	< 0,01	0,02	0,06
K ₂ O	0,006	%	-	1,79	1,51	1,09	0,83	0,90	0,07	0,12	0,06	0,13	0,06
CaO	0,003	%	-	< 0,01	0,69	0,69	0,99	0,07	0,18	0,1	0,09	0,06	0,06
Na ₂ O	0,015	%	-	0,07	0,19	0,14	0,12	1,33	0,942	0,98	0,943	1,02	0,98
TiO ₂	0,003	%	-	0,96	0,96	0,66	0,83	0,09	0,07	0,07	0,05	0,06	0,07
P ₂ O ₅	0,007	%	-	0,06	0,07	0,10	0,11	5,78	< 100	221,8	< 100	< 100	257,9
S	30	mg kg ⁻¹	-	80	3653	877	< 100	112	487,8	392,2	515,7	700,5	42,8
Cl	15	mg kg ⁻¹	-	<15	205	546	693	561	351	551,5	< 223	360,7	498,4
F	223	mg kg ⁻¹	-	485	704	654	1481	1308	33,4	33,1	27	30,1	26,3
Cr	4	mg kg ⁻¹	40/75	80	73	54	66	62	21	18	16	25	20
Cu	2	mg kg ⁻¹	35/60	24	25	26	26	27	12	12	12	9	10
Ni	1	mg kg ⁻¹	13/30	12	14	12	21	23	39	46	58	49	59
Pb	2	mg kg ⁻¹	17/100	24	39	30	56	48	97	17	21	23	16
Co	3	mg kg ⁻¹	13/25	21	166	92	39	33	74	65	65	86	64
Zn	1	mg kg ⁻¹	60/300	22	59	54	55	54	62	60	65	63	62

Obs: Em vermelho - valores superiores aos teores Alerta da CETESB (2001).

Os solos não apresentaram enriquecimento significativo de metais pesados, exceto para o cobalto que não foi enfocado neste trabalho. Os valores orientadores de alerta preconizados pela CETESB (2001), não foram atingidos para Pb, Ni e Zn.

O cromo foi novamente constatado como contaminante natural do solo referencial, se comparados ao padrão da CETESB (2001), embora nas amostras em contato com chorume, seu teor tenha sofrido sensível decréscimo.

EXTRAÇÕES TOTAIS E SELETIVAS

Para determinação do íons de metais pesados associados ao solo, foram efetuados tratamentos com água destilada para determinação da concentração de íons intersticiais e com HNO_3 (8M), para extração total dos íons disponíveis associados aos solos conforme Marques (2003) (Tabelas 3.10a e 3.10b).

As amostras de solo foram mantidas a 40°C e, posteriormente, em dessecador por 1 h. Na sequência, foi pesado 1,0000 g de solo em béquer de 150 mL e adicionados 50 mL de solução. O conteúdo foi agitado a cada 30 minutos e, após 2 h, filtrado. A solução avolumada foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA700BC/CG) no Laboratório de Hidrogeoquímica II, do CEPAS – IGc/USP.

Tabela 3.10a. Resultado das extrações seletivas de metais de solo em água e em HNO_3 (8M) do Aterro I.

Metal mg dm^{-3}	Limite de Detecção	Extração	Branco	SCA-1a	SCA-1b	SCA-2a	SCA-2b	SCA-3	SCA-4	SCA-5
Pb²⁺	0,05	H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		HNO ₃	0,28	1,02	1,68	6,15	8,95	1,74	0,92	0,99
Cu²⁺	0,025	H ₂ O	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,01	0,02
		HNO ₃	0,04	1,24	1,62	0,52	1,12	2,54	0,43	1,11
Cr_t	0,02	H ₂ O	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
		HNO ₃	n.d.	0,26	0,60	0,09	0,17	0,69	0,12	0,12
Ni²⁺	0,04	H ₂ O	n.d.	0,03	n.d.	0,07	n.d.	0,02	n.d.	n.d.
		HNO ₃	0,08	1,01	1,25	0,39	0,79	0,96	0,24	0,21

n.d.: não detectado

Tabela 3.10b. Dados das extrações seletivas de metais de solo em água e em HNO_3 (8M) do Aterro II.

Metal mg dm^{-3}	Limite de Detecção	Extração	Branco	SCB-1	SCB-2	SCB-3	SCB-4	SCB-5	SCB-6	SCB-7	SCB-8	SCB-9
Pb²⁺	0,05	H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		HNO ₃	0,39	1,35	1,93	4,40	1,51	0,31	2,34	2,01	1,44	2,37
Cu²⁺	0,025	H ₂ O	0,02	0,02	0,05	0,01	0,02	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		HNO ₃	0,04	1,09	1,34	2,65	0,30	0,19	0,26	0,10	0,17	0,18
Cr_t	0,02	H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		HNO ₃	0,04	0,33	0,34	0,37	0,12	<0,10	1,01	<0,10	0,46	0,68
Ni²⁺	0,04	H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		HNO ₃	0,03	0,34	0,23	0,25	0,15	0,40	0,52	0,44	0,43	0,47

n.d.: não detectado

Os resultados analíticos demonstram baixas concentrações de íons de metais pesados nos espaços intersticiais dos solos dos aterros.

As extrações nítricas mostram, entretanto, enriquecimento dos metais pesados em comparação aos solos de referência e elevados valores de íons adsorvidos e disponíveis ao meio.

ANÁLISE QUÍMICA DO CHORUME

Os parâmetros medidos em campo e os resultados analíticos das amostras (brutas e tratadas com solução nítrica) de chorumes, bem como a média dos valores obtidos, encontram-se nas Tabelas 3.11 e 3.12.

Tabela 3.11. Teores de metais pesados (mg dm^{-3}) no chorume do Aterro I.

Parâmetro	26/07/01		25/04/02		25/06/02		22/01/02		MÉDIA		
	CA-1 ^(#)		CA-2		CA-3		CA-4				
pH	8,09		7,73		7,94		7,63		7,84		
Eh (mV)	-313		-		-353		-51		-239		
CE (mS cm ⁻¹)	31,3		28,3		30,8		232		80,6		
Metal	VMP	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃
Pb ²⁺	1,50	0,34	-	0,04	0,31	0,01	0,05	0,01	0,06	0,10	0,14
Cu ²⁺	1,50	0,04	0,09	0,07	0,32	0,06	0,09	0,04	0,08	0,05	0,15
Cr _{total}	5,00	0,36	0,42	0,29	0,61	0,33	0,50	0,23	0,37	0,30	0,47
Ni ²⁺	2,00	0,37	0,38	0,29	0,50	0,32	0,39	0,24	0,30	0,30	0,39
Cd ²⁺	0,009	0,02	-	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Co ²⁺	-	-	-	0,07	0,13	0,09	0,10	0,07	0,09	0,08	0,11
Zn ²⁺	5,00	0,5	0,9	1,11	2,73	0,73	0,52	0,80	0,66	0,78	1,20

([#]) ICP-AES; VMP: Valor Máximo Permitido - Decreto 8.468 de 08/09/76 e Decreto 15.425 de 23/07/80 do Artigo 19A.

Tabela 3.12. Teores em mg dm^{-3} de metais pesados no chorume do Aterro II.

Entrada da ETE											
Parâmetro	13/08/03		02/10/03		19/11/03		23/01/04		MÉDIA		
	CB-3	CB-1	CB-7	CB-5	CB-11	CB-9	CB-15	CB-13			
pH	8,31		-		7,89		7,71		7,97		
Eh (mV)	-150,00		-		-390,00		-304,00		-281,33		
CE (mS.cm ⁻¹)	31,30		-		26,80		24,10		27,40		
Metais	V.M.P.	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃
Pb ²⁺	1,50	0,02	0,64	0,03	0,54	0,02	0,70	0,043	0,54	0,03	0,61
Cu ²⁺	1,50	0,06	0,08	0,06	0,07	n.d.	0,05	0,022	0,08	0,06	0,07
Cr ^{total}	5,00	0,37	0,62	0,26	0,56	0,40	0,30	0,474	0,45	0,31	0,48
Ni ²⁺	2,00	0,24	0,57	0,29	0,56	0,28	0,51	0,305	0,63	0,27	0,57
Cd ²⁺	0,009	0,00	0,05	0,002	0,05	n.d.	0,07	0,002	0,05	0,002	0,06
Co ²⁺	-	0,08	0,35	0,08	0,37	0,10	0,46	0,104	0,45	0,09	0,41
Zn ²⁺	5,00	0,53	3,16	1,91	2,12	0,30	0,95	0,963	4,26	1,21	2,62

Saída da ETE																			
Parâmetros	LC-4		LC-2		LC-8		LC-6		LC-12		LC-10		LC-16		LC-14		MÉDIA		
pH	7,33		-		-		-		7,24		-		7,41		-		7,33		
Eh (mV)	12,00		-		-		-		29,80		-		-110,00		-		-22,73		
CE (mS cm ⁻¹)	23,30		-		-		-		21,80		-		18,24		-		21,11		
Metais	V.M.P.	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	Filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃	filtrada	H ₂ O ₂ /HNO ₃
Pb ²⁺	1,50	0,01	0,01	0,01	0,02	0,008	0,60	n.d.	0,62	0,01	0,25								
Cu ²⁺	1,50	0,15	0,14	0,11	0,15	n.d.	0,06	n.d.	0,04	0,13	0,11								
Cr ^{total}	5,00	0,23	0,47	0,25	0,45	0,28	0,28	0,31	0,20	0,24	0,37								
Ni ²⁺	2,00	0,69	0,36	0,41	0,40	0,22	0,55	0,25	0,57	0,55	0,46								
Cd ²⁺	0,009	0,001	0,001	0,001	0,001	n.d.	0,05	n.d.	0,05	0,001	0,02								
Co ²⁺	-	0,09	0,10	0,09	0,09	0,084	0,43	0,085	0,38	0,09	0,22								
Zn ²⁺	5,00	1,17	0,59	1,86	0,50	0,335	1,91	0,139	1,84	1,52	1,07								

n.d.: não detectado

Os chorumes (brutos) de ambos os aterros apresentaram pH alcalino, potencial de óxido-redução bastante redutor e elevada condutividade elétrica.

Todas as amostras, como era de se esperar, apresentaram baixos teores de metais pesados

Constatou-se, com o tratamento do chorume com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, sensível elevação nos teores dos metais estudados, indicando associação dos mesmos com matéria orgânica.

3.4 EXPERIMENTOS

O comportamento de íons de metais pesados em aterros sanitários foi estudado através de células sanitárias em colunas.

Os experimentos consistiram na reprodução das condições ambientais de aterros para controle das fases de decomposição dos resíduos orgânicos e no acompanhamento das características do chorume gerado. Os parâmetros experimentais foram, sempre que possível, também acompanhados *in situ* nos Aterros Sanitários I e II.

MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS

Foram realizados três experimentos, cujas características construtivas encontram-se descritas a seguir. Nos dois primeiros foi utilizado solo proveniente do Aterro I e no terceiro material da jazida do Aterro II.

Experimento 1 – Colunas A e B

Para a montagem das colunas representativas de células do Aterro I foram utilizados tubos de PVC ($\varnothing = 15 \text{ cm}$; $h = 50 \text{ cm}$), vedados nas extremidades com tampões fixos na base e móveis na entrada (Figura 3.7; Fotos 28, 29 e 30).

No interior de cada coluna, simulando poços, na porção central, foram fixados tubos também de PVC ($\varnothing = 4 \text{ cm}$; $h = 50 \text{ cm}$), vazados com furos de 2 mm de diâmetro (filtros). Estes tubos foram revestidos com tela de náilon (#122 μm), e envolvidos com areia quartzosa média a grossa para atuar como pré-filtro. Outro revestimento com tela de nylon envolveu este conjunto para que não ocorresse mistura de partículas de areia com o lixo orgânico. Este tubo permitiu acompanhamento de parâmetros experimentais como pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica etc. da fase líquida gerada no processo.

Com o intuito de obter o sistema protegido da ação da luz e manter a temperatura no interior da coluna constante, evitando proliferação de insetos, ela foi mantida em caixa térmica.

As células de lixo do Aterro I apresentam em média, a proporção 8:1 em relação às espessuras das camadas de lixo e de solo de cobertura. Nos experimentos, para acelerar o processo de decomposição da matéria orgânica, esta proporção foi reduzida para 4:1 (lixo:solo).

Figura 3.7.Esquema construtivo das colunas experimentais A e B.

O solo utilizado no experimento foi coletado em jazida do Aterro I (amostra SA-8) e como lixo utilizou-se material orgânico representado por bananas, que foi escolhida pelo fato de não possuir sementes e ser de fácil decomposição.

Sobre a camada de solo da base assentaram-se, sem compactar, pedaços centimétricos de bananas que, por sua vez, foram cobertos com nova camada de solo. As espessuras das camadas são apresentadas na Figura 3.7.

A Coluna A refere-se ao experimento-referência, no qual utilizou-se solo natural, banana e água destilada.

A Coluna B apresenta as mesmas características da Coluna A, com adição periódica de soluções contendo concentrações conhecidas dos íons de metais pesados Pb, Cr, Cu, Ni.

Experimento 2 – Coluna C (Células C-Simples e C-Dupla)

Este experimento teve como objetivo simular duas células sanitárias utilizando também solo do Aterro I (SA-8), em tubo de PVC com características semelhantes ao Experimento 1.

No interior desta coluna, duas camadas de lixo (bananas) foram dispostas e intercaladas a camadas de solo, respeitando as proporções 4:1 (Lixo:solo).

A coluna continha duas células, C-Dupla, com 1 poço para coleta de chorume de ambas as células (superior e inferior), e C-Simples, com as mesmas características da célula A também com 1 poço para coleta da fase líquida (Figura 3.8).

Na base da camada intermediária de solo, foi adaptado cap de $\varnothing=10\text{cm}$ que possibilitou o armazenamento de chorume da célula C-Simples e sua coleta.

Na Coluna C também foram percoladas soluções com concentrações conhecidas dos metais pesados de interesse.

Figura 3.8. Esquema construtivo da coluna experimental C, mostrando duas células consecutivas.

FOTO 28. Peças utilizadas na construção das colunas experimentais.

FOTO 29. Detalhe das peças internas dos dispositivos: tubo perfurado e filtro.

FOTO 30. Visualização da disposição das colunas na caixa isotérmica.

FOTO 31. Disposição das colunas A, B e C na caixa isotérmica.

Experimento 3 – Colunas D e E

O estudo do comportamento dos componentes do lixo associados ao solo do Aterro II foi efetuado de modo semelhante ao do Aterro I. Procurou-se, entretanto, acelerar o processo utilizando menores quantidades de solo/lixo em colunas de menores dimensões.

Utilizaram-se colunas de PVC com 50 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro (Foto 32). Como poço utilizaram-se tubos de 2,54 cm de diâmetro, tendo na base furos de 2 mm de diâmetro, envoltos com malha de nylon e, como pré-filtro, areia média a grossa tratada.

Foto 32. Colunas D e E.

Os materiais utilizados nas colunas, solo (amostra SB-t) e banana, foram dispostos e assentados da mesma forma que nos experimentos anteriores. As espessuras das camadas foram as mesmas dos Experimento 1.

A Coluna D refere-se ao experimento-referência e na Coluna E foram adicionadas as mesmas soluções contendo concentrações conhecidas dos íons Pb, Cr, Cu, Ni.

ACOMPANHAMENTO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

A geração de percolado foi obtida pela adição controlada de água (branco) e soluções de íons metálicos de interesse. Para se conseguir a fase líquida ausente de ar atmosférico, borbulhou-se gás nitrogênio nas soluções antes de serem adicionadas às colunas.

Nas colunas A e D adicionou-se água destilada. A solução inserida nas demais colunas (B, C e E) continha mistura de íons metálicos de Pb, Ni, Cr e Cr (1 ppm cada). Todas tiveram o valor de pH medidos.

As colunas foram mantidas saturadas em solução aquosa, assegurando-se a decomposição anaeróbia da matéria orgânica.

Durante o processo experimental as fases de decomposição microbiológica, foram acompanhadas através de leituras de parâmetros indicativos como temperatura, pH (Potenciômetro DIGIMED), potencial de oxi-redução (Potenciômetro DIGIMED) e condutividade elétrica (Condutivímetro WTW). O acompanhamento também foi efetuado com leituras de Na^+ e K^+ por Fotometria de Chama (B262/Micronal).

As amostras de chorume gerado foram retiradas com auxílio de pipetas volumétricas para leitura imediata dos parâmetros acima mencionados.

Foram lidas as temperaturas ambiente e no interior das colunas.

A umidade relativa no interior das colunas manteve-se, durante todo o experimento, a 100%.

Para acompanhamento da concentração dos íons Pb, Cr, Cu e Ni as amostras foram previamente tratadas com H_2O_2 para eliminação da matéria orgânica, procedendo-se a leitura das concentrações de metais por espectrofotometria por absorção atômica.

As coletas de chorume foram realizadas, inicialmente, duas vezes por semana, após 24 h da adição de água/solução nas colunas (A,B e C – 200 mL; D e E – 100mL). Constatando-se pequenas variações dos parâmetros experimentais, as coletas passaram a ser realizadas semanalmente.

FINALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

No final dos experimentos, após esgotamento total dos líquidos, as colunas foram serradas na parte mediana no sentido longitudinal e os solos separados do lixo.

O material orgânico (banana) residual consistiu predominantemente da casca da fruta, de consistência sólida, com coloração preta (Fotos 33 a 37) e forte odor de material em decomposição. No interior da camada de lixo, nas colunas A, C e D, havia ainda alguns resquícios de banana pouco alterada de cor amarela com aspecto pastoso.

Devido a percolação do líquido, nas camadas intermediária (Coluna C) e basais (de todas as colunas), os solos adquiriram tonalidades mais escura devido à assimilação de matéria orgânica. Nos solos das camadas superiores absorção ocorreu por capilaridade (Foto 38).

O ambiente redutor no solo imediatamente abaixo da matéria orgânica favoreceu mobilização de Fe (II) para as bases das colunas. Na porção inferior da camada basal de solo, ocorreu formação de óxi-hidróxidos de ferro (III) hidratado indicada pela altura do nível de chorume (Fotos 33 e 34).

Foram analisados quimicamente os solos e bananas das colunas. Os solos receberam o mesmo tratamento que as demais amostras coletadas nos aterros sanitários, desde sua secagem até a extração total dos íons adsorvidos.

Nas colunas A e B foram separadas amostras das porções superiores, medianas e inferiores da camada basal de solo para verificação da distribuição do Fe (Tabela 3.13). Os resultados confirmam a mobilização do Ferro para a base das colunas.

Tabela 3.13. Concentrações de $Fe_{(II)}$ ($mg\ dm^{-3}$) nas camadas de solo das Colunas A e B.

	Coluna A	Coluna B
Solo Topo	255	146
Solo Base – superior	82	80
Solo Base – intermediário	272	404
Solo Base – inferior	1009	688

As amostras de banana em decomposição foram homogeneizadas para extração total dos metais associados. Foram tratados 10,0000 g do material com 100 mL de H_2O_2 (peridrol)/ HNO_3 (8M) a quente para eliminação total da matéria orgânica. Após filtragem, as amostras foram avolumadas e analisadas quimicamente.

FOTO 33. Coluna A.

FOTO 34. Coluna B.

FOTO 35. Coluna C.

FOTO 36. Colunas D (à esquerda) e E (à direita).

4. RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos em colunas, simulando células dos Aterros I e II foram mantidas em funcionamento por períodos de 12 e 9 meses, respectivamente.

Nestes experimentos, as leituras de condutividade elétrica, juntamente com os teores de Na^+ e K^+ nos chorumes, serviram como indicadores de sua evolução. Os parâmetros foram medidos semanalmente e a projeção da concentração em função do tempo foi efetuada com valores médios de 3 leituras exceto nos cinco primeiros dias, que para acompanhamento das transformações que se apresentaram muito rápidas, as coletas foram efetuadas diariamente.

EXPERIMENTO 1

CARACTERÍSTICAS

As células das colunas A e B apresentaram características semelhantes àquelas dos aterros, com aceleração do fenômenos químicos, físico-químicos e biológicos.

A fase aeróbia já prevista, devido à presença de O_2 da atmosfera aprisionado no sistema, ocorreu na 1ª semana do experimento com queda de pH, que coincidiu com os resultados de Rees (1980 *apud* Lima 1988) e de Pohland & Harper (1985). O chorume apresentou-se, neste estágio, como líquido de alta viscosidade, bastante consistente, exalando ainda cheiro da fruta.

Obteve-se, a seguir, uma fase intermediária, aqui denominada aeróbia/anaeróbia, constatada pela elevação do pH e acréscimo da concentração de K^+ , escolhido como referência por ser o íon mais móvel, no tipo de material utilizado no experimento. Pelo comportamento iônico, pode-se afirmar que a fase aeróbia/anaeróbia durou aproximadamente 70 dias e assim passou-se para a fase anaeróbia que persistiu até o final do experimento. Neste estágio, da fase anaeróbia, em ambas as colunas, todos os parâmetros apresentaram mesmo comportamento.

No estágio correspondente à fase aeróbia/anaeróbia o chorume passou a desprender forte odor com características ácidas (ácido acético); a partir daí, já na fase anaeróbia constatou-se desprendimento de cheiro cada vez mais forte de material em decomposição característico de chorumes de aterros.

A cor foi modificada com o passar do tempo – de amarelo-claro a amarelo-ouro, amarelo-esverdeado e verde escuro bastante intenso. A partir do 170º dia, devido à diminuição de matéria orgânica nos sistemas, o chorume passou a adquirir cores com tonalidades cada vez mais claras; as últimas amostras apresentaram-se fluidas límpidas com cor amarelada.

A temperatura dos experimentos manteve-se praticamente constante, ao redor de 26°C. Nas colunas, ocorreram acomodação dos materiais com depressões que variaram de 5 a 15 cm.

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

No início, o aumento dos valores de CE (Figura 4.1), está associado à diminuição de pH do chorume que facilita a solubilização de materiais inorgânicos e consequentemente aumento na concentração de íons.

A queda subsequente de CE, representa diminuição de íons em solução com lixiviação contínua dos materiais das colunas. Nas figuras subsequentes as fases aeróbia – aeróbia-anaeróbia – anaeróbia acham-se separadas por linhas tracejadas.

Figura 4.1. Diagramas de Condutividade Elétrica das Colunas A e B com curvas médias.

Quando se comparam os resultados da Coluna B com o Branco (Coluna A), o comportamento dos íons em solução no chorume são bastante semelhantes, indicando pouca ou nenhuma influência da adição dos íons metálicos – Pb, Cu, Cr e Ni. Essa não interferência foi ocasionada pelos baixos teores dos íons adicionados (1 ppm), fato comprovado principalmente, pelos valores de pH, CE e teores de Na^+ e K^+ que se mantiveram com comportamentos constantes (Figuras 4.2 e 4.3).

Figura 4.2. Diagramas de teores de Na^+ das Colunas A e B.

Figura 4.3. Diagramas de teores de K^+ das Colunas A e B.

Em ambas as colunas obtiveram-se as mesmas variações de pH e de Eh.

O pH tende a aumentar com o tempo (4,00 a 5,00) (Figura 4.4) e o potencial de óxido-redução sofreu pequenas variações em torno de zero (+0,055 V e -0,050 V), chegando no máximo a +0,60 V, levando a crer que os sistemas tendem ao equilíbrio (Figura 4.5).

A tendência esperada era a redução a valores cada vez mais negativos de Eh, indicativos da fase anaeróbia metanogênica. As oscilações de Eh, entretanto, não permitiram a observação de tal fato e devem ter ocorrido em função de infiltração de ar no sistema. Este fato também ocorreu nos experimentos em colunas de Oliveira (2002).

Figura 4.4. Diagramas de pH das Colunas A e B.

Figura 4.5. Diagramas de Eh das Colunas A e B.

Durante todo o experimento constatou-se praticamente adsorção contínua dos íons adicionados sem ocupar todos os sítios de adsorção (Figura 4.6).

A estabilidade do Pb independe do potencial de óxido-redução e sua disponibilidade em solução acha-se estreitamente relacionada com as condições do pH do meio. Nos experimentos (Colunas A e B) ele é retido junto ao solo através de fenômeno de adsorção, a partir de pH 5,00, devido formação de PbCO_3 , correspondente à fase anaeróbia que ocorre com desenvolvimento de CO_2 . A partir do 55º dia observou-se diminuição de sua concentração em solução (Figura 4.6).

O cobre, nos experimentos manteve-se estável, em solução, sob a forma bivalente. Em pH 5,00, da mesma forma que o Pb, fixa-se como CuCO_3 junto ao material sólido (Stumm & Morgan, 1995) (Figura 4.6).

O níquel manteve-se em solução na forma aquo-complexa $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; sua disponibilidade não sofreu grande variação em função do pH e Eh e o aumento de sua adsorção bem como precipitação sob a forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ deveria ocorrer a partir de pH 8,00 (Figura 4.6).

Figura 4.6. Diagramas de concentração de metais pesados em solução nas Colunas A e B.

O comportamento do Cromo é diferenciado, uma vez que dentre os íons estudados é o que sofre maior influência do Eh, o que pode ser constatado pelas curvas do gráfico da Figura 4.7. A variação do Eh reflete diretamente na disponibilidade do Cr determinado no chorume.

Os valores de Eh associados aos de pH, permitem que se defina a natureza dos íons cromo em solução. Assim, nas células predomina ambiente redutor que associado às condições de pH, indica presença do íon complexo $[\text{CrOH}]^{2+}$ (STUMM & MORGAN 1995; BROOKINS, D.G 1988).

Figura 4.7. Diagrama de concentração de Cr_{total} no chorume das Colunas A e B.

Como a tendência do pH é aumentar gradativamente, é de se esperar que com a decomposição do lixo, sua disponibilidade no chorume seja diminuída pela maior estabilidade do $Cr(OH)_3$ precipitado.

EXPERIMENTO 2

Um aterro sanitário deve ser analisado como um processo dinâmico com influência do exterior e interação entre as diferentes células.

Do exterior tem-se, pela dissipação e perda de calor, estabilidade térmica, fornecimento do ar atmosférico e de água pluviométrica. Quanto a interação entre duas células consecutivas, a superior sofre ação direta de agentes oxidantes, enquanto a inferior tem maior atividade microbiana anaeróbia e influência de agentes redutores que se somam ao chorume percolado da célula superior.

Para o estudo dessa interação construiu-se a Coluna C com duas células (C-Simples e C-Dupla), cujas características construtivas já foram descritas.

CARACTERÍSTICAS

Ao se analisar a evolução do experimento na Coluna C e das células unitárias das Colunas A e B verifica-se que as tendências dos parâmetros experimentais assemelham-se, embora tenham ocorrido particularidades nas células C-Simples e C-Dupla.

Um dos aspectos a ser considerado refere-se à menor quantidade de material utilizado nas células da Coluna C que, apesar de guardarem as devidas proporções, implicou em aceleração dos processos de decomposição microbiológica. Na C-Simples, o chorume apresentou acentuado declínio da condutividade elétrica e dos teores de K^+ ,

além de elevação do pH até 7,0. Logo nos primeiros meses, o líquido, inicialmente escuro, apresentou-se mais claro, límpido com odor característico de decomposição.

Outro aspecto trata-se da prevista interferência da célula C-Simples na C-Dupla, quanto à percolação de chorume e conseqüente transferência de massa. Isto realmente foi constatado, principalmente, pelos valores da CE e teores de Na^+ e K^+ que sempre se apresentaram mais elevados e persistentes no chorume da C-Dupla em relação à C-Simples. Este líquido que, na realidade, consiste de mistura dos chorumes, apresentou cores com tons amarelo-esverdeado, caramelado e amarelo-esbranquiçado. Os odores foram intensos por período mais prolongado que na Célula C-Simples e ao final do experimento o pH manteve-se em 5,0, demonstrando comportamento aproximado ao chorume das Colunas A e B.

A fase aeróbia, na célula C-Simples, durou cerca de 7 dias e caracterizou-se por aumento da mobilidade iônica, fato evidenciado pela condutividade elétrica. Na C-Dupla não se observou um comportamento padrão.

A duração da fase de transição (aeróbia/anaeróbia) é evidenciada por todos os parâmetros experimentais conforme pode ser verificado pelos gráficos em função do tempo.

Na C-Simples o pH mostrou-se praticamente constante e passou a elevar-se acentuadamente no final da fase de transição, a partir do 60º dia. Na C-Dupla, o pH também manteve-se praticamente constante passando a elevar-se somente a partir do 150º dia.

As alterações dos outros parâmetros também são claras no início e término da fase aeróbia/anaeróbia.

As concentrações de íons no chorume da C-Dupla são maiores que na C-Simples, uma vez que esta solução, além de ser produto de percolação de 2 camadas de solo, também tem maior massa de material orgânico.

A fase anaeróbia caracterizou-se por apresentar mesmo comportamento em ambos os experimentos da coluna C (C-Simples e C-Dupla).

Como era esperado o aumento do pH levou a uma diminuição da CE e o potencial de óxido-redução praticamente não se alterou. De modo geral, a mobilidade iônica na fase anaeróbia diminuiu em função do tempo.

O pH elevou-se a valores cada vez maiores tendendo a estabilizar-se em torno de 8,0 como também determinado experimentalmente por Stantforth *et al.* (1979), Lima (1988), Barlaz & Ham (1993), Nopharatana *et al.* (1998), Pessin *et al.* (2003), o que confirma os resultados obtidos.

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Como foi mencionado, ao se comparar o comportamento das células C-Simples e C-Dupla constatou-se que, de modo geral, ambas apresentaram-se bastante semelhantes às do Experimento 1 (Colunas A e B). É necessário chamar a atenção, entretanto, para as respostas mais rápidas na Célula C-Simples frente ao processo da lixiviação.

A condutividade elétrica em ambas as células, por exemplo, apresentaram valores iniciais mais elevados, como reflexo da queda do pH. As respostas à variação da condutividade elétrica na célula C-Simples, entretanto, por ser mais rápida, apresentaram queda contínua (Figura 4.8).

Figura 4.8. Diagrama de evolução da condutividade elétrica nos chorumes da Coluna C com curvas médias.

O comportamento de Na⁺ e K⁺, acompanham o de CE (Figuras 4.9 e 4.10).

O acréscimo dos íons metálicos na solução, principalmente de K⁺, principal constituinte da banana, elevou a força iônica e, conseqüentemente, propiciou maior solubilidade e deslocamento acentuado de íons adsorvidos. A influência da força iônica foi também evidenciada no decorrer dos experimentos, observando-se sua diminuição como reflexo da menor mobilidade iônica.

Figura 4.9. Diagrama de concentração de Na^+ no chorume das células da Coluna C.

Figura 4.10. Diagrama de concentração de K^+ no chorume das células da Coluna C.

O aumento gradativo do pH nas soluções de ambas as células (Figura 4.11), com coeficiente de correlação linear próximo a 0,90, leva à diminuição das disponibilidades iônicas e também implica na diminuição da força iônica com os fenômenos de precipitação e adsorção mais acentuados.

Figura 4.11. Evolução do pH nas Células Simples e Dupla da Coluna C.

O aumento do pH superior na C-Simples, refletiu na mobilidade iônica dos íons metálicos; sua elevação fez com que ocorresse menor disponibilidade (Figura 4.12).

Figura 4.12. Diagrama de concentração de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} no chorume das células C-Simples e C-Dupla.

Os potenciais de óxido-redução nas células C-Simples e C-Dupla apresentaram pequenas oscilações em torno de zero (Figura 4.13) de forma que pouca influência têm sobre o comportamento dos íons, exceto o cromo.

Figura 4.13. Diagramas Eh das células da Coluna C.

Os valores de Eh, na fase aeróbia, diminuíram em ambas as células. O aumento do teor de cromo sugere predomínio de outros fatores como, por exemplo, presença de eletrólitos, representados principalmente por Na^+ e K^+ (Figura 4.14).

Na fase de transição observou-se influência bastante significativa do potencial de óxido-redução no comportamento do cromo, especialmente na célula C-Dupla.

Na última fase, o cromo acompanhou as variações de pH e Eh dos sistemas C-Simples e C-Dupla (Figura 4.14).

Figura 4.14. Diagrama de concentração de Cr no chorume das células C-Simples e C-Dupla.

EXPERIMENTO 3

O experimento 3 consistiu na montagem das Colunas D (Branco) e E com o solo do Aterro II.

CARACTERÍSTICAS

Nos três primeiros dias de experimento, somente com adição de água, o líquido percolado em ambas as colunas apresentou-se muito viscoso. A fração líquida percolada foi insuficiente para as leituras dos parâmetros experimentais.

A fase aeróbia de decomposição ocorreu de modo semelhante aos experimentos anteriores, ou seja, até o 10º dia, caracterizada pela queda de pH.

As fases posteriores, entretanto, foram mais rápidas, similarmente à célula C-Simples, em função da prevista aceleração dos processos. Deste modo, pode-se dizer que a fase de transição (aeróbia/anaeróbia) durou aproximadamente 30 dias, caracterizada pelo aumento de condutividade elétrica e de K^+ até o pico máximo, seguido de brusca queda. O pH manteve-se praticamente constante. O chorume exalou nesta fase, odor acre e sua tonalidade variou de tons caramelados a amarelados.

A fase seguinte, anaeróbia, estendeu-se do 40º ao 210º dia de experimento, com declínios progressivos de CE, das concentrações de K^+ e Na^+ até sua constância a baixos valores. O pH subiu gradativamente de 3,5 a 6,5.

Devido a aceleração atingiu-se, nestas condições, a fase anaeróbia metanogênica nos experimentos D e E.

Da fase anaeróbia até o final dos experimentos o chorume apresentou gradativamente tonalidades cada vez mais claras até praticamente esbranquiçado; o odor podre característico também amenizou-se.

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

O acompanhamento dos parâmetros experimentais no chorume das colunas D (Branco) e E (Impactada) demonstrou comportamento semelhante entre si.

O rápido aumento dos valores iniciais de CE, correlaciona-se à diminuição de pH, solubilização de materiais inorgânicos e aumento na concentração de íons K^+ . A lixiviação dos íons também associa-se à queda contínua de CE. O sódio, assim como na célula C-Simples, apresentou apenas queda contínua de sua concentração em solução. (Figuras 4.15, 4.16 e 4.17)

Figura 4.15. Diagrama de evolução da condutividade elétrica nos chorumes das Colunas D e E com respectivas curvas médias.

Figura 4.16. Diagrama de concentração de Na^+ no chorume das Colunas D e E.

Figura 4.17. Diagrama de concentração de K^+ no chorume das Colunas D e E.

Após queda do pH no início do experimento, os valores elevaram-se progressivamente até a neutralidade na fase anaeróbia metanogênica (Figura 4.18).

Figura 4.18. Diagramas de pH das Colunas D e E.

A adsorção dos íons metálicos adicionados à Coluna E foi contínua praticamente em todo experimento (Figura 4.19).

A disponibilidade iônica do chumbo e níquel diminuiu com o aumento do pH, como pode ser averiguado no diagrama da Figura 4.19.

Dentre os íons estudados, o cobre foi o mais adsorvido, mantendo-se constante em solução, sob a forma de Cu^{2+} . Assim como o Pb, precipitou como carbonato, em valores de pH acima de 5,00.

Figura 4.19. Diagramas de concentração dos íons metálicos Pb, Cu e Ni no chorume das Colunas D e E.

O potencial de óxido-redução, em ambas as colunas, foi marcadamente redutor nos primeiros 40 dias de experimento. Sofreu variações (de +0,150 V a 0,000 V) nas fase de transição aeróbia/anaeróbia e anaeróbia, adquirindo características cada vez mais redutoras na fase metanogênica, até o final do experimento (Figura 4.20).

Figura 4.20. Diagramas de Eh das Colunas D e E.

Apesar das baixas concentrações de cromo em solução, averigua-se sensível variação nos teores como resposta às variações de Eh nas fase de transição e anaeróbia. As condições redutoras favoreceram maior disponibilidade do Cr na forma complexada em solução (Figura 4.21).

Com evolução do tempo, o pH passou a ser fator preponderante no comportamento do Cr e assim, com sua elevação ocorreu sua precipitação.

Figura 4.21. Diagramas de concentração de cromo nas Colunas D e E.

5. DISCUSSÃO

O aterro sanitário é um ambiente complexo em constante transformação física, físico-química, química e microbiológica. O estudo do comportamento dos metais pesados neste ambiente implica na investigação das condições que influem nos mecanismos de liberação, transporte e fixação dos metais e, portanto, na sua interação com outros materiais ou substâncias no interior do aterro, sejam estes resíduos líquidos e sólidos ou solos de cobertura.

Envolve, desta forma, a análise isolada e conjuntural de fatores, entre os quais são destacados (1) reconhecimento prévio da composição do lixo quanto ao conteúdo original de metais, (2) caracterização dos atributos naturais do meio (geológicos, pedológicos, climatológicos etc.) e dos materiais utilizados na cobertura do lixo, (3) caracterização dos resíduos gerados nas fases de decomposição de materiais orgânicos, (4) o estudo das propriedades específicas inerentes a cada metal pesado e (5) a averiguação das alterações que ocorrem no sistema solo/lixo/chorume com distribuição dos íons metálicos em cada um destes compartimentos.

Assim, a primeira parte deste trabalho, consistiu no levantamento de dados sobre a distribuição dos íons de metais pesados no lixo, chorume e solo de cobertura (antes e após contato com chorume) em aterros. Parte das informações foram obtidas bibliograficamente e parte pela caracterização dos materiais dos Aterros I e II.

A segunda parte tratou dos mecanismos de fixação ou mobilização dos metais nesses sistemas. Os comportamentos dos íons metálicos Pb, Cu, Cr e Ni foram estudados pelo acompanhamento de colunas experimentais na simulação dos processos que ocorrem em células sanitárias.

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS NUM ATERRO SANITÁRIO

O somatório dos íons presentes nos três compartimentos – solo/lixo/chorume – corresponde ao conteúdo total de metais, disponíveis ou não, num aterro.

No lixo, a disponibilidade dos íons acha-se na dependência das atividades físicas, químicas, microbiológicas (função de temperatura, fase de decomposição e outros fatores) que ocorrem no aterro, influenciando no tempo de liberação dos metais dos resíduos originais.

No solo, além da participação estrutural, a presença de íons ocorre preferencialmente sob a forma adsorvida à superfície mineral, e/ou em solução intersticial, na forma complexada ou associada a colóides. Sua disponibilidade também é função das condições químicas e físico-químicas reinantes no meio, bem como de outras características como as mineralógicas, texturais, pH, CTC etc.

No chorume os íons encontram-se em solução, associados às partículas coloidais (orgânicas e inorgânicas) e sob forma de complexo.

A determinação dos conteúdos de metais em cada um destes compartimentos ainda não é praticada de forma sistemática no Brasil, uma vez que este tipo de trabalho exige mobilização de equipes com treinamento e equipamentos adequados, além de metodologias padronizadas de amostragem, tratamento de amostras e análises.

Poucos são os trabalhos de caracterização de resíduos antes ou depois de serem aterrados, dificultando a determinação do conteúdo de metais pesados que chegam ao aterro. Os trabalhos divulgados mostram imensa variabilidade na composição gravimétrica do lixo domiciliar associada, entre outros fatores, à renda social do bairro (ORTH & MATTOS, 1998) e aos hábitos de consumo e que refletem sua composição química. Esta variabilidade é tanto espacial como temporal e estende-se para o aterro, onde o lixo distribui-se heterogeneamente.

Alia-se a isto, o fato de alguns aterros, como o Aterro I, receberem resíduos industriais (classes II e III, e inclusive classe I) e lodos de esgoto com conteúdos consideráveis de metais pesados que são co-dispostos com o resíduo domiciliar e também distribuídos aleatoriamente.

Dada a grande variabilidade de resíduos dispostos em aterros e a falta de normas de amostragem, utilizou-se como referência os trabalhos de LIMPURB (2003) e Orth & Mattos (1999) para o conteúdo de metais pesados no lixo (Tabela 5.1). Os dados referentes a metais associados a solos e chorumes foram obtidos da caracterização dos materiais dos Aterros I e II.

Os teores de metais determinados nos ensaios de lixiviação e solubilização da fração pastosa de resíduo aterrado, determinados por Carvalho (2001), apresentam valores relativamente baixos em comparação ao lixo bruto. Isso indica que os metais devem estar contidos, em grande parte, nos resíduos de origem e que sua lixiviação pode ser um processo lento, dependendo do tipo de resíduo.

Tabela 5.1. Conteúdo de metais pesados (adsorvidos e estruturais) nos três principais compartimentos do aterro sanitário: lixo, solo e chorume – valores máximo, mínimo e médio.

		(mg kg ⁻¹)	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr (t)	Ni ²⁺
LIXO BRUTO						
2003 (LIMPURB, 2003)	média		72,0	85,4	35,5	13,7
	mín.		5,5	4,5	11,0	10,7
	máx.		390,0	2880,0	113,3	20,1
2000 (LIMPURB, 2003)	média		28,3	256,3	3,3	18,8
	mín.		9,4	6,7	1,8	1,7
	máx.		114,0	2070,0	16,0	163,0
1998 (LIMPURB, 2003)	média		21,5	23,9	2,2	0,4
	mín.		3,9	5,0	0,0	-
	máx.		51,0	140,0	6,0	5,0
1997 (Orth & Mattos, 1998)	média		21,70	25,60	4,25	5,00
	mín.		8,10	1,40	2,10	n.d.
	máx.		51,00	140,00	6,00	5,00
FRAÇÃO PASTOSA DO LIXO (Carvalho, 2001)	Lixiviação	média	n.d.	0,18	0,08	0,24
		mín.	n.d.	0,03	0,02	n.d.
		máx.	n.d.	0,48	0,17	0,58
	Solubilização	média	n.d.	0,11	0,13	0,22
		mín.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.
		máx.	n.d.	0,33	0,30	0,54
		(mg kg ⁻¹)	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cr (t)	Ni ²⁺
SOLO - Metais adsorvidos e estruturais						
Aterro I	branco		22,0	23,0	107,0	11,0
	média		72,9	62,6	97,6	48,0
	mín.		17,0	24,0	83,0	39,0
	máx.		242,0	129,0	114,0	59,0
Aterro II	branco		24,0	24,0	80,0	12,0
	média		43,3	26,0	63,8	17,5
	mín.		30,0	25,0	54,0	12,0
	máx.		56,0	27,0	73,0	23,0
SOLO - Metais adsorvidos						
Aterro I	branco					
	média		3,91	1,41	0,36	0,88
	mín.		1,02	0,52	0,09	0,79
	máx.		8,95	2,54	0,69	1,25
Aterro II	Branco					
	Média		2,30	1,35	0,29	0,24
	mín.		1,35	0,30	0,12	0,15
	máx.		4,40	2,65	0,37	0,34
CHORUME						
Aterro I	médias					
	Bruto		0,10	0,05	0,30	0,30
	H ₂ O ₂ /HNO ₃		0,14	0,15	0,47	0,39
Aterro II	Bruto		0,03	0,06	0,31	0,27
	H ₂ O ₂ /HNO ₃		0,61	0,07	0,48	0,57

As pesquisas sobre interação solo/chorume em aterros e lixões com ênfase em metais pesados são restritos no Brasil, como mostrado na Tabela 2.17. De modo geral, os trabalhos apenas determinam o grau de contaminação da área para estabelecer comparações com os Valores Orientadores para Solos (Referência, Alerta e Intervenção) estabelecidos pela CETESB (2001).

Para este tipo de caracterização, as análises da composição química dos solos usualmente realizadas determinam o conteúdo total de metais pesados, envolvendo os íons estruturais, adsorvidos e intersticiais.

A disponibilidade iônica pode ser investigada através de outros métodos como extrações sequenciais, seletivas e totais em HNO_3 (8M) (MARQUES, 2003).

Neste trabalho, as comparações entre amostras de solos tomados como referência (brancos) e de solos impactados pelo contato com o chorume mostram relativo enriquecimento em metais pesados, tanto nas análises químicas totais, como nas extrações seletivas (Tabela 5.1). Verificou-se adsorção de Mn, Co, Cu, Zn, Ni, Pb e outros cátions maiores como Ca e Mg nos solos em contato com o chorume e nas interfaces solo/lixo.

Os resultados da Fluorescência de Raios X para amostras de solo do Aterro I, mostraram contaminação por Ni, Pb, Cu, Co e Zn em algumas amostras, em relação aos Valores Orientadores (CETESB, 2001). Como era de se esperar, dadas as características dos aterros, os teores de metais pesados no solo do Aterro I mostraram-se mais elevados em relação ao Aterro II. Não se observou contaminação com relação ao Cr.

Os resultados obtidos nas extrações totais, mostraram baixa disponibilidade iônica, entretanto, algumas amostras revelaram concentrações cerca de 10 vezes maiores em comparação ao solo branco.

Vale lembrar que a dificuldade de acesso ao solo aterrado com o lixo inviabilizou amostragem representativa e, conseqüentemente, caracterização da associação dos metais ao solo dos aterros como um todo. Futuramente, deverão ser efetuadas amostragens sistemáticas ao longo dos aterros, considerando inclusive as variações temporais das camadas sobrepostas de lixo/solo.

Os dados referentes a metais no chorume são os mais abundantes, uma vez que sua amostragem e análise são necessariamente efetuadas visando atender às exigências sanitárias que estabelecem limites máximos de metais para lançamento do efluente em rede de esgoto.

Em geral, o chorume apresenta baixos teores de íons de metais pesados, uma vez que as condições no aterro são muito redutoras (na fase anaeróbia metanogênica)

e o elevado é pH (sistema tamponado), favorecendo a precipitação de metais pesados na forma de sulfetos, sulfatos, carbonatos e óxi-hidróxidos no interior do aterro. Os chorumes dos Aterros I e II apresentaram tais características e baixos teores de metais (Tabela 5.1).

COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS NAS CÉLULAS EXPERIMENTAIS

Uma vez efetuados os levantamentos de dados e propriedades características dos aterros passou-se ao estudo experimental do comportamento de metais pesados através de colunas, o que permitiu controle dos processos que ocorrem numa célula sanitária reproduzindo, de forma acelerada, as condições originais dos aterros.

As transformações que ocorreram no interior das colunas foram acompanhadas através de pH, Eh, CE, Na^+ , K^+ e metais pesados, cor, odor dos chorumes. Os dados obtidos permitiram averiguar as tendências comportamentais dos íons metálicos em função do tempo.

A duração das fases decomposicionais foram inferidas com base nestas tendências e associação entre parâmetros, além da comparação com modelos como os de Stantforth *et al.* (1979 *apud* Teixeira 1993), Lima (1985), Rees (1980) e Pohland & Harper (1985).

A fase aeróbia foi caracterizada, principalmente, pela queda do pH e elevação da CE, na primeira semana de experimento.

Na fase aeróbia/anaeróbia (ou de transição) o pH manteve-se ácido, constante, com de CE indicando variações na disponibilidade iônica do sistema. A passagem desta fase para a anaeróbia foi marcada pelo início do aumento de pH.

O potencial de óxido-redução sofreu variações durante as fases de transição e anaeróbia, reflexo da entrada de ar nos sistemas.

A fase anaeróbia caracterizou-se pela queda progressiva da CE, ou seja, da concentração de metais no chorume e pela elevação do pH. A tendência do pH do chorume elevar-se até a neutralidade ou valores alcalinos (pH 8,0) é um fenômeno já comprovado em outros experimentos e observado em aterros com mais de 10 anos.

Os experimentos nas células A, B e C-Dupla foram interrompidos na fase anaeróbia em pH próximo a 5,0, entretanto, ao se extrapolar os valores de pH para log do tempo tendendo ao infinito, tem-se que o sistema, no equilíbrio, certamente atingiria valores superiores a 8,0 da mesma forma que ocorreu nos aterros sanitários após longo tempo (Figura 5.1).

Figura 5.1. Tendência do pH das células A, B e C-Dupla em função do tempo e curva média.

Nas demais células (C-simples, D e E), apesar de já terem atingido pH neutro, a tendência observada também é elevação a valores maiores (Figura 5.2).

Figura 5.2. Tendência do pH das células C-Simples, D e E em função do tempo.

Nestas células (C-Simples, D e E), onde menor quantidade de matéria orgânica (banana) foi utilizada, as transformações químicas e biológicas ocorreram de forma mais acelerada, permitindo observação da fase metanogênica de decomposição microbiológica da matéria orgânica.

A fase anaeróbia metanogênica caracterizou-se pelos baixos teores de metais que se mantiveram constantes até o final dos experimentos. Nas colunas D e E,

constatou-se valores Eh cada vez mais redutores, compatíveis com os modelos já apresentados.

Quando se considera a composição química dos chorumes gerados nos experimentos, constata-se que íons metálicos apresentaram respostas semelhantes.

A queda de pH no final da fase de decomposição aeróbia e os baixos valores na fase de transição propiciaram solubilidade dos materiais com elevação na concentração de metais em solução e conseqüentemente aumento da condutividade elétrica.

O acréscimo dos íons metálicos no chorume, principalmente de K^+ nas fases iniciais, elevou a força iônica favorecendo solubilização e deslocamento de íons adsorvidos.

Com a progressiva elevação do pH, durante a fase anaeróbia, ocorreu formação de compostos estáveis, insolúveis sob as formas carbonática e óxi-hidróxida, especialmente de Pb e Cu. Observou-se que no pH atingido o níquel não chegou a precipitar-se e uma diminuição em sua concentração deve-se essencialmente ao fenômeno de adsorção.

Nas fases anaeróbia (Colunas A, B e célula C-Dupla) e anaeróbia-metanogênica (Colunas D e E, célula C-Simples) a diminuição da disponibilidade iônica implica na diminuição da força iônica com os fenômenos de precipitação e adsorção mais acentuados,

Para o cromo total, pode-se afirmar que houve forte influência tanto do pH como do Eh. As condições redutoras e pH ácido ($pH < 5$) nas fases iniciais de decomposição, indicam predomínio de $[CrOH]^{2+}$ como espécie dissolvida. O aumento de pH, mesmo nas condições oscilantes de Eh, implicam presença de cromo na forma trivalente.

Os resultados das extrações totais de íons metálicos das colunas impactadas (B, C e E), após finalização dos experimentos, permitiram averiguar as associações dos metais pesados com as características dos solos (dos Aterros I e II) e matéria orgânica. Os resultados já são apresentados subtraídos das extrações nítricas das colunas não impactadas.

A adsorção dos íons metálicos na Coluna B ocorreu com maior eficiência no solo do topo e em menor intensidade na matéria orgânica devido formação de íons complexos solúveis (Tabela 5.2).

Os sítios de adsorção das partículas sólidas durante todas as fases, não foram completamente ocupados devido a presença de matéria orgânica, produto de

decomposição do lixo, e pelo deslocamento intermitente devido a adição de eletrólitos (Pb, Cr, Cu, Ni).

Tabela 5.2. Resultado das extrações nítricas de íons de metais pesados da Coluna B fixados pelo solo (Aterro I) e lixo.

COLUNA B	Pb²⁺ (mg dm⁻³)	%	Cu²⁺ (mg dm⁻³)	%	Ni²⁺ (mg dm⁻³)	%	Cr total (mg dm⁻³)	%
Solo-Topo	0,82	52,43	0,62	54,70	0,74	60,31	0,47	35,88
Banana	0,16	10,27	0,22	19,66	0,11	9,16	0,29	22,14
Solo-Base	0,59	37,30	0,29	25,64	0,38	30,53	0,55	41,98
Total	1,57	100,00	1,13	100,00	1,23	100,00	1,31	100,00

Como era esperado a distribuição dos íons adicionados ao longo da Coluna C ocorreu com maior adsorção no solo do topo e em menor no solo da base (Tabela 5.3).

Os produtos orgânicos gerados pela banana, imprimiram maior mobilidade aos íons devido formação de complexos solúveis.

Tabela 5.3. Resultado das extrações nítricas de íons de metais pesados da Coluna C.

COLUNA C	Pb²⁺ (mg dm⁻³)	%	Cu²⁺ (mg dm⁻³)	%	Ni²⁺ (mg dm⁻³)	%	Cr total (mg dm⁻³)	%
Solo-Topo	1,19	31,84	0,97	45,83	0,79	56,46	0,63	32,31
Banana	0,43	11,69	0,17	7,87	0,17	12,24	0,26	13,33
Solo-Meio	0,94	25,12	0,47	22,22	0,25	17,69	0,50	25,64
Banana	0,40	10,70	0,21	9,72	0,10	7,48	0,40	20,51
Solo-Base	0,77	20,65	0,30	14,35	0,09	6,12	0,16	8,21
Total	3,74	100,00	2,12	100,00	1,39	100,00	1,95	100,00

O solo do Aterro II (Coluna E), possui características distintas daquele do Aterro I, especialmente quanto a textura. Assim sendo, os resultados referentes ao comportamento dos íons são distintos.

A maior velocidade de fluxo no processo de lixiviação, com menor tempo de residência do sistema íon/solo, teve como consequência menor adsorção. A presença de vermiculita, mineral com alto poder de adsorção, foi sobrepujada pela natureza textural do solo.

Ocorreu maior adsorção iônica no solo situado na base da coluna (Tabela 5.4.), exceto para o cromo, devido as condições de pH e Eh, com as quais acha-se intimamente relacionado.

Tabela 5.4. Resultado das extrações nítricas de íons de metais pesados da Coluna E.

COLUNA E	Pb²⁺ (mg dm⁻³)	%	Cu²⁺ (mg dm⁻³)	%	Ni²⁺ (mg dm⁻³)	%	Cr total (mg dm⁻³)	%
Solo-Topo	0,71	29,75	0,30	21,23	0,20	19,42	0,24	23,58
Banana	0,93	39,07	0,79	55,48	0,52	52,43	0,59	59,43
Solo-Base	0,75	31,18	0,33	23,29	0,28	28,16	0,17	16,98
Total	2,40	100,00	1,42	100,00	1,00	100,00	1,31	100,00

6. CONCLUSÕES

Os experimentos efetuados com colunas contendo camadas de solo e lixo reproduziram com eficácia os fenômenos naturais que ocorrem numa célula sanitária.

A confirmação foi assegurada pela obtenção das fases de decomposição aeróbia, aeróbia/anaeróbia e anaeróbia da matéria orgânica, de modo semelhante àqueles que ocorrem naturalmente nos aterros.

Os experimentos tiveram também como mérito a possibilidade de se determinar o pH de equilíbrio de processos de decomposição do lixo em aterros. Diagramas de pH em função do tempo ($t^{1/2}$) indicam para equilíbrio final do processo valores ao redor de 8. Aterros sanitários ainda em fase de operação tendem a esse valor.

A percolação de soluções dos íons metálicos estudados (Pb, Cu, Cr e Ni) nas colunas experimentais mostrou diferentes comportamentos nos solos dos Aterros I e II com maior retenção no primeiro indicando que prevaleceu a composição textural sobre a CTC e mineralogia.

O solo do Aterro II, com maior permeabilidade, trouxe como conseqüência menor tempo de contato solo/solução e menor retenção; o acúmulo dos íons metálicos com a matéria orgânica deve-se ao pH mais elevado que propiciou precipitações na forma óxi-hidróxida.

Os solos impactados coletados em ambos os aterros, quando comparados aos solos tomados como referência, mostraram enriquecimento por metais pesados devido fenômenos de adsorção/precipitação, resultado do contato chorume/solo/lixo.

Extrações seletivas, com água, e extrações totais, em solução nítrica, mostraram baixos teores de íons contidos intersticialmente no solo e elevadas concentrações de íons metálicos adsorvidos.

Análises químicas mostraram baixos teores de íons de metais pesados nos chorumes dos aterros indicando efetiva retenção nos solos e lixos.

Apesar das diferenças das características dos resíduos dispostos nos Aterros verificou-se, confirmado pelos dados experimentais, que ocorre maior retenção iônica de metais pesados no solo do Aterro I com valores cerca de 2 a 3 vezes maiores que do Aterro II.

O comportamento dos íons chumbo, cobre, cromo e níquel em função de CE, pH e Eh pôde ser também constatado experimentalmente.

Nas fases iniciais de decomposição, os elevados valores de condutividade elétrica associaram-se ao aumento de solubilidade e de força iônica decorrentes da

queda de pH, presença de ácidos orgânicos complexantes e desenvolvimento contínuo de CO_2 , que facilitaram a disponibilidade iônica.

Com a evolução dos experimentos, o consumo dos ácidos orgânicos acarretou gradativa elevação do pH e decréscimo paulatino dos teores de metais pesados nos chorumes das colunas.

O chumbo e o cobre, por possuírem baixos valores de solubilidade na forma de carbonatos e óxi-hidróxidos não se mobilizaram.

O níquel apesar das condições favoráveis para sua mobilidade, fixou-se através de fenômeno de adsorção.

O cromo, entre os íons estudados, é o único que se encontra diretamente ligado às condições de pH e Eh nos experimentos; precipitou na forma de cromo (III).

Uma vez reconhecida a propriedade incorporadora de íons poluentes no solo e alguns dos mecanismos que regem o comportamento dos metais pesados, deve-se destacar a necessidade de caracterização dos diferentes tipos de solo utilizados para cobertura dos resíduos.

Nesse sentido, recomenda-se às empresas operadoras de aterros sanitários o levantamento e caracterização dos variados materiais utilizados na cobertura considerando suas características texturais, mineralógicas e químicas, visando a seleção daqueles mais apropriados e melhoria de suas propriedades.

Estas medidas de segurança devem ser ponderadas considerando o caráter preventivo do comportamento dos íons poluentes no aterro, uma vez que ainda não foram efetivamente incorporadas ao gerenciamento de resíduos sólidos a minimização da geração de lixo e a separação de componentes tóxicos e/ou perigosos nos quais incluem-se os metais pesados.

Finalmente, estudos do comportamento de metais pesados em solos de cobertura podem ser extrapolados para solos no entorno de aterros e de lixões, uma vez que os mecanismos que regem mobilidade e fixação de metais são os mesmos. A compreensão deste mecanismo pode contribuir na investigação e diagnóstico ambiental em áreas destinadas à disposição de resíduos sólidos urbanos e na determinação das quantidades de íons disponíveis ao meio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987a). Resíduos Sólidos - Classificação. NBR-10004. São Paulo: ABNT.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987b). Lixiviação de Resíduos. NBR-10005. São Paulo: ABNT.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1987c). Solubilização de resíduos – Procedimentos. NBR-10006. São Paulo: ABNT.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992). Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos - Procedimentos. NBR-8419. São Paulo: ABNT.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997). Aterros de resíduos não-perigosos – critérios para projetos, implantação e operação. NBR 13896.
- ADRIANO, D.C. (1986) *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. New York, Springer-Verlag. 533p.
- ANDRADE, J.B.L; SCHALCH, V. (1997) Determinação da composição gravimétrica, peso específico e teor de umidade dos resíduos sólidos produzidos na cidade de Manaus. *Revista Limpeza Pública*, Nº 44, p.27-31.
- ALLOWAY, B.J. (1995) *Heavy Metals in Soils*. London, Blackie Academic & Professional.
- ANDREOTTOLA, G.; CANNAS, P. (1992) Chemical and Biological Characteristics of Landfill Leachate. In: Christensen, TH; Cossu, R; Stegmann, R. (Eds.) *Landfilling of Waste: Leachate*. London, Chapman & Hall, p.65-88.
- ATSDR—Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999). *Toxicological profile for lead*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR—Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2000). *Toxicological profile for chromium (update)*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR—Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2002). *Toxicological profile for copper*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR—Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2003). *Toxicological profile for nickel*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- AZEVEDO, J.; SILVA FILHO, E.V.; DAMASCENO, R.N.; LIMA, M.W. (1999) *Metais Pesados no Composto de Lixo Urbano da Usina de Irajá/RJ*. Banco de Textos Sobre Desenvolvimento Sustentável. (Disponível em: <[http:// www.unilivre.org.br/centro/textos/Forum/MetPes_LixolirajaRJ.htm](http://www.unilivre.org.br/centro/textos/Forum/MetPes_LixolirajaRJ.htm)>).
- BARLAZ, M. A.; HAM, R. K. (1993) Leachate and gas generation. In: Daniel, D. E. *Geotechnical practice for waste disposal*. London, Chapman & Hall, p.113-136
- BROKINS, D.G. (1988) *Eh-ph diagrams for geochemistry*. Berlin : Springer, 176 p.
- BRUNER, D.R.; KELLER, D.J. (1977) *Sanitary Landfill: Design and Operation*. Washington, USEPA, 67p. (Solid Waste Management Series, SW-65ts PB 227 565/9BE).
- BOZKURT, S.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. (1999) Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. *The Science of the Total Environment*, 228, p.135-152.
- BOZKURT, S.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. (2000) Long-term processes in waste deposits. *The Science of the Total Environment*, 250, p.101-121.
- CALACE, N. LIBERATORI, A.; PETRONIO, B.M.; PIETROLETTI, N. (2001). Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution*, 113, p. 331-339.

- CAMARGO, O. A.; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. (1989) Adsorção de níquel em latossolos paulistas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 13, p. 125-129.
- CARNEIRO, C.D. (1983) *Análise estrutural do Grupo São Roque na faixa entre o Pico do Jaraguá e a Serra dos Cristais, SP*. São Paulo. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- CARVALHO, M.F (1999) *Comportamento Mecânico de Resíduo Sólidos Urbanos*. São Carlos. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CETESB—COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, São Paulo (Estado). (1995). Processo 29/00578/92-A, de 06/07/1995. Agência Ambiental Santana.
- CETESB—COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, São Paulo (Estado). (1997). *Aterro Sanitário*. São Paulo, CETESB, 40 p. (Apostilas Ambientais).
- CETESB—COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, São Paulo (Estado). (1999). Norma P4230. Aplicação de Lodos de Sistemas de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas – Critério para Projeto e Operação. São Paulo: CETESB.
- CETESB—COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, São Paulo (Estado). (2001). *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo/ Dorothy C.P. Casarini [et al]*. São Paulo, CETESB, 2001. (Série Relatórios Ambientais). (Disponível em <<http://cetesb.sp.gov.br>>).
- CESTEB—COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, São Paulo (Estado). (2002). *Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares: Relatório de 2002 / Noves Jr et al*. São Paulo: CETESB, 2002, 33p.: il. (Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>)
- CHRISTENSEN, T.H; KJELDSEN, P.; STEGMANN, R. (1992). Effects of Landfill Management Procedures on Landfill Stabilization and Leachate and Gas Quality. In: Christensen, TH; Cossu, R; Stegmann, R. (Eds.) *Landfilling of Waste: Leachate*. London, Chapman & Hall, p.119-137.
- CHRISTENSEN, T.H.L; KJELDSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. (2001) Biogeochemistry of landfill leachate plume. *Applied Geochemistry*, 16, p. 659-718.
- CONSORCIO DO GRANDE ABC, SAO PAULO (1997) *Destinação final dos resíduos sólidos do Grande ABC (solução integrada)*. São Paulo, Consórcio do Grande ABC, 49p.
- CPRM—COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (1990). *Projeto Santa Isabel/ Mogi das Cruzes/ Mauá. Pró-Minério – Programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais - Carta Geológica do Estado de São Paulo 1:50.000*.
- DAEE—DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1975). *Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 1 – Grande São Paulo*. São Paulo, DAEE, 3v.
- DAEE-CTH (1997) *Banco Pluviométrico do Estado de São Paulo*. São Paulo, Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica; DAEE-USP, em CD-ROM.
- EGREJA FILHO, F.B.; JORDÃO, C.P.; REIS, E.L.; NETO, J.T.P. (1999) Avaliação quimiométrica da distribuição de metais pesados em composto de lixo urbano domiciliar. *Química Nova* [online], vol.22, n.3, p.324-328. (Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000300007&lng=pt&nrm=iso>).
- EMPLASA (1980) *Carta Geológica da Região Metropolitana de São Paulo*. (Escala 1:100.000).
- EZAKI, S; HYPOLITO, R.; KOMATI, D. (2003) Comportamento de íons de metais pesados associados a solos de cobertura diária de resíduos sólidos em Aterro Sanitário. IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9, Belém, 2003. *Livro de Resumos Expandidos*. Belém, Sociedade Brasileira de Geoquímica, p. 49-52.

- GOMES, J.A.; ROCHA, M.J.M; OLIVEIRA Jr, P.G. (1995) *Considerações sobre os componentes potencialmente perigosos do Resíduo Urbano*. São Paulo, CETESB, 26p. (Relatório Técnico).
- GROSSI, M.G.L. (1993) *Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas*. São Paulo. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- HEITZMANN Jr., J.F. (1999) *Alterações na composição do solo nas proximidades de depósitos de resíduos domésticos na Bacia do Rio Piracicaba, São Paulo*. São Paulo, ABGE, 66p. (Série Síntese de Tese, nº 9).
- HINRICHES, R; SOARES, P.P. (2001) Análise de metais pesados em pilhas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 1, Curitiba, 2001. Curitiba, SBGq, p. 156-161.
- HYPOLITO, R. (2004a) Metais Pesados. 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.
- HYPOLITO, R. (2004b) 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.
- HYPOLITO, R.; NASCIMENTO, S.C. (2004) comportamento de íons metálicos em solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas no Córrego d Anta, S.J. do Rio Preto. *Revista Águas Subterrâneas*, 18. Curitiba: ABAS, 2004, p.55-65.
- IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO E GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2003) *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Abastecimento de Água, Esgotamento Sanitário, Drenagem Urbana e Limpeza Urbana e Coleta de Lixo-2000*. (Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/lixo_coletado>)
- IPT-INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (1981a) *Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo*. (Escala 1:1 000 000).
- IPT-INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (1981b). *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*. (Escala 1:500 000).
- IPT-INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (1995). *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 1.ed. São Paulo, IPT/CEMPRE, 294p.
- IPT-INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2000). *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 2.ed. São Paulo, IPT/CEMPRE, 370p.
- JENSEN, D.L.; CHRSTENSEN, T.J. (1999) Colloidal and dissolved metals in leachates from four danish landfills. *Water Research*, 33, N. 9, p. 2139-2147.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.A (1992) *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd. ed. Boca Raton, CRC Press.
- KAIMOTO, L.S.A. (1998) Operação de Aterro Sanitário. In: ENCONTRO NACIONAL DE LIMPEZA PÚBLICA: ABLP 25 anos, Instituto de Engenharia de São Paulo, agosto/1998. Anais. São Paulo, ABLP, p.138-144.
- KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M.A.; ROOKER, A.P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: a Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(4):297-336.
- KOMATI, D. (2002) *Comportamento de íons Zn associado a solos do Aterro dos Bandeirantes, São Paulo-SP*. São Paulo. Monografia de Trabalho de Formatura (TF-2002/15). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- LEITE, W.C.A. (1992) *Estudo do comportamento da temperatura, pH e teor de umidade na decomposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. São Carlos. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- LIMA, L.M.Q. (1988) *Estudo comparativo da recirculação de chorume na aceleração da metanogênese em aterro sanitário*. São Carlos. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LIMPURB - DEPARTAMENTO DE LIMPEZA URBANA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO. (2003a). *Resíduos Sólidos. Destinação*. (Disponível em: <http://portal.prefeitura.sp.gov.br/secretarias/servicoseobras/residuos_solidos/0003>)
- LIMPURB - DEPARTAMENTO DE LIMPEZA URBANA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO. (2003b) *Resíduos Sólidos*. (Disponível em: <<http://www.prodam.sp.gov.br/limpurb>>)
- LIMPURB - DEPARTAMENTO DE LIMPEZA URBANA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO. (2003c) *Caracterização Gravimétrica e Físico-química dos Resíduos Sólidos Domiciliares do Município de São Paulo-2003*. 133p. (Disponível em: <<http://www.prefeitura.sp.gov.br>>)
- MALAVOLTA, E. (1994) *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados – Mitos, mistificação e fatos*. São Paulo, Produquímica. 153p.
- MERBACH JR., P.S. (1989) *Estudos de Avaliação de metais pesados em percolado de aterro sanitário em função do tempo de disposição*. São Carlos. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MCBRIDE, M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 406p.
- MACLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. (1992) *Behavior of Metals in Soils*. USEPA-United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018 Ground Water Issue, October 1992. 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.
- MORAES, V. A.; ROCHA, M.J.M.; OBURA, S.K.; QUARESMA, M.Y.V.; CARVALHO, R.M. (1996) *Caracterização e estudo de tratabilidade de líquidos percolados de aterros sanitários*. São Paulo, CETESB. Outubro/1995. (Relatório Técnico)
- MUÑOZ, S.I.S (2002) *Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: Avaliação dos níveis de metais pesados*. Ribeirão Preto. Tese (Doutorado), Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo.
- NASCIMENTO, S. C (2002) *Influência de resíduos sólidos contendo Mn, Zn, Cu, Cr e Pb na qualidade do sistema água/solo/sedimento do Córrego da Anta – São José do Rio Preto-SP*. São Paulo. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- NOPHARATANA, A.; CLARKE, W.P.; PULLAMMANAPPALLIL, P.C.; SILVEY, P.; CHYNOWETH, D.P. (1998) Evaluation of methanogenic activities during anaerobic digestion of municipal solid waste. Great Britain, *Bioresource Technology*, 64, p. 169-174.
- OLIVEIRA, A. L. M. (2002) *Simulação da codisposição de resíduos de Manzate 800 com resíduos sólidos urbanos durante a fase metanogênica*. Porto Alegre. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- OLIVEIRA, M.R.L.; MOTA, S. (1998). Caracterização do percolado do "lixão" do Jagurussu, Fortaleza, Ceará. *Revista Limpeza Pública*, Nº 48, p. 21-24.
- OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. (1999) *Mapa Pedológico do Estado de São Paulo*. EMBRAPA / IAC.
- ORTH, M.H.A.; MOTTA, R.S. (1998) Caracterização Gravimétrica e Físico-Química dos Resíduos Sólidos Domiciliares no Município de São Paulo realizada em maio de 1998. *Revista Limpeza Pública*, Nº 48, p. 9-16.
- PANERO, S.; ROMOLI, C.; ACHILLI, M.; CARDARELLI, E.; SCROSATI, B. (1995) Impact of household batteries in landfills. *Journal of Power Sources*, 57, p.9-12.
- PESSIN, N.; DE CONTO, S. M.; PANAROTTO, C. T.; BRUSTOLIN, I.; VELHO, J.R.; RIZZI, J. C.; FRANZOLOSO, K. C. (2003) Avaliação do processo de degradação

- dos resíduos sólidos dispostos em duas células-piloto de aterramento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22, Joinville. Anais. Joinville: ABES, 200, 8 p.
- POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. (1985) *Critical Review and Summary of Lachate and gas production from landfills*. Cincinnati, USEPA, Office of Research and Development. EPA/600/2-86/073.
- POHLAND, F.G. (1992) Managing Co-disposal Effects on Leachate and Gas Quality. Christensen, TH; Cossu, R; Stegmann, R. (Eds.) *Landfilling of Waste: Leachate*. London, Chapman & Hall, p.139-165.
- QASIM, S.R.; CHIANG, W. (1994) *Sanitary Landfill Leachate. Generation, Control and Treatment*. Lancaster, Technomic Publishing Company. 339p.
- RAIJ, B.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H. (1987). *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- REGADAS, L.E.P. (2002) *Disposição Final de Lodo de Esgoto como Fertilizante Agrícola na Região Metropolitana de São Paulo*. São Paulo. Trabalho de Conclusão, Centro Universitário Nove de Julho. (Disponível em <<http://www.geocities.com/lododeesgoto>>)
- ROCHA, G.H.T.; LANG, L.C. (2003) Determinação da Composição Gravimétrica dos Resíduos Sólidos Domiciliares – Ênfase nos Resíduos Domésticos Potencialmente Perigosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22, Joinville, 14-19/09/2003, 7p.
- RODRIGUES, C.L. (2002) *Influência da disposição de resíduos sólidos domésticos e infiltração do chorume na região do Lixão de Ilhabela-SP*. São Paulo. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 98p.
- ROSS, J.L.S. (1997) *Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo*. (Escala 1:500.000). São Paulo : FFLCH/USP, IPT, FAPESP, 2v.
- ROUSSEAU, P.; CASTILHOS JR, A. B.; VERMANDE, P.; NAVARRO, A. (1989) Estimativa da distribuição e dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil. *Bio - Revista de Engenharia Sanitária*, São Paulo, ABES, Nov/Dez, p. 57-60.
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Estado de Meio Ambiente (1998) *A cidade e o lixo*. São Paulo, SMA:CETESB, 100 p.
- SCHALCH, V. 1984. *Produção e características do chorume em processo de decomposição de lixo urbano*. São Carlos. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos – SHS, Universidade de São Paulo.
- SETZER, J. 1946. *Contribuição para o Estudo do Clima do Estado de São Paulo*. São Paulo, Escolas Profissionais Salesianas. Separata do Boletim "D.E.R.", vol. IX a XI.
- SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.C. (1996) Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública* [online], Out/Dez 1996, vol. 12, n.4. p.515-523. (Disponível em http://scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102311X1996000400010&lng=em&nrm=isso)
- SPOSITO, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 267p.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York, John Wiley & Sons, 3rd ed.
- TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. (2000) *Reciclagem de Pilhas e Baterias*. In: SEMINÁRIO - RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES - SMA/SP, maio/2000. Banco de Textos (Disponível em <http://www2.ciesp.org.br/bolsa/outros_servicos/banco_textos/detalhes_texto.asp?ID=54>)
- TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. (1993) *Integrated Solid Waste Management. Engineering Principles and Management Issues*. Nova Iorque, McGraw-Hill. 978p.
- TEIXEIRA, E.N. (1993) *Efeito inibidor da recirculação direta de chorume na decomposição anaeróbia de resíduos sólidos*. São Carlos. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- TSUTIYA, M.T. (1999a). Uso agrícola de biossólidos de estações de tratamento de esgotos sanitários do Estado de São Paulo. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 20, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro:ABES, 1999. p. 744-752.
- TSUTIYA, M.T. (1999b). Metais Pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 20, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro:ABES, 1999. p. 753-761.
- TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, J.; MARQUES, M.O. (2001) *Biossólidos na Agricultura*. São Paulo: SABESP, 2001, 468p.
- UREN, N. C. (1992) Forms, Reactions, and Availability of Nickel in Soils. *In: Sparks, D.L. (ed.) Advances in Agronomy*, Vol. 48. Academic Press, Inc., p.141-203.