UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UM
ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
EM ARARAS, SP**

Carlos Frederico de Castro Alves

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
2012

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e
Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Alves, Carlos Frederico de Castro

Geoquímica das águas subterrâneas de um
aterro de resíduos sólidos em Araras, SP. - São Paulo,
2012.

102 p. : il. + apêndices

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Bertolo, Reginaldo Antonio

1. Resíduos sólidos 2. Águas subterrâneas 3.
Geoquímica I.Título

Para Ana e Marina

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo pelos ensinamentos, paciência e disponibilidade para auxílio nos momentos mais críticos do desenvolvimento desta dissertação.

À Regea Geologia e Estudos Ambientais Ltda. pelo apoio técnico e suporte financeiro para a realização desta pesquisa.

À Prefeitura do Município de Araras, por meio dos engenheiros José Salim C. Oliveira e Raul B. Winter, pela autorização da publicação dos resultados obtidos.

Aos geólogos Carlos A. Birelli e Regis Blanco do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) pelo auxílio na interpretação dos resultados dos levantamentos geofísicos.

À geógrafa Mirna M. Ferracini pela elaboração das figuras.

À minha esposa Ana Claudia Neri pelo estímulo e compreensão por meus momentos de ausência na etapa de conclusão dos trabalhos.

RESUMO

ALVES, C. F. C. **Geoquímica das Águas Subterrâneas de um Aterro de Resíduos Sólidos em Araras, SP.** 2012. 102 fls. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo

A contaminação de aquíferos é um dos principais impactos ambientais causados pelos lixiviados de aterros de resíduos sólidos. Uma vez impactada, a água subterrânea sofre, ao longo do tempo e espaço, diversos processos biogeoquímicos que são responsáveis pela formação de diferentes zonas redox nesse ambiente. Essas zonas redox condicionam o comportamento das diversas substâncias oriundas do próprio lixiviado e outras que resultam da interação entre a água subterrânea, lixiviado e meio geológico. Algumas dessas substâncias podem causar riscos à saúde humana e a receptores ecológicos. Assim, o entendimento dos processos que controlam essas substâncias é fundamental para o estabelecimento de medidas de intervenção ambiental que visem a recuperação de áreas degradadas por resíduos sólidos.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivos apresentar: (a) uma revisão de trabalhos existentes sobre o tema proposto e (b) os resultados de um estudo hidrogeológico e geoquímico que procure explicar, por meio de um modelo conceitual, os principais processos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e solos associados a um antigo lixão.

Os trabalhos de campo, realizados em um aterro de resíduos sólidos situado no município de Araras que operou entre 1992 e 2008, consistiram de mapeamento geológico de superfície, levantamento geofísico por caminhamento elétrico, execução de 34 sondagens de reconhecimento do subsolo, instalação de 16 poços de monitoramento e coleta e análises laboratoriais de amostras de solo, lixiviado e águas subterrâneas.

Os resultados das análises efetuadas indicaram que o aterro avaliado está em fase metanogênica e promove a alteração da qualidade das águas subterrâneas locais. Os principais parâmetros de interesse ambiental identificados no lixiviado foram sólidos totais dissolvidos, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio amoniacal, metano, Na, Cl, Fe(II), Mn(II), Ba, B, Co, Cd. A geometria da pluma que

abrange as zonas redox identificadas possui importante controle imposto pelo arcabouço geológico e pelos fluxos superficiais e subterrâneos. Com base em critérios desenvolvidos especificamente para este aterro, foram identificadas as seguintes zonas redox: (a) aeróbia a montante do aterro e no setor não impactado do aluvião; (b) metanogênica sob o aterro; e (c) ferro e/ou manganês-redutora entre a zona metanogênica e o rio das Araras. Contornando a zona ferro e/ou manganês redutora, foi inferida a existência de uma zona de desnitrificação. Além das reações redox características destas zonas, outros processos contribuem para a atenuação das concentrações dos contaminantes detectados. Para o lixiviado que escoar sobre a planície de inundação ocorrem: (a) diluição em águas superficiais que sazonalmente atingem a planície inundação; (b) evapotranspiração dos lixiviados que atingem as águas superficiais; (c) oxidação por contato com a atmosfera; (d) possível degradação pela ação de microorganismos em superfície. Em subsuperfície ocorrem os seguintes processos: (a) diluição por águas subterrâneas provenientes de montante; (b) dispersão; (c) troca iônica do Fe(II) e Al(III) por K e Na; (d) formação de complexos orgânicos e inorgânicos; (e) dissolução e (f) precipitação. O modelo hidrogeológico e geoquímico obtido deve servir de base para a realização de estudos futuros e implementação de medidas de intervenção para a recuperação da área.

Palavras-chave: resíduos sólidos, águas subterrâneas, geoquímica.

ABSTRACT

ALVES, C. F. C. **Ground water Geochemistry of a Solid Waste Landfill in Araras, SP.** 2012. 102 fls. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo

Aquifer contamination is one of the main environmental impacts caused by the inadequate disposal of solid wastes. This contamination occurs when the solid waste leachate reaches this environment. Groundwater affected by leachates presents several biogeochemical processes in time and space, which vary according to the characteristics of leachate and local hydrogeology. These processes induce the formation of different redox zones in the subsurface environment which, in turn, determine the behavior of several substances which come from the leachate itself and others formed by the interaction between groundwater, leachate and the geological medium. Some of these substances may produce risks for both human and ecological receptors. Therefore, the understanding of the behavior of these substances in the subsurface is the key to establish environmental measures for rehabilitation of the waste disposal facilities.

In this context, this work aims at presenting: (a) a technical and scientific literature review about the proposed issue and (b) the results of a hydrogeological and geochemical study which attempts to explain, with a conceptual model, the main processes resulting from the impact of liquid leachates on the groundwaters and soil associated to a former landfill.

The fieldwork was done at a landfill which was active from 1992 to 2008, located in the municipality of Araras. This work consisted of a surface geological mapping, geophysical survey with electric tomography, 34 subsoil boreholes, 16 monitoring wells and soil, leachate and groundwater samples collection and lab analysis.

The results show that the Araras landfill is in the methanogenic phase and it promotes alterations on local groundwater quality. The main contaminants identified in the leachate were Ba, B, Co, Cd, Fe(II), Mn(II), Na, Cl, DBO and CH₄. The plume geometry which comprises the redox zones resulting from the leachate impact presents important control imposed by the geological framework and by the surface

and underground flows. According to some criteria specifically developed for this landfill, the following redox zones were identified: (a) aerobic, located upstream the landfill and in the non-impacted alluvium sector; (b) methanogenic, below the landfill; (c) iron and/or manganese reduction, located between the methanogenic zone and the Araras river; and (d) denitrification, around the edge of the plume. Besides the redox reactions in these zones, other processes were found to contribute for the attenuation of the concentration of the detected contaminants. For the leachate which flows over the flood plain the identified processes are: (a) dilution in surface waters which seasonally reach the flood plain; (b) evapotranspiration of the leachate which reach the surface waters; (c) oxidation through atmosphere contact; and (d) degradation by the action of surface microorganisms. In the subsurface, the following processes are found: (a) dilution by underground waters from upstream, (b) dispersion; (c) ionic changing of Fe^{2+} and Al^{3+} for K^{+} and Na^{+} ; (d) formation of organic and inorganic complexes; (e) dissolution; and (f) precipitation. The developed hydrogeological and geochemical model should guide future studies and activities in the area.

Key words: solid waste, ground water, geochemistry.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA	1
1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
2 OBJETIVOS.....	4
3 GEOQUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	5
3.1 RESUMO	5
3.2 INTRODUÇÃO	6
3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO LIXIVIADO	7
3.3.1 Fases dos aterros	9
3.3.2 Composição do lixiviado	13
3.4 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS ASSOCIADAS A ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS.....	15
3.4.1 Ambientes geoquímicos em aquíferos impactados por lixiviados.....	18
3.4.2 Componentes biogeoquímicos de aquíferos impactados por lixiviados	23
3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	32
4 GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UM ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM ARARAS, SP	34
4.1 RESUMO	34
4.2 INTRODUÇÃO	35
4.3 ÁREA DE ESTUDO.....	37
4.4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.4.1 Estudos preliminares e reconhecimento de superfície	40
4.4.2 Levantamento geofísico	41
4.4.3 Sondagens de reconhecimento do subsolo e instalação de poços de monitoramento	42
4.4.4 Amostragem e análises da fase sólida.....	44
4.4.5 Amostragem e análises de água e lixiviado	45
4.4.6 Tratamento de dados	47

4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.5.1	<i>Geologia e composição da fase sólida.....</i>	48
4.5.2	<i>Aspectos hidrogeológicos.....</i>	52
4.5.3	<i>Resultados dos levantamentos geofísicos</i>	56
4.5.4	<i>Composição das águas subterrâneas e lixivado.....</i>	59
4.5.5	<i>Fase do aterro de Araras.....</i>	71
4.5.6	<i>Zonas-redox identificadas no aquífero</i>	73
4.6	MODELO CONCEITUAL HIDROGEOLÓGICO E GEOQUÍMICO PARA O ATERRO DE ARARAS	77
4.6.1	<i>Grupo A – Montante – zona aeróbia</i>	81
4.6.2	<i>Grupo B – Aterro – zona metanogênica.....</i>	82
4.6.3	<i>Grupo C – Jusante - zona ferro e/ou manganês redutora</i>	84
5	CONCLUSÕES.....	87
6	REFERÊNCIAS	90
APÊNDICE 1 – PERFIS LITOLÓGICOS DAS SONDAgens E CONSTRUTIVOS DOS POÇOS DE MONITORAMENTO.....		103
APÊNDICE 2 – DADOS DE ENTRADA DO SOFTWARE PHREEQC PARA MODELAÇÃO GEOQUÍMICA		107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fases do aterro segundo modelo de Pohland e Harper (1985).....	9
Figura 3.2 - Evolução das condições de pH e Eh de lixiviado ao longo do tempo.	12
Fonte: Fanin e Roberts (2006).	12
Figura 3.3 - Esquema representativo das zonas redox formadas em um aquífero originalmente aeróbio impactado por um aterro em fase metanogênica e a distribuição das espécies químicas sensíveis às alterações nas condições redox. Fonte: Christensen et al. (2001).	19
Figura 4.1 - Aterro de Araras em operação em agosto de 2004. Notar: (a) indícios de lixiviado escoando no talude do aterro; (b) vegetação presente a jusante do aterro; (c) canal natural associado a rompimento de dique marginal no rio das Araras.	38
Figura 4.2 - Aterro de Araras em processo de encerramento em novembro de 2010. Notar: ausência de fluxo de lixiviado notável em superfície; (a) corredeiras formadas no rio das Araras; (b) viveiro de mudas de espécies nativas; (c) caixa de retenção de lixiviado.....	38
Figura 4.3 - Contexto geológico do Aterro de Araras.....	39
Figura 4.4 - Disposição do arranjo dipolo-dipolo utilizado no caminhamento elétrico (Braga, 2007)...	41
Figura 4.5 - Pontos de investigação no aterro.	43
Figura 4.6 - Seção geológica local.	48
Figura 4.7 - Resultados das análises de fluorescência de raios X.	50
Figura 4.8 - Concentração de matéria orgânica (M.O.) e pH do solo.	51
Figura 4.9 - Quantidade relativa de cátions trocáveis no solo.	51
Figura 4.10 - Modelo hidrogeológico conceitual para o setor de jusante do aterro. Qt1 – lixo; Qa1 – argila orgânica; Qa2 – areia grossa com seixos; Ksg2 – diabásio (rocha sã); Cpi1 – silte arenoso; CPI2 – siltitos e arenitos. O fluxo tende a ocorrer pela base do aluvião (unidade Qa2) onde a condutividade hidráulica é superior. As setas tracejadas se referem a linhas de fluxo inferidas.	55
Figura 4.11 - Mapas com modelos geoelétricos.	57
Figura 4.12 - Seção geológica e modelo geoelétrico.....	58
Figura 4.13 - Mapas de isoconcentrações de substâncias dissolvidas.	62
Figura 4.14 - Seções de isoconcentrações de substâncias dissolvidas. Valores em mg.L-1, exceto condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).	63
Figura 4.15 - Distribuição de parâmetros nas amostras analisadas.....	64
Figura 4.16 - Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aterro de Araras valores em mg.L-1, exceto pH (unidades de pH) e condutividade elétrica, C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$).....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Duração das fases dos aterros de resíduos sólidos domésticos e respectivos processos biogeoquímicos predominantes.....	11
Tabela 3.2 - Composição do lixiviado em fase ácida, metanogênica e maturação. Todos os valores em mg/L exceto pH, relação DBO/DQO e metano.	14
Tabela 3.3 - Características de aterros e contaminantes identificados nas águas subterrâneas.	15
Tabela 3.4 - Principais reações redox em aquíferos impactados por lixiviado. Matéria orgânica dissolvida está representada pelo composto CH ₂ O. OMO = Oxidação da Matéria Orgânica.	18
Tabela 3.5 - Critérios para identificação de zonas redox em águas subterrâneas impactadas por lixiviados. Valores em mg/L.....	20
Tabela 3.6 - Principais processos geoquímicos que controlam o comportamento dos macrocomponentes iônicos em águas subterrâneas impactadas por lixiviados (Christensen et al., 2001).....	27
Tabela 4.1 - Descrição das unidades geológicas locais	49
Tabela 4.2 - Resultados de análises de solos	51
Tabela 4.3 - Resultados analíticos de água subterrânea e lixiviado associados ao Aterro de Araras*.	60
Tabela 4.4 - Índices de saturação (I.S.), pE e especiação do nitrogênio amoniacal calculados por meio de modelação geoquímica PhreeqC.	61
Tabela 4.5 - Tabela comparativa entre valores de referência para classificação de fases de aterro e características do lixivado local. Cada parâmetro foi classificado em fase do aterro: fase ácida (A); fase metanogênica (M); fase de maturação (F).	72
Tabela 4.6 - Classificação interpretativa das zonas-redox para cada amostra de águas subterrâneas com base nos critérios apresentados em Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg et al. (1995). Valores em mg.L ⁻¹	74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
C.E. – Condutividade Elétrica
C.H. – Carga Hidráulica
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COD – Carbono Orgânico Dissolvido
COX – Capacidade de Oxidação do Aquífero
CTC – Capacidade de Troca Catiônica
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DNA - Ácido Desoxirribonucleico
DQO – Demanda Química de Oxigênio
DRX - Difractometria de Raios-X
DTPA - Dietilenotriaminopentaacético
E.N. - Eletroneutralidade
FRX - Fluorescência de Raios-X
GC-MS - Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer
GNSS - Global Navigation Satellite System
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBRA - Instituto Brasileiro de Análises
ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IGC – Instituto Geográfico e Cartográfico do Estado de São Paulo
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
k = Constante da Lei de Henry
LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica
N.A. – Nível da Água subterrânea
N.amon. – Nitrogênio Amoniacal
N.org. – Nitrogênio Orgânico
N.T.K. – Nitrogênio Total Kjeldahl
NBR – Norma Brasileira
O.D. – Oxigênio Dissolvido
OMO – Oxidação da matéria orgânica
ORP – Potencial de Oxi-redução
PAN-ICSD - Panalytical Inorganic Crystal Struture Database -
PDF - Powder Diffraction File
P_g - Pressão Parcial do Metano (atm),
pH – Potencial Hidrogenionico
PLFA - Determinação de Ácidos Graxos
SVOC - Composto Orgânico Semi-Volátil
Temp. - Temperatura

TOC – Carbono Orgânico Total

UFC - Unidade Formadora de Colônia

USEPA - United States Environmental Protection Agency

VOC – Composto Orgânico Volátil

XOC – Composto Orgânico Xenobiótico

1 INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA

A última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010) indica que em 2008 foram produzidas cerca de 183 mil toneladas diárias de resíduos sólidos no Brasil. Deste total, cerca de 20% foi depositado em vazadouros a céu aberto (lixões), 20% em aterros controlados e 58% em aterros sanitários. Essa pesquisa também indica que 51% dos municípios brasileiros ainda depositam seus resíduos urbanos em lixões.

Esse quadro mostra que atualmente existe uma grande quantidade de pequenos lixões sendo utilizados no Brasil. A quantidade de lixões desativados e que ainda não passaram por medidas de intervenção adequadas é supostamente ainda maior, tendo em vista que as preocupações relacionadas ao cuidado na disposição é bastante recente, não apenas no Brasil como no mundo. Com efeito, segundo Kehew (2001), as primeiras iniciativas mais significativas voltadas à proteção do ambiente subterrâneo associado aos aterros são datadas da década de 1960. Nos Estados Unidos, no início dos anos 1990, Suflita et al. (1992) estimaram a existência de mais de 90 000 aterros encerrados e não recuperados.

Embora os problemas ambientais com resíduos urbanos associados com lixões sejam muito mais frequentes, existem diversos relatos de aterros sanitários com problemas de operação e construção causadores de poluição (CHRISTENSEN et al., 2001; BJERG et al., 2003; CHRISTENSON e COZZARELLI, 2003). Assim, persistem impactos negativos decorrentes tanto de depósitos recentes mal executados quanto de depósitos antigos que ainda não passaram por intervenções ambientais adequadas.

Entre os diversos problemas ambientais associados a aterros de resíduos inadequados (riscos de explosão, danos a vegetação, emissões atmosféricas,

impactos visuais e sociais, etc), se destaca a contaminação das águas subterrâneas. Nesse ambiente, segundo Cozzarelli et al. (2011), a contaminação pode durar de décadas a séculos.

As práticas passadas (ou nem tanto) de utilização de áreas áreas alagadas, cavas de mineração e erosões para o aterro com lixo ainda pioram a situação na medida em que os resíduos entram em contato direto com a água subterrânea.

As principais substâncias de interesse ambiental encontradas nas águas subterrâneas impactadas em aterros de resíduos sólidos urbanos (que normalmente recebem uma mistura de resíduos domésticos, industriais e de construção civil) são, segundo Christensen et al. (2001): (a) matéria orgânica dissolvida: expressa como demanda de oxigênio (DBO ou DQO) ou carbono orgânico total, incluindo CH_4 , ácidos orgânicos voláteis (particularmente nas fases ácidas dos aterros) e compostos mais refratários (como ácidos húmicos e fúlvicos); (b) macro componentes inorgânicos: Ca, Mg, Na, K, NH_4 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4 , e HCO_3 ; (c) metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn (e, em menores concentrações, outras espécies como B, As, Se, Ba, Li, Hg e Co); e (d) XOCs (compostos orgânicos xenobióticos) envolvendo compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs).

O comportamento dessas substâncias no subsolo variam no tempo e espaço conforme diversos fatores hidrogeológicos e geoquímicos locais. O principal controle geoquímico é dado pelas zonas-redox que são formadas nas águas subterrâneas em decorrência da grande carga orgânica imposta pelo lixiviado, da cinética das reações e da disponibilidade de receptores de elétrons do aquífero. Em cada uma das zonas redox ocorrentes, são esperados determinados comportamentos dos contaminantes que, de maneira geral vão sendo atenuados para jusante.

Além dos processos redox, ocorrem, segundo Christensen (2001), outros processos hidrogeológicos e geoquímicos que controlam o comportamento das substâncias em uma pluma de contaminação derivada de lixiviado: diluição/dispersão, complexação, troca iônica, precipitação e dissolução. O entendimento desses processos é fundamental para que sejam indicadas soluções adequadas de intervenção ambiental em áreas contaminadas por aterros de resíduos sólidos.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivos apresentar: (a) uma revisão de trabalhos existentes sobre o tema proposto e (b) os resultados de um estudo hidrogeológico e geoquímico que procure explicar, por meio de um modelo conceitual, os principais processos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e solos associados a um antigo lixão.

Atualmente a apresentação deste tema também é oportuna no sentido de que o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, atualmente em discussão, prevê, em sua minuta (BRASIL, 2011), a erradicação de todos os lixões e aterros controlados no Brasil até 2014, além da realização investigações visando a recuperação e monitoramento destes locais.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em seis capítulos:

- Capítulo 1: Linhas gerais do trabalho apresentadas em termos de relevância do tema;
- Capítulo 2: Objetivos do trabalho;
- Capítulo 3: Revisão crítica da literatura;
- Capítulo 4: Estudo de caso em um aterro localizado no município de Araras onde foram aplicados os conceitos apresentados na revisão crítica da literatura;
- Capítulo 5: Conclusões;
- Capítulo 6: Referências.

Os conteúdos dos capítulos 3 e 4 foram organizados de tal forma a propiciar a elaboração de manuscritos independentes a ser submetidos para publicações em periódicos científicos. Assim, algumas informações são apresentadas mais de uma vez em capítulos distintos por existirem pontos em comum.

O item de materiais e métodos está apresentado no corpo do Capítulo 4. As referências bibliográficas foram propositalmente extraídas de cada capítulo e agrupadas no Capítulo 6 com objetivo de dar mais fluidez à leitura e evitar repetições de referências.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos apresentar:

- uma revisão de trabalhos existentes sobre: (a) mecanismos de formação e composição do lixiviado; e (b) ambientes biogeoquímicos (zonas redox) e composição de águas subterrâneas impactadas por lixiviados;
- os resultados de um estudo hidrogeológico e geoquímico em um aterro de resíduos sólidos que: (a) permita a identificação de zonas redox associados a um aterro de resíduos sólidos e (b) procure explicar, por meio de um modelo conceitual, os principais processos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e solos locais.

3 GEOQUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS

3.1 RESUMO

Um dos principais impactos ambientais causados por aterros de resíduos sólidos é a contaminação de aquíferos, que ocorre quando os líquidos lixiviados dos resíduos sólidos atingem esse meio. A água subterrânea alterada pelos lixiviados passa, ao longo do tempo e espaço, por diversos processos biogeoquímicos que são responsáveis pela formação de diferentes zonas redox no meio ambiente subterrâneo. Essas zonas redox condicionam o comportamento das diversas substâncias oriundas do próprio lixiviado e outras que resultam da interação entre a água subterrânea, lixiviado e meio geológico. Algumas dessas substâncias podem causar riscos à saúde humana e a receptores ecológicos. Assim, o entendimento do comportamento dessas substâncias em subsuperfície é fundamental para o estabelecimento de medidas de intervenção ambiental que visem a recuperação de áreas com depósitos de resíduos sólidos. Neste contexto este trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão de trabalhos existentes sobre: (a) mecanismos de formação e composição do lixiviado; e (b) ambientes biogeoquímicos e composição de águas subterrâneas impactadas por lixiviados. Este tema é pertinente no sentido de que a minuta do Plano Nacional de Resíduos Sólidos, atualmente em discussão, prevê a erradicação de todos os lixões e aterros controlados no Brasil até 2014, bem como a realização investigações visando a recuperação destes locais.

3.2 INTRODUÇÃO

A disposição adequada de resíduos sólidos é relativamente recente no Mundo. Segundo Kehew (2001) até a década de 1960 os resíduos sólidos eram predominantemente dispostos com pouco conhecimento da hidrogeologia local e poucas precauções eram tomadas a fim de proteger o meio ambiente.

O Brasil produziu cerca de 183 mil toneladas diárias de resíduos sólidos em 2008, sendo que cerca de 20% do total foi depositado em vazadouros a céu aberto (lixões), 20% em aterros controlados e 58% em aterros sanitários (BRASIL, 2011a). Cerca de aproximadamente 51% dos municípios ainda depositam os resíduos urbanos em lixões (IBGE, 2010). Além disso, são diversos os relatos sobre a ocorrência de problemas ambientais associados a aterros sanitários com problemas de construção e/ou operação (CHRISTENSEN et al., 2001; BJERG et al., 2003; CHRISTENSON e COZZARELLI, 2003). Assim, persistem impactos negativos decorrentes tanto de depósitos recentes mal executados quanto de depósitos antigos que ainda não passaram por intervenções ambientais adequadas.

Um dos principais impactos ambientais causados por depósitos inadequados de resíduos sólidos é a contaminação das águas subterrâneas, que passa, ao longo do tempo e espaço, por diversos processos biogeoquímicos que variam conforme as características do lixiviado e da hidrogeologia local. Os processos biogeoquímicos são responsáveis pela formação de diferentes zonas redox no meio ambiente subterrâneo que condicionam o comportamento das diversas substâncias oriundas do próprio lixiviado e do substrato geológico. Algumas destas substâncias são potencialmente causadoras de riscos à saúde humana e a receptores ecológicos locais.

Desta maneira, o entendimento dos processos que ocorrem nas águas subterrâneas impactadas por resíduos sólidos é fundamental para o estabelecimento de medidas de intervenção ambiental que visem a recuperação das áreas com depósitos de resíduos sólidos.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão de trabalhos existentes sobre características e processos biogeoquímicos que ocorrem no interior de aterros de resíduos sólidos, bem como nos aquíferos impactados pelos

líquidos lixiviados destes aterros. A apresentação deste tema é oportuna no sentido de que o Plano Nacional de Resíduos Sólidos, atualmente em discussão, prevê, em sua minuta (BRASIL, 2011), a erradicação de todos os lixões e aterros controlados no Brasil até 2014, além da realização investigações visando a recuperação e monitoramento destes locais.

3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO LIXIVIADO

O lixiviado de aterro de resíduos sólidos (chorume) é o líquido que resulta da mistura da água que infiltra e lixivia os resíduos com os produtos da degradação destes (SOUTO, 2009). O termo percolado não se aplica para esta definição, uma vez que a percolação é a simples passagem de um líquido através de um meio poroso, sem implicar no arraste (lixiviação) de substâncias por esse líquido.

A degradação dos resíduos para a formação do lixiviado é resultado da combinação de processos físico-químicos, químicos e biológicos que atuam no interior do aterro. Os processos biológicos são dominantes e muitas vezes regulam os demais processos (BAEDECKER e BACK, 1979a,b; MCBEAN et al., 1995).

Os processos físico-químicos ocorrem por contato e arraste mecânico pela água. Entre os mecanismos que envolvem contato são destaques os de sorção e difusão. Segundo Souto (2009) a degradação por processos químicos envolve as alterações resultantes de uma série de eventos ocorrentes no interior dos resíduos, tais como reações redox, dissolução, precipitação e complexação.

Os processos biológicos envolvem a ação de microorganismos dos mais diversos grupos, onde os produtos do metabolismo de um grupo podem servir de fonte de alimento para outros grupos (SOUTO, 2009). Os grupos de microorganismos presentes variam no tempo de acordo com as diversas fases pelas quais passam o aterro.

São vários os fatores que justificam a diferença entre lixiviados de diferentes aterros. Entre eles são destaques o clima, o relevo, os tipos de resíduos depositados, a forma de operação e o tempo de maturação dos aterros. Em determinadas condições, as características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas locais também são importantes na formação do lixiviado.

As condições climáticas que afetam a qualidade e quantidade do lixiviado produzido são aquelas indicadas por variáveis do balanço hídrico (precipitação, evapotranspiração e temperatura). Em regiões onde a precipitação supera em muito a evapotranspiração, ocorre uma maior produção relativa de lixiviado. Nas épocas de maior pluviosidade, Pohland e Harper (1985) indicam que podem ocorrer menores concentrações de substâncias no lixiviado por processos de diluição. Nas regiões de clima tropical também espera-se que as concentrações de substâncias no lixiviado sejam maiores que as encontradas em regiões de clima temperado, devido à maior atividade biológica naquele ambiente (CHEN, 1996).

A posição no relevo onde está situado o aterro pode afetar a produção do lixiviado na medida em que pode propiciar maior ou menor entrada de água no sistema. Assim, aterros situados em fundos de vale recebem maior quantidade de água que aqueles situados em encostas. A área de contribuição e conformação dos terrenos de montante do aterro influenciam na produção do lixiviado, por ter relação com a quantidade e velocidade das águas que podem infiltrar no aterro.

Nos casos em que o aterro está situado abaixo do nível da água subterrânea, como é o caso do Aterro Army Creek, EUA (BAEDECKER e BACK, 1979a, 1979b) entre tantos outros, as características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas locais influenciam na quantidade e qualidade do lixiviado na medida em que também existe contribuição de água do subsolo para o interior da massa de resíduos.

Os tipos de resíduos depositados influenciam principalmente na qualidade do lixiviado. Destaca-se nesse sentido, a importância da eventual presença de resíduos industriais na massa de resíduos, conforme ressalta Kehew (2001).

Com relação à forma de operação do aterro, Souto (2009) inclui, como variáveis associadas às características do lixiviado, o número e disposição das células de aterramento, a topografia do aterro, a impermeabilização da base, a compactação das células, a relação área exposta/volume, a profundidade do aterro, a localização e extensão da frente de trabalho, o tipo de cobertura das células, a qualidade do sistema de drenagem de águas pluviais e a existência e características do sistema de recirculação de lixiviado.

O tempo de maturação influencia a qualidade e quantidade do lixiviado produzido pelo aterro. Para o entendimento dessas variações, foram definidas, por

vários autores, as fases no aterro. Cada fase marca uma mudança nos processos biogeoquímicos que se processam no seu interior, conforme detalhado a seguir.

3.3.1 Fases dos aterros

Muitos trabalhos têm sido elaborados para a melhor compreensão das fases do aterro ao longo do tempo e sua consequência nos processos biogeoquímicos que se processam no seu interior e nas características dos lixiviados formados. Pohland e Harper (1985), por exemplo, dividem em cinco as fases do aterro (Figura 3.1). Este modelo é utilizado por muitos autores (ITRC, 2006; LOPES e CONDE, 2008; SOUTO, 2009, dentre outros). Souto (2009) ressalva que este modelo tem como deficiência a suposição de que o aterro é preenchido e coberto de uma vez só. As fases descritas nesse modelo são as seguintes:

Figura 3.1 - Fases do aterro segundo modelo de Pohland e Harper (1985).

- Fase I – Aeróbia: fase curta que ocorre até que a capacidade de campo dos resíduos seja atingida e o oxigênio disponível comece a ser consumido por bactérias aeróbias.
- Fase II – Transição: nesta fase é iniciada a instalação de condições anaeróbias. Ocorre aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e

ácidos voláteis totais (AVT). As bactérias fermentativas promovem a hidrólise da matéria orgânica e formação de ácidos, álcoois e dióxido de carbono (CO₂).

- Fase III – Acidogênese: ocorre o desaparecimento do oxigênio. São formados ácidos carboxílicos (incluindo ácido acético), hidrogênio (H₂) e CO₂ pelas bactérias acidogênicas que se alimentam dos produtos do metabolismo das bactérias aeróbias. O nitrogênio tende a passar para a forma amoniacal devido a ausência de oxigênio. A presença de ácidos orgânicos reduz o pH e eleva os valores de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO. Metais pesados e outras substâncias inorgânicas passam para a fase dissolvida devido ao baixo pH. Como o ácido acético é uma das principais substâncias formadas nessa fase, alguns autores, como FANIN e ROBERTS (2006) denominam essa fase de Acetogênica.
- Fase IV – Metanogênese: nesta fase ocorre a formação de metano e dióxido de carbono a partir do ácido acético e hidrogênio por meio de microorganismos metanogênicos, que consomem os ácidos que continuam a ser produzidos pelas bactérias acidogênicas. Assim, embora a produção de ácidos continue, suas concentrações no aterro diminuem em relação à fase anterior, uma vez que passam a ser consumidos. Os valores de DBO e DQO começam a baixar pela redução das concentrações desses ácidos e outros compostos orgânicos facilmente biodegradáveis. A razão DBO/DQO também é reduzida porque a DQO reduz proporcionalmente menos que a DBO, pois alguns dos principais parâmetros que contribuem para a DQO (como ácidos húmicos e fúlvicos e alguns íons) são menos biodegradáveis do que aqueles que compõem a DBO. Como os ácidos passam a formar metano e o nitrogênio dissolvido continua formar nitrogênio amoniacal, o pH aumenta. Com o aumento do pH ocorre precipitação de metais pesados que estavam em fase dissolvida anteriormente. O tempo para o resíduo atingir a fase metanogênica estável varia de alguns meses a décadas, pois depende de um grande crescimento dos microorganismos metanogênicos que devem consumir os ácidos orgânicos voláteis que continuam sendo produzidos pelas bactérias acidogênicas. Assim, alguns autores, como Souto (2009), defendem que a metanogênese deve ser dividida em fase metanogênica

instável e fase metanogênica estável. Segundo Mcbean et al. (1995) o início da fase metanogênica estável ocorre mais rapidamente quando existe maior conteúdo de água e vazão do lixiviado. Em países de clima temperado a transição para a fase metanogênica estável é de cerca de 4 a 5 anos (MCBEAN et al., 1995). Em países de clima tropical é esperado um processo mais rápido, sendo que Chen (1996) verificou que essa fase era alcançada em um prazo máximo de 1,5 anos em nove aterros de Taiwan.

- Fase V – Maturação: esta fase ocorre depois que os materiais orgânicos facilmente degradáveis são consumidos para a formação de metano e dióxido de carbono, promovendo uma queda abrupta na formação de biogás. O lixiviado tende a um pH em torno de 7 e são reduzidas as concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas no lixiviado.

Fanin e Roberts (2006) apresentam o tempo de duração das diversas fases descritas anteriormente e os principais processos biogeoquímicos ocorrentes (Tabela 3-1) e algumas características geoquímicas associadas ao desenvolvimento de aterros de resíduos sólidos (Figura 3.2). Alguns processos complementares são descritos por estes autores para a evolução do lixiviado, tais como: (a) a redução do sulfato (SO_4^{2-}) em H_2S durante a acidogênese e a geração de HS^- na metanogênese; (b) a presença de condições de pH entre 5,5 e 9 durante as principais fases da evolução do aterro; (c) a redução de Eh durante a acidogênese e metanogênese e o aumento de pH durante a metanogênese; (d) o aumento do Eh e redução do pH na fase de maturação.

Tabela 3.1 - Duração das fases dos aterros de resíduos sólidos domésticos e respectivos processos biogeoquímicos predominantes.

Fase [1]	Processo biogeoquímico [2]	Duração [2]
I Aeróbia	Hidrólise e degradação (ambiente aeróbio)	Horas a dias
II Transição	Hidrólise e fermentação (ambiente anaeróbio)	Dias a semanas
III Acidogênese	Acetogênese (ambiente anaeróbio)	6 a 18 meses
IV Metanogênese	Metanogênese (ambiente anaeróbio)	Anos a décadas
V Maturação	Oxidação	

Fontes: [1] Pohland e Harper (1985); [2] Fanin e Roberts (2006).

Souto (2009) ainda destaca que, como os aterros normalmente apresentam muitos anos de operação, é comum a ocorrência de simultaneidade de diversas fases. Os resíduos recém dispostos, normalmente localizados próximos à superfície estão submetidos a processos aeróbios, enquanto aqueles localizados em camadas

mais antigas e profundas estão na fase metanogênica ou até mesmo estabilizados. Por existir contínuo alimento proveniente das camadas superiores é possível que a microbiota das camadas profundas sobreviva mais em função da degradação das camadas mais recentes do que daquela ocorrida em suas proximidades. Como a camada de base está na fase metanogênica, o lixiviado drenado nas camadas inferiores seria característico daquele da fase metanogênica, mesmo que ocorram deposições recentes no aterro.

Figura 3.2 - Evolução das condições de pH e Eh de lixiviado ao longo do tempo.

Fonte: Fanin e Roberts (2006).

Há autores que realizam subdivisões mais simplificadas das fases dos aterros, voltadas para aspectos práticos do tratamento dos lixiviados. Fanin e Roberts (2006) dividem as fases dos aterros em três: (a) Fase ácida (aterro jovem); (b) Fase metanogênica (aterro velho); e (c) Fase de maturação (aterro estabilizado). Essa divisão é de mais fácil utilização quando da interpretação de resultados de análises de lixiviados ou mesmo águas impactadas por esses produtos. No tratamento de lixiviados, Souto (2009) destaca que eles podem ser classificados simplesmente como lixiviados novos ou velhos. Não há a necessidade de se classificar possíveis “lixiviados intermediários” porque os períodos de transição são normalmente curtos. Mcbean et al. (1995) afirmam que os lixiviados novos são de

mais fácil tratamento, uma vez que apresenta carga orgânica elevada mais facilmente degradável.

3.3.2 Composição do lixiviado

Considerando um aterro comum (predominantemente doméstico, mas contendo algum resíduo industrial), as substâncias com potencial de contaminação no lixiviado podem ser agrupadas em (Christensen et al., 2001):

- Matéria orgânica dissolvida: expressa como demanda de oxigênio (DBO ou DQO) ou carbono orgânico total, incluindo CH_4 , ácidos orgânicos voláteis (particularmente nas fases ácidas dos aterros) e compostos mais refratários (como ácidos húmicos e fúlvicos). Incluem também alguns compostos orgânicos complexos, como estrógenos e medicamentos;
- Macrocomponentes inorgânicos: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , e HCO_3^- .
- Metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn. Além dessas, outras espécies como B, As, Se, Ba, Li, Hg e Co também são encontradas em lixiviados, porém em menores concentrações.
- XOCs (compostos orgânicos xenobióticos) como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e clorados (usualmente $< 1 \text{ mg/L}$).

Diversos trabalhos reúnem as substâncias que compõe o lixiviado. Entre esses são destaques os de: (a) Öman e Junestedt (2008) que detectaram a ocorrência de mais de 90 substâncias orgânicas (incluindo diversos XOCs) e 50 substâncias inorgânicas em lixiviados de 12 aterros municipais de resíduos na Suécia; (b) Baun e Christensen (2004) que apresentam valores médios de lixiviados de aterros de 7 países (Alemanha, Dinamarca, França, Hong Kong, Holanda, Reino Unido e USA); (c) Baun et al. (2004) que constataram a ocorrência de XOCs em lixiviados de 10 aterros municipais na Dinamarca; (d) Kjeldsen et al. (2002), que apresentam uma revisão de trabalhos relacionados a composições de lixiviados novos e muito antigos (mais de 30 anos); (e) Ehrig (1983, 1988), cuja compilação de dados de composição do lixiviado é bastante utilizada por outros autores por

diferenciar os lixiviados da fase ácida e da fase metanogênica e (f) Pohland e Harper (1985) que apresenta uma lista extensa de parâmetros encontrados em lixiviados em diversas fases. A Tabela 3.2 apresenta uma compilação de informações disponibilizadas em Pohland e Harper (1985) e Ehrig (1983, 1988).

Tabela 3.2 -. Composição do lixiviado em fase ácida, metanogênica e maturação. Todos os valores em mg/L exceto pH, relação DBO/DQO e metano.

Parâmetro	Fase ácida	Fase metanogênica	Fase de maturação	Parâmetro	Fase ácida	Fase metanogênica	Fase de maturação
pH	4,7 a 7,7	6,3 a 8,8	7,1 a 8,8	Na	20 a 7.600		
Cond. Eletr. (µ/cm)	1.600 a 17.000	2.900 a 7.700	1.400 a 4500	Ca*	10 a 2500	20 a 600	
ORP (mV)	80 a -240	-70 a -240	97 a 163	Mg	3 a 1.140	81 a 505	81 a 190
Ácidos voláteis	3.000 a 18.000	250 a 4.000	Ausente	Cl	30 a 5.000	30 a 5.000	30 a 5.000
DBO	1.000 a 57.700	600 a 3.400	4 a 120	SO4	10 a 3.240	Ausente	5 a 40
DQO	1500 a 71.100	580 a 9.760	31 a 900	S ²⁻	0 a 818	0,9	ausente
DBO/DQO	0,4 a 0,8	0,17 a 0,64	0,02 a 0,13	CH4 (no ar)	<0,01	0,30 a 0,60	0 a 0,10
NTK	14 a 1970	25 a 82	7 a 490	Cd*	0,005	0,005	
Nitrogênio amoniacal	2 a 1.030	6 a 430	6 a 430	Pb*	0,09	0,09	
Nitrato	0,05 a 19	ausente	0,5 a 0,6	Cr*	0,28	0,28	
Fosfato	0,2 a 120	0,7 a 14	0,2 a 14	Co*	0,05	0,05	
Alcalinidade	140 a 9.650	760 a 5.050	200 a 3.520	Ni*	0,17	0,17	
Fe	90 a 2.200	115 a 336	4 a 20	Zn*	0,1 a 120	0,03 a 4	
Mn	0,6 a 41	0,6	0,6	Cu*	0,07	0,07	
K	35 a 2.300	35 a 2.300	35 a 2.300				

Fonte: Pohland e Harper (1985), exceto onde indicado com * (EHRIG, 1988)

Souto (2009) comparou os valores apresentados por Ehrig (1983, 1988) com resultados de análises de lixiviados brasileiros obtidos de um vasto levantamento bibliográfico com objetivo de verificar similaridades e/ou diferenças entre lixiviados produzidos em regiões predominantemente tropicais com aqueles produzidos em regiões de clima temperado. Ao todo Souto (2009) analisou 168 trabalhos entre relatórios técnicos, livros e artigos de revistas nacionais, estrangeiras e de congresso e utilizou dados de 38 aterros distribuídos em treze estados brasileiros. Souto (2009) constatou que os aterros brasileiros: (a) apresentam maiores amplitudes de variação de pH, alcalinidade total, DBO, DQO e fósforo total, independentemente da fase do aterro; (b) apresentam menores concentrações de nitrogênio amoniacal; (c) apresentam maiores concentrações de cloreto; (d) apresentam menores concentrações de metais durante a fase ácida e maiores durante a fase metanogênica.

3.4 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS ASSOCIADAS A ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Embora a qualidade da água subterrânea associada a aterros de resíduos seja frequentemente monitorada, são escassos os estudos que detalham os processos hidrogeoquímicos que ocorrem nessas áreas (Kehew, 2001).

Dentre os estudos hidrogeoquímicos melhor documentados, Bjerg et al. (2003) destaca os executados nos aterros Banisveld (Holanda), Borden (Canadá), Grindsted (Dinamarca), Norman (EUA) e Vejen (Dinamarca). Também é destaque os estudos realizados por Baedecker e Back (1979a, 1979b) no Aterro Army Creek, pelo seu pioneirismo na área. A Tabela 3.3 apresenta algumas informações relacionadas com estes e com outros aterros que foram objetos de estudos hidrogeoquímicos.

Tabela 3.3 - Características de aterros e contaminantes identificados nas águas subterrâneas.

Aterro, Cidade, País, Referência	Período, Extensão da pluma e Clima [1]	Área da	Tipo de resíduo e Método de disposição	Contexto geológico-geomorfológico	Contaminantes identificados na água subterrânea
BV, BI Mar del Plata Argentina [2], [3]	1979-2001* 0,63 km ² 600 m Cfb		Resíduo doméstico em lixão, e depois em aterro sanitário.	Siltes e areias sobre quartzitos em colina. Prof. nível d'água (NA) entre 5 e 15 m.	Inorgânicos, Zn
El Akader Irbid Jordânia [4]	1981-2001* 0,60 km ² > 4 km BSh		Efluentes e resíduos sólidos domésticos e industriais em lixão	Areias sobre calcário em colinas e planícies. NA entre 300 e 450 m.	Inorgânicos, metais pesados
Atenas Atenas Grécia [5]	1971-1991 - > 1000 m Csa		Resíduo doméstico em aterro sanitário	Calcário em relevo cárstico	Inorgânicos, metais pesados
Norman Oklahoma USA [6]-[11]	1922-1985 0,18 km ² 200 m Cfa		Resíduo doméstico em lixão até 1960 posteriormente aterro em valas	Areias, siltes e cascalhos sobre folhelhos em planície aluvial. NA de 0 a 4 m	Inorgânicos, metais pesados, XOCs, matéria orgânica dissolvida
Pirana Ahmadabad Índia [12]	1988-2008* 0,34 km ² - BSh		Resíduo doméstico	Areias, argilas e cascalhos em planície aluvial. NA menor que 2 m.	Inorgânicos, metais pesados
Banisveld Boxtel Holanda [13]-[15]	1965-1977 0,06 km ² 120 m BSh		Resíduo doméstico em lixão	Argilas arenosas inconsolidadas em planície. NA a 2 m.	Macrocomponentes inorgânicos, metais pesados, XOCs
Grindsted Grindsted Dinamarca [6], [16], [17]	1930-1977 0,10 km ² 200 m Dfb		Doméstico, industrial, lodo de ETE, resíduos de demolição em aterro sanitário	Areias com camadas argilosas em planície glacial. NA entre 0 e 3 m	Inorgânicos, metais pesados, XOCs, matéria orgânica dissolvida
Vejen Vejen Dinamarca [18]-[22]	1962-1981 0,06 km ² 350 m Dfb		Doméstico, industrial e de demolição em lixão em antiga cava	Areias sobre argila em planície glacial. Água subterrânea percolando o lixo	Inorgânicos, metais pesados, XOCs, matéria orgânica dissolvida

(Continua)

(Conclusão)

Aterro, Cidade, País, Referência	Período, Extensão da pluma e Clima [1]	Área da	Tipo de resíduo e Método de disposição	Método	Contexto geomorfológico	geológico-	Contaminantes identificados na água subterrânea
Sant'Agostino Ferrara Itália [23]	1987-2006 0,80 km ² - Cfa		Resíduo doméstico em aterro em valas (1987-1991) e aterro sanitário (1991-2006)		Argila siltosa, turfa e lentes arenosas em planície deltaica. NA de 2 a 5 m		Inorgânicos, metais pesados
Mérida México [24]	1981-1999* 0,38 km ² 100 m Aw		Resíduos industriais e domésticos em lixão		Calcário em relevo cárstico. NA em 5 m		Inorgânicos, metais pesados, coliformes
Tha Muang Bangkok Tailândia [24]	~1970-1999* 0,01 km ² 500 m Aw		Resíduos domésticos em lixão		Depósitos arenosos em planície aluvial. NA raso		Inorgânicos, metais pesados, coliformes
Mai Hia Chiang Mai Tailândia [24]	~1959-1989 0,12 km ² 1000 m Aw		Resíduos domésticos em lixão		Areias com cascalhos e siltes em meia encosta. NA entre 3 e 4 m		Inorgânicos, metais pesados, coliformes
Astrolab Park Sydney Austrália [25]	1973-1991(?) 0,04 km ² 150 m Cfb		Resíduos domésticos em lixão em antiga cava de exploração de areia		Areias com lentes de silte e argila em colina. Lixo dentro do aquífero.		Inorgânicos, metais pesados
Borden Waterloo Canadá [26], [27]	1940-1976 0,05 km ² 700 m Dfb		Resíduos domésticos e de construção em aterro em vala (até 1973)		Areias sobre argilas e siltes em colina. Água subterrânea percolando o lixo.		Inorgânicos, matéria orgânica dissolvida
San Giuliano Veneza Itália [28]	1945-2001* 0,11 km ² - Cfa		Resíduos industriais e domésticos em aterro sanitário		Argilas sobre areias siltsas em planície de maré. NA entre 0 e 2 m.		Inorgânicos, matéria orgânica dissolvida
Army Creek Delaware USA [29], [30]	1960-1968 0,24 km ² 700 m Cfa		Resíduos industriais e domésticos em lixão em cava submersa de areia		Areias e cascalhos sobre argilas em colina. Lixo dentro do aquífero.		Inorgânicos, matéria orgânica dissolvida
Taubaté Taubaté, SP Brasil [31]	1979-1984* 0,06 km ² 200 m Cwa		Resíduos industriais e domésticos em aterro sanitário		Areias e argilas em colina. NA entre 1 e 2 m.		Inorgânicos, matéria orgânica dissolvida

* - aterros em operação quando da publicação do trabalho

** – climas segundo classificação de Koppen-Geiger⁴⁸: Cfb - Marítimo da costa ocidental; BSh – Seco; Csa – Mediterrâneo; Cfa - Subtropical úmido; Dfb - Continental úmido; Cfa - Subtropical úmido; Aw - Tropical úmido; Cwa - Subtropical úmido

Fontes: [1] Peel, Finlayson, e McMahon (2007); [2] Bocanegra et al. (2001); [3] Martinez et al. (2003); [4] Abu-Rukah e Al-Kofahi (2001); [5] Loizidou e Kapetanios (1993); [6] Bjerg et al. (2003); [7] Christenson e Cozzarelli (2003); [8] Cozzarelli et al. (2000); [9] Lorah, Cozzarelli e Böhlke (2009); [10] Zume, Tarhule, e Christenson (2006); [11] Cozzarelli et al. (2011); [12] Singh et al. (2008); [13] Roling (2001); [14] Van Breukelen et al. (2003); [15] Van Breukelen (2003); [16] Heron et al. (1998); [17] Bjerg et al. (1995); [18] Lyngkilde e Christensen (1992); [19] Lyngkilde e Christensen (1992); [20] Heron e Christensen (1995); [21] Brun et al. (2002); [22] Baun et al. (2003); [23] Rapticaputo e Vaccaro (2006); [24] Klinck e Stuart (1999); [25] Jorstad, Jankowski e Acworth (2004); [26] Nicholson, Cherry e Reardon (1983); [27] Macfarlane et al. (1983); [28] Critto, Carlon, Marcomini (2003); [29] Baedecker e Back (1979a); [30] Baedecker e Back (1979b); [31] Parisot et al. (1985)

A análise das informações apresentadas na Tabela 3-3 permite afirmar que:

- as águas subterrâneas contaminadas por depósitos de resíduos sólidos ocorrem tanto associadas a lixões como aterros sanitários. Esse fato já é registrado em alguns trabalhos (Bjerg et al., 2003; Christenson e Cozzarelli, 2003) e está relacionado provavelmente a problemas construtivos nos aterros sanitários;

- a maior parte das publicações relacionadas com impactos na água subterrânea por aterros sanitários está concentrada na Europa e América do Norte, onde predominam climas temperados;
- as principais substâncias de interesse identificadas nas águas subterrâneas em decorrência da presença de depósitos de resíduos são macrocomponentes inorgânicos e matéria orgânica dissolvida. Porém deve ser considerado também que os XOCs são analisados com menor frequência. Kjeldsen e Christophersen (2001) constataram a presença de XOCs na grande maioria dos monitoramentos de águas subterrâneas de 106 aterros predominantemente domésticos analisados;
- normalmente as plumas de contaminação oriundas de aterros sanitários são inferiores a 1000 m, fato também observado por Christensen et al. (2001) com base na análise de estudos detalhados executados por diversos autores em 18 aterros de resíduos predominantemente domésticos do Canadá, Dinamarca, Alemanha, Holanda e Estados Unidos;
- os contaminantes encontrados nas águas subterrâneas impactadas por aterros de resíduos sólidos predominantemente domésticos são aqueles encontrados no lixiviado. Entretanto, as concentrações dos macrocomponentes inorgânicos e matéria orgânica dissolvida são, em geral, muito superiores no lixiviado, principalmente os associados à fase ácida do aterro (CHRISTENSEN et al., 2001);
- a hidrogeologia local desempenha importante papel no tamanho das plumas de contaminação: as maiores plumas são encontradas nos aquíferos de maior condutividade hidráulica. Porém áreas de permeabilidade muito elevada, como as observadas em áreas cársticas, pode ocorrer redução das concentrações encontradas devido à diluição dos contaminantes nas altas vazões encontradas no interior do aquífero (KLINCK e STUART, 1999; e LEE et al., 2006);
- todos os aterros listados foram avaliados alguns anos após o seu início. Nenhum dos trabalhos foi efetuado com aterros em fase ácida.

3.4.1 Ambientes geoquímicos em aquíferos impactados por lixiviados

Fetter (1999) resume os ambientes geoquímicos nos aquíferos associados a um aterro de resíduos sólidos da seguinte forma: à montante do aterro, o aquífero frequentemente apresenta condições aeróbicas; sob o aterro e em suas proximidades imediatas, o aquífero passa a apresentar condições anaeróbicas devido ao total consumo do oxigênio pela oxidação da matéria orgânica; a jusante do aterro, na medida em que a pluma formada pelo aterro se distancia deste, um novo ambiente geoquímico se forma gradualmente, passando para um ambiente de transição até retornar para um ambiente aeróbico novamente.

Os ambientes sob o aterro e os de transição formados à jusante do aterro caracterizam-se por uma sequência de zonas redox que Christensen et al. (2001) esquematizaram como apresentado na Figura 3.3. Essas zonas foram sugeridas por Baedecker e Back (1979a, 1979b) e Nicholson et al. (1983) e confirmadas por Lyngkilde e Christensen (1992), Bjerg et al. (2003) entre outros. A identificação dessas zonas é fundamental para o entendimento do comportamento das substâncias dissolvidas em águas subterrâneas impactadas por lixiviado.

As principais reações redox ocorrentes na água subterrânea impactada por lixiviado, segundo Christensen et al. (2001), são as apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Principais reações redox em aquíferos impactados por lixiviado. Matéria orgânica dissolvida está representada pelo composto CH_2O . OMO = Oxidação da Matéria Orgânica.

Processos redox	Reações
Metanogênese/ Mineralização fermentativa da mat. org.	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Redução do sulfato/ OMO	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Redução do ferro/ OMO	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$
Redução do manganês/ OMO	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Denitrificação/ OMO	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
Respiração aeróbia	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Redução do CO_2	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Oxidação do amônio	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
Oxidação do metano	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Christensen et al. (2001)

A Figura 3.3 mostra seis zonas redox formadas na água subterrânea impactada por lixiviado: metanogênica, sulfato-redutora, ferro-redutora, manganês-redutora, de denitrificação e aeróbia. Essas zonas, ao longo da linha de fluxo, se tornam mais oxidantes com o distanciamento do aterro na mesma proporção em que ocorre a atenuação do carbono orgânico dissolvido (DOC).

Nas proximidades do aterro, na região da zona metanogênica, ocorre a formação de gás carbônico, metano e amônio (pela degradação de aminoácidos e proteínas) e gás sulfídrico (pela oxidação do sulfato). O ferro (III) e Mn (IV) em fase sólida são mantidos em baixas quantidades, pois uma parte significativa destas espécies são solubilizadas em ambiente redutor (CHRISTENSEN et al., 2001).

Com o distanciamento do aterro e retorno às condições oxidantes (devido à presença de O_2 dissolvido na água subterrânea das bordas da pluma de contaminação) e consequente aumento do Eh, o Fe(II) e Mn(II) formados na oxidação anaeróbica se oxidam e precipitam; outros metais pesados podem ser imobilizados junto a esses minerais. O nitrogênio amoniacal se oxida e gera nitrato, que juntamente com o cloreto permanecem no aquífero por serem estáveis nessas condições geoquímicas (CHRISTENSEN et al., 2001).

Figura 3.3 - Esquema representativo das zonas redox formadas em um aquífero originalmente aeróbio impactado por um aterro em fase metanogênica e a distribuição das espécies químicas sensíveis às alterações nas condições redox. Fonte: Christensen et al. (2001).

As principais fontes de informação passíveis de utilização para identificação das zonas redox são a composição das águas subterrâneas, do material aquífero e das populações microbiológicas nestes meios.

Entre os critérios desenvolvidos para a identificação destas zonas-redox, Christensen et al. (2001) destacam o apresentado por Lyngkilde e Christensen (1992) os quais se utilizam da composição das águas subterrâneas (Tabela 3.5). Os critérios apresentados por esses autores foram desenvolvidos com base em princípios termodinâmicos e condições locais de composição do lixiviado e águas subterrâneas do Aterro de Vejen (Dinamarca). Posteriormente Bjerg et al. (1995) aplicaram esses critérios ao Aterro de Grindsted (Dinamarca) e verificaram que os critérios eram completamente transferíveis na zona aeróbia do aquífero porém diferentes nas porções fortemente anaeróbias. Destaca-se ainda que os dois trabalhos encontram algumas amostras que não puderam ser enquadradas nos critérios estabelecidos. Nesses casos foi aplicada a classificação dada pela amostra mais próxima. Pode ser indicado, desta forma, que as aparentes incoerências podem estar relacionadas a erros analíticos ou ainda à complexidade geoquímica inerente à amostra coletada.

Tabela 3.5 - Critérios para identificação de zonas redox em águas subterrâneas impactadas por lixiviados. Valores em mg/L.

Substância	Zonas Redox					
	Aeróbia	Denitrificação	Manganês redutora	Ferro redutora	Sulfato redutora	Metanogênica
Oxigênio	>1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Nitrato			<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Nitrito	<0,1		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Amônio	<0,1					
Mn(II)	<0,2	<0,2	>0,2			
Fe(II)	<1,5	<1,5	<1,5	>1,5		
Sulfato						<40,0
Sulfeto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	>0,2	
Metano	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	>1,0

Fonte: Lyngkilde & Christensen (1992)

Comparando os resultados apresentados por Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg et al. (1995) com as concentrações sumarizadas por Cozzarelli et al., 2011 (a partir de resultados de amostragens realizadas entre 1997 e 2008 no aterro Norman) também se verifica que os critérios estabelecidos para um caso deve ser aplicado a outro com restrições.

O modelo representado na Figura 3.3 e Tabela 3.5 é bastante simplificado, uma vez que o zoneamento geoquímico pode ser bastante afetado pelas heterogeneidades hidrogeológicas e geoquímicas locais. Neste contexto, Heron et al. (1998) demonstraram que as variações de pequena escala, indicadas por levantamentos geológicos e geoquímicos de detalhe, podem vir a ser muito

importantes para o entendimento dos processos geoquímicos ocorrentes no aquífero. Em áreas contaminadas, o conhecimento destas variações apresenta especial importância uma vez que é fundamental a distinção dos impactos causados pelas plumas de contaminação das variações geoquímicas naturais do aquífero.

Ademais, investigações realizadas em algumas localidades, como no Aterro Grindsted (BJERG et al., 1995) mostram que os processos redox indicados na Figura 3 não ocorrem individualmente no tempo e espaço, sendo predominante a ocorrência de mais de um processo redox simultaneamente.

Heron e Christensen (1995), comparando resultados de aterros na Dinamarca, Canadá e Estados Unidos, também verificaram que algumas zonas-redox não são observadas em alguns aterros. Porém Christensen et al.(2001) sugerem que quanto mais detalhado é o estudo do aterro, maior é o número de zonas redox identificadas, ainda que alguns aspectos poderiam implicar na ausência da formação de uma ou mais zonas redox.

O modelo representado na Figura 3 se refere a uma condição em que o aterro se encontra em fase metanogênica e em que a população de microorganismos do aquífero já está em equilíbrio com a carga orgânica oriunda do lixiviado. Essa condição é representativa da maior parte do tempo de um aquífero impactado por lixiviado de resíduos sólidos. Entretanto, até que seja atingida essa condição, é esperado que ocorram ambientes distintos dentro do aquífero, sendo o inicial aquele formado em decorrência do impacto de um lixiviado novo. Nesse ambiente inicial é esperado, no interior do aquífero, que se façam presentes as reações de acetogênese e ausentes as reações de metanogênese, tal como as que ocorrem no interior do aterro na fase acidogênica, bem como o transporte de metais pesados. As reações de acetogênese no interior do aquífero antes da produção de metano (e a persistência dos produtos dessas reações por até 2 anos) já foram constatadas em aquíferos recém impactados por combustíveis (FREITAS et al., 2010).

Entre os aspectos que regulam a formação e extensão das zonas redox na pluma de contaminação, são destaques, além das características do próprio lixiviado, as características físicas e geoquímicas do aquífero e a cinética das reações. Entre as características físicas do aquífero, são destaques os seguintes aspectos:

- a velocidade da água subterrânea: são esperadas plumas mais extensas em aquíferos de elevados gradientes e condutividades hidráulicas. Com efeito, foram encontradas plumas com extensão de 1,5 km e mais de 4 km, respectivamente, nos aterros de Kohl Spring (EUA) (MURRAY et al. 1981) e El Akader (Jordânia) (LOIZIDOU e KAPETANIOS, 1993). Por outro lado, o pequeno tamanho da pluma do aterro de Mérida (México) (<100 m) foi relacionada ao intenso processo de diluição promovido pela muito elevada vazão do aquífero cárstico local (KLINCK e STUART, 1999).
- o tipo de aquífero: a formação das zonas redox são mais esperadas em aquíferos granulares. Em aquíferos fraturados, a atenuação por reações redox são limitadas, uma vez que as zonas dependentes de condições aeróbias podem não ocorrer devido ao pouco contato das águas destes aquíferos com a atmosfera (CHRISTENSEN, 2001). Essa é a tese defendida por Murray et al. (1981) para explicar a longa pluma formada a jusante do aterro de Kohl Spring.
- a geometria, anisotropias e heterogeneidades do aquífero: a geometria do aquífero é um aspecto importante na forma da pluma de contaminação, na medida que condicionam os fluxos subterrâneos e a maior ou menor dispersão lateral da pluma. A irregularidade do topo rochoso é destacada por Barbosa e Otero (1999) como importante fator que pode promover alterações no sentido do fluxo subterrâneo.

Entre as principais características geoquímicas do aquífero associadas à extensão e a forma de ocorrência da zona redox são destaques as seguintes:

- Capacidade de Troca Catiônica (CTC): uma vez que indica a capacidade do solo de reter determinados íons, como metais pesados e macrocomponentes catiônicos (DEUTSH, 1997). Usualmente a CTC está relacionada à quantidade de argila, matéria orgânica natural e de óxidos e hidróxidos (APPELO e POSTMA, 2005).
- Capacidade de oxidação do aquífero (COX): uma vez que regula o processo de degradação da matéria orgânica. Ou seja, são esperadas menores plumas em aquíferos de alta COX. Em alguns casos, aquíferos com elevada COX podem comprometer a formação de zonas metanogênicas e sulfato-redutoras (BARBOSA e OTERO, 1999). A COX

pode ser calculada, considerando água e sólidos, com base na seguinte equação (BARCELONA e HOLM, 1991):

$$\text{COX} = 4[\text{O}_2] + 5[\text{NO}_3^-] + [\text{Fe(III)}_d] + 2[\text{Mn(IV)}_d] + 8[\text{SO}_4^{2-}] + 4[\text{CH}_2\text{O}] \quad [1]$$

Dentre estas substâncias, são destaques os óxidos e hidróxidos de ferro móveis na fase sólida e o sulfato e o nitrato dissolvido na água subterrânea, que podem agir como receptores de elétrons transferidos durante a degradação microbiana de matéria orgânica (CHRISTENSON e COZZARELLI, 2003; HERON et al., 1998).

- Concentração de carbono orgânico na fase sólida: uma vez que promove a sorção de substâncias orgânicas não polares, como alguns XOCs (SCHWARZENBACH e WESTALL, 1981).

Alguns destes parâmetros geoquímicos foram utilizados por Heron et al. (1998) para caracterizar o substrato geológico do Aterro de Grindsted e correlacioná-lo com as zonas redox encontradas nas águas subterrâneas locais.

3.4.2 Componentes biogeoquímicos de aquíferos impactados por lixiviados

Christensen et al. (2001) subdividem os componentes biogeoquímicos das águas subterrâneas impactadas por lixiviados em microbiológicos, matéria orgânica dissolvida, macrocomponentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos. Esses componentes, que devem fazer parte dos planos de monitoramento de água subterrânea destes empreendimentos, sofrem alterações ao longo da linha de fluxo e das zonas redox por processos físicos (diluição e dispersão hidrodinâmica), físico-químicos (sorção e volatilização), químicos (complexação, precipitação, dissolução e troca iônica) e bioquímicos (degradação).

A diluição devido à recarga do aquífero e à dispersão hidrodinâmica são processos comuns a todos os componentes, ocorrendo com a mistura do lixiviado com a água subterrânea. Para algumas substâncias não reativas, como o cloreto, estes processos são os únicos que promovem a atenuação da contaminação. A diluição varia de acordo com as características construtivas do aterro, do lixiviado

(viscosidade e densidade) e do aquífero (dispersividade) (CHRISTENSEN et al., 2001). Os demais processos ocorrentes são descritos a seguir para cada componente biogeoquímico principal.

3.4.2.1 Componentes microbiológicos

As populações microbianas de aquíferos impactados por lixiviados são muito distintas (em quantidade, composição e atividade) daquelas encontradas em aquíferos não poluídos (LUDVIGSEN et al., 1999, ROLING et al., 2001). Essa diferença ocorre devido à presença de espécies químicas reduzidas e às altas concentrações de matéria orgânica no lixiviado (BJERG et al., 2003). Essas condições não são encontradas nos aquíferos rasos mais comuns, que são normalmente aeróbios e oligotróficos.

Nos aquíferos impactados por lixiviados, as populações microbianas são dominadas por bactérias, como demonstrado por LUDVIGSEN et al. (1999) por meio de análises de PLFA (determinação de ácidos graxos). A densidade destes organismos estão em uma faixa de $4E+4$ a $1E+9$ células/g (peso seco) e o número de unidades formadoras de colônias (UFC) entre 10 e $1E+7$ UFC/g nestes aquíferos impactados (CHRISTENSEN et al., 2001). A grande variação destes números relaciona-se aos tipos de aquíferos analisados e aos métodos analíticos utilizados. Segundo Jager et al. (1989) não existem grandes diferenças entre aterros domésticos e hospitalares no que se refere a concentrações de bactérias na água subterrânea.

A composição da população microbiana também varia ao longo dos diversos ambientes redox formados a partir do aterro e é fundamental para a formação da sequência desses ambientes. Entre os trabalhos que relacionaram esses ambientes e as populações encontradas são destaques os desenvolvidos nos aterros de Grindsted (LUDVIGSEN et al., 1999), Banisveld (ROLING et al., 2001; VAN BREUKELEN, 2003) e Norman (WEISS e COZZARELLI, 2008). ROLIM et al. (2001), por meio de análises de DNA, reportam a ocorrência de bactérias denitrificadoras (*Azoarcus* e *Actinobacteria*) e ferro oxidantes (*G. ferruginea*) à montante do aterro de

Banisveld. Sob o aterro foram encontrados microorganismos fermentativos (como membros *Clostridiaceae*) e da família *Geobacteraceae*. Imediatamente a jusante do aterro, onde predominavam condições ferro-redutoras, as bactérias da família *Geobacteraceae* foram relatadas como cerca de 22% do total. Bactérias com potencial de desnitrificação (*Azoarcus*) e de sulfato redução foram identificadas à jusante do aterro. O estudo da microbiologia de aquíferos é complexo devido à dificuldade de obtenção de dados das bactérias existentes pelos métodos de análise disponíveis. Métodos envolvendo culturas de microorganismos detectam menos de 1% do total da comunidade microbiológica existente. Atualmente, abordagens de biologia molecular, incluindo sequenciamento de DNA e tecnologia *microarray* (biochip de DNA), constituem novas ferramentas que estão sendo utilizadas com sucesso na geração de informação sobre composição, quantidade e atividade da população microbiológica (WEISS e COZZARELLI, 2008). Ainda assim, estes autores recomendam que os estudos de identificação de ambientes redox e degradação de contaminantes sejam realizados por uma abordagem multidisciplinar envolvendo técnicas geoquímicas e microbiológicas.

3.4.2.2 *Matéria orgânica dissolvida*

A matéria orgânica dissolvida na água subterrânea é normalmente expressa por parâmetros como carbono orgânico total e dissolvido (TOC e DOC) e as demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO). O DOC é composto por vários produtos da degradação da matéria orgânica, desde pequenos ácidos voláteis até ácidos fúlvicos e húmicos, além do metano. Sua composição varia conforme a fase do aterro, ocorrendo aumento proporcional da concentração de compostos de maior massa molar (> 1000 g/mol) sobre os de menor massa molar quando atingida a fase metanogênica (CHRISTENSEN et al., 2001), dado que os compostos de menor massa molar são mais suscetíveis a volatilização para formação do metano.

As concentrações de DOC no lixiviado são centenas de vezes maiores do que em águas subterrâneas não contaminadas (BAEDECKER e APGAR, 1984). Assim, quando o lixiviado entra em contato com a água subterrânea é esperado que

o oxigênio dissolvido seja rapidamente consumido (ROSE e LONG, 1988). Com efeito, é a elevada carga de matéria orgânica a responsável pela criação do ambiente fortemente redutor na água subterrânea, de grande capacidade de doação de elétrons, que por sua vez gera os diversos ambientes redox formados a partir do aterro.

Os principais processos que regulam a atenuação das concentrações do carbono orgânico dissolvido são diluição por recarga, dispersão e degradação (CHRISTENSEN, 2001). Kjeldsen e Christensen (1984), por meio de experimento de coluna, verificaram que o DOC é transportado quase à mesma velocidade da água subterrânea, indicando que o processo de sorção deste parâmetro é praticamente desprezível. Christensen et al. (2001), entretanto, destaca a ausência de trabalhos baseados em observações de campo que confirmassem esses dados de laboratório.

A atenuação por volatilização do DOC ocorre apenas pela formação de metano, uma vez que este parâmetro é altamente volátil. Desta forma, a liberação do metano a partir da água subterrânea alterada por lixiviado pode ser tão significativa que pode ser utilizada para fins de delimitação de plumas (CHRISTENSEN et al., 2001).

3.4.2.3 *Macrocomponentes iônicos*

Os macrocomponentes iônicos, ou íons maiores, envolvem as espécies químicas encontradas em elevadas concentrações na água subterrânea, tais como cloreto, bicarbonato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, sódio, amônio, ferro e manganês.

A maior parte destas espécies químicas não possuem elevada toxicidade, ainda que existam limites de potabilidade para algumas delas. Alguns desses componentes são importantes, entretanto, por controlar ambientes redox e atenuar metais pesados. Entre os íons mais problemáticos, o amônio é importante por ser um nutriente tóxico para espécies aquáticas (ERSKINE, 2000; CHRISTENSEN, 2001). As concentrações desse íon no lixiviado costumam ser superiores a 100 mg/L por décadas (POHLAND e HARPER, 1985, EHRIG, 1988; KJELDEN et al., 2002) e

o valor de referência máximo aceitável para lançamento de efluentes para nitrogênio amoniacal, é de 20 mg/L (BRASIL, 2011b).

Os principais processos de atenuação dos íons maiores são, além da diluição e dispersão, processos redox, troca iônica e precipitação. Além destes, podem ocorrer processos de complexação com matéria orgânica, que promovem o aumento da mobilidade destes parâmetros, e dissolução de sólidos do material do aquífero, que promovem aumento de concentrações (CHRISTENSEN et al., 2001). A Tabela 3.6 resume os prováveis processos geoquímicos de maior importância que controlam o comportamento dos íons maiores nas águas subterrâneas impactadas por lixiviados.

Tabela 3.6 - Principais processos geoquímicos que controlam o comportamento dos macrocomponentes iônicos em águas subterrâneas impactadas por lixiviados (Christensen et al., 2001).

	Ânions			Cátions						
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺
Processos										
Diluição/dispersão	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Complexação	-	+	(+)	+	+	-	-	-	(+)	(+)
Processos redox	-	-	+	-	-	-	-	(+)	+	+
Troca iônica	-	-	(+)	+	+	+	+	+	+	+
Precipitação/ dissolução	-	+	-	+	+	-	-	-	+	+

+: importante;

(+) usualmente de menor importância;

-: não importante

O cloreto é um ânion de destaque, uma vez que praticamente não sofre reações químicas, com exceção de uma pequena complexação. Este parâmetro é considerado conservativo, sofrendo apenas os processos físicos de diluição e dispersão.

O bicarbonato/carbonato (e portanto a alcalinidade) apresentam, juntamente com a pressão de CO₂, elevadas concentrações em lixiviados de aterros na fase metanogênica, devido aos processos de dissolução e decomposição no aterro (CHRISTENSEN e KJELDSEN, 1989). Assim, estes íons são fundamentais na formação de complexos e precipitados com Ca, Mg, Fe e Mn e alguns metais pesados. A determinação da alcalinidade é fundamental para a realização de interpretações hidroquímicas. Entretanto, a sua determinação em águas impactadas por lixiviados pode ser afetada pela presença de substâncias orgânicas (acetatos, propionatos e buriatos) que aceitam prótons durante a titulação (CHRISTENSEN et

al., 2001), o que pode dificultar a determinação das concentrações de bicarbonato e carbonato.

O sulfato ocorre geralmente em baixas concentrações em aquíferos impactados por lixiviados, uma vez que é esperado que o enxofre ocorra principalmente na forma reduzida como sulfeto, tanto como gás sulfídrico como minerais metálicos (p.ex. o ferro na pirita - HERON e CHRISTENSEN, 1995). Baixas concentrações de sulfato foram encontradas em alguns aterros como Army Creek (BAEDECKER e BACK, 1979a) e Norman (CHRISTENSON e COZZARELLI, 2003) na área impactada por carbono orgânico dissolvido. Entretanto, em aterros como Borden (NICHOLSON et al. 1983) e Grindsted (KJELDSEN, 1998), importantes concentrações de sulfato foram encontradas e relacionadas com a presença de resíduos de construção civil (gesso) no aterro e com a possível lenta cinética de reação do sulfato, condicionada pela ocorrência de óxidos de ferro que limitavam a extensão de ambientes mais reduzidos na pluma. Por outro lado, o enxofre também pode ser encontrado na matriz do aquífero como enxofre nativo, tal como observado em Borden (NICHOLSON et al., 1983).

Os principais processos geoquímicos que controlam o comportamento dos cátions dissolvidos nas águas subterrâneas impactadas por lixiviados são diluição, troca catiônica e precipitação/ dissolução (Tabela 3.6). Processos redox também controlam o amônio, ferro e manganês.

Christensen et al. (2001) relacionam os seguintes comportamentos para os cátions maiores: (a) Potássio: possui alta afinidade por troca catiônica, além de também poder ser irreversivelmente adsorvido em argilominerais; (b) Sódio: possui menor afinidade por locais de troca, sendo menos intensamente atenuado por troca catiônica e permanecendo predominantemente em solução; (c) Cálcio: possui alta afinidade por locais de troca, porém devido à sua normalmente elevada concentração, muitas vezes é encontrado movendo-se junto com a frente da pluma. O cálcio forma complexos com carbonatos e DOC e participa de reações de dissolução e precipitação de calcita, mineral neoformado comum em ambientes dominados pela metanogênese; (d) Magnésio: possui alta afinidade por locais de troca, e tem geoquímica semelhante ao do cálcio, participando de reações de precipitação e dissolução; (e) Amônio: tem forte afinidade por sítios de adsorção, sendo sua mobilidade fortemente influenciada por reações de troca catiônica. É

também rapidamente atenuado por reações de nitrificação em ambientes oxidantes (ERSKINE, 2000 e CHRISTENSEN et al. 2001); (f) Ferro e Manganês: são controlados por uma série de processos, incluindo redox, troca catiônica, precipitação de sulfetos e carbonatos e, possivelmente, complexação com carbono orgânico dissolvido, ocorrendo em maiores concentrações quando o aterro encontra-se na fase ácida.

3.4.2.4 *Metais pesados*

Os metais pesados, como As, Cd, Ni, Zn, Cu, Hg e Pb, não constituem um problema frequente em aterros de resíduos sólidos domésticos, parte porque os resíduos geralmente contém baixas concentrações desses metais e parte porque estes metais são sujeitos a forte atenuação por sorção e precipitação na fase metanogênica do aterro (ERSKINE, 2000; CHRISTENSEN et al., 2001). Conforme destaca Souto (2009), as concentrações de metais pesados são significativamente inferiores em aterros domésticos quando comparados com aterros industriais. Na fase ácida do aterro, mesmo os domésticos, são esperadas maiores concentrações de íons metálicos devido à maior mobilidade desses parâmetros em pH mais baixo.

A maior preocupação com a mobilidade de metais pesados na fase metanogênica está relacionada à formação de complexos porque, uma vez complexados, os metais pesados normalmente adquirem maior mobilidade. Diversos autores (JENSEN e CHRISTENSEN, 1999; BAUN et al. 2004; LI et al. 2009) ressaltam que a maior parte dos metais pesados estão na fração coloidal (tamanho entre 0,001 e 0,45 μm) e em complexos orgânicos e inorgânicos dissolvidos. Segundo Baun et al. (2004), os íons livres perfazem geralmente menos de 30% do total das concentrações dos metais no lixiviado (na maior parte das vezes, menos de 10%). Assim, para a compreensão do comportamento de metais pesados é importante o conhecimento de sua especiação nas fases sólidas (particulado e coloidal) e na água (como complexos orgânicos, inorgânicos e íons livres). Para a fração dissolvida, o entendimento da formação de complexos tem sido bastante

favorecidos pelo uso de modelos matemáticos como o PhreeqC (PARKHURST e APPELO, 1999) e o Minteq (ALLISON et al., 1991).

A atenuação por sorção dos metais ocorre principalmente em minerais argilosos, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. A adsorção do metal dissolvido é regulada pelo pH do meio, sendo que a taxa de adsorção para os cátions metálicos aumenta com a elevação do pH (CHRISTENSEN et al., 2001). O padrão inverso ocorre com os ânions metálicos, como o cromo hexavalente e o arsênio trivalente e pentavalente. A atenuação dos metais pesados por precipitação ocorre principalmente em sulfetos e carbonatos, ainda que fosfatos e hidróxidos possam contribuir para a redução da solubilidade. Nesse sentido, a maior parte dos metais pesados não passa pela zona sulfato-redutora, porque eles estarão em baixas concentrações e quaisquer concentrações de sulfeto seriam suficientes para a precipitação dos metais pesados (CHRISTENSEN et al., 2001). De qualquer forma, estudos de campo realizados em diversos aterros indicam que os metais pesados em águas subterrâneas impactadas por lixiviados tendem a se concentrar na porção mais próxima ao aterro em si, formando plumas de contaminação de tamanho limitado (CHRISTENSEN et al., 2001).

3.4.2.5 *Compostos orgânicos xenobióticos*

Compostos orgânicos xenobióticos (XOCs), que fazem parte da relação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e semi-voláteis (SVOCs), tem ocorrência esperada em aterros de resíduos industriais. Entretanto, a presença de XOCs em aquíferos também tem sido relacionada com diversos aterros de resíduos domésticos. Kjeldsen e Christophersen (2001), por exemplo, detectaram a presença de XOCs em 106 aterros domésticos na Dinamarca com mais de 15 anos.

São inúmeros os compostos orgânicos identificados em águas subterrâneas contaminadas por lixiviados. Christensen et al. (2001) e Öman e Junestedt (2008) relacionaram mais de 80 compostos que podem ser divididos nos grupos de hidrocarbonetos aromáticos voláteis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, metanos, etanos e etenos clorados, fenóis, pesticidas e bifenilas policloradas

(PCBs). Também são XOCs alguns produtos farmacêuticos e estrogênios potencialmente tóxicos encontrados em lixiviados (NASCIMENTO-FILHO et al., 2001; BARNES et al., 2004; ZHANG et al., 2009; KAMATA et al., 2011).

A presença de XOCs em águas subterrâneas impactadas por aterros é motivo de especial preocupação dada a elevada toxicidade destes compostos, ainda que eles representem uma pequena porcentagem do carbono orgânico dissolvido na água impactada por lixiviados, em concentrações da ordem de partes por bilhão.

A atenuação das concentrações de XOCs em plumas ocorre por diluição e principalmente por sorção e degradação. Para alguns compostos, a volatilização também pode ocorrer. Segundo Christensen et al. (2001) existem poucos estudos envolvendo plumas de XOCs derivadas de aterros domésticos. Evidências sugerem que o lixiviado, mesmo com altas concentrações de carbono orgânico dissolvido, não afeta significativamente a sorção de XOCs, de tal forma que a utilização de métodos tradicionais para a estimativa da retardação, utilizando apenas concentração da matéria orgânica do aquífero, permanecem válidas.

Em relação à degradação, os XOCs apresentam diferentes comportamentos conforme os diversos ambientes redox formados nas plumas derivadas de aterros de resíduos. Por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos degradam rapidamente em ambientes aeróbios e compostos alifáticos clorados tem melhor degradação em ambientes redutores (FETTER, 1999). O entendimento da resposta desses compostos nas diversas zonas redox formadas a partir do aterro é fundamental para a previsão dos seus comportamentos. Nesse sentido, Christensen et al. (2001) destacam que as zonas redox com maior quantidade de receptores de elétrons, como sulfato, ferro e nitrato, são as mais favoráveis para a oxidação destes compostos orgânicos. Outros autores, como Lønborg et al. (2006), calcularam taxas de decaimento de alguns XOCs (como benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno e naftaleno) nas diversas zonas, encontrando as maiores nas zonas ferro-redutoras (exceto para benzeno).

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O lixiviado de resíduos sólidos tem suas propriedades controladas por diversos fatores, tais como o clima, o relevo, os tipos de resíduos depositados, a forma de operação dos aterros e o tempo de maturação do aterro. Este último fator se destaca pela sua importância, uma vez que um mesmo aterro produz lixiviados de diferentes qualidades e quantidades ao longo do tempo. O ambiente dentro do aterro passa de uma situação inicialmente aeróbia para um ambiente redutor (fases ácida e metanogênica) e, depois de um longo período após a conclusão do aterro, as condições ambientais retornam àquelas próximas das iniciais (fase de maturação). Todas essas condições ambientais são reguladas pela presença de grupos sucessivos de microorganismos.

As fases que, ao longo tempo, provocam variações na composição do lixiviado no interior do aterro de resíduos sólidos também ocorrem nos aquíferos impactados por esse lixiviado. Desta maneira se espera, por exemplo, reações de acetogênese na água subterrânea impactada por lixiviados em fase ácida. Salienta-se, entretanto, que são praticamente ausentes na literatura trabalhos que abordem o impacto do lixiviado em fase ácida na água subterrânea. Por outro lado, existe significativo entendimento do impacto do lixiviado em fase metanogênica na água subterrânea. Nesta fase (que é a fase mais longa do aterro) o lixiviado cria uma sequência de zonas redox na água subterrânea que variam de metanogênica, na proximidade do aterro, a aeróbia nas bordas da pluma. Essas zonas condicionam o comportamento das diversas substâncias dissolvidas na pluma de contaminação formada pelo lixiviado. Algumas destas substâncias são potencialmente causadoras de riscos à saúde humana e a receptores ecológicos locais

Normalmente as plumas em águas subterrâneas impactadas por lixiviados apresentam comprimentos inferiores a 1000 m e impactam principalmente a porção rasa do aquífero. As extensões das plumas e dos tipos e formas das zonas-redox ocorrentes variam conforme os tipos de substâncias ocorrentes no lixiviado e as particularidades geológicas e geoquímicas locais. Em virtude da complexidade dos processos ocorrentes e as diversas fontes de substâncias presentes no interior do aterro, os lixiviados podem apresentar uma larga gama de substâncias, os quais

podem ser agrupados em matéria orgânica dissolvida, íons maiores, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos.

A matéria orgânica dissolvida sofre processos de sorção pouco significativos e a atenuação de suas concentrações está relacionada principalmente com a sua degradação, cuja meia vida em países de clima temperado situa-se em torno de 1 a 3 anos. Em regiões tropicais espera-se que esse tempo seja menor.

Os íons maiores (com exceção do conservativo cloreto) sofrem diversos processos geoquímicos, com destaque para troca iônica, redução/oxidação, complexação, precipitação e dissolução. Alguns trabalhos têm sugerido que o amônio e o potássio são passíveis de maior retardação por adsorção, enquanto que o sódio é encontrado em posições mais distantes do aterro.

O grupo dos metais pesados não é considerado um problema ambiental prioritário em aquíferos contaminados por lixiviados de aterros de resíduos em fase metanogênica, uma vez que eles são fortemente atenuados por adsorção e precipitação. O entendimento de seu comportamento geoquímico é fundamental, entretanto, no sentido de se prever a sua possível mobilização devido a mudanças das condições geoquímicas ambientais do aquífero no tempo.

Embora altas concentrações de carbono orgânico dissolvido atinjam a água subterrânea em aterros de resíduos, os maiores riscos causados por aterros estão associados aos compostos orgânicos xenobióticos. O comportamento destes compostos é complexo, sendo que existem compostos que são degradáveis em ambientes redutores e outros apenas em ambientes oxidantes. Para muitos compostos orgânicos, não existem informações disponíveis sobre a degradabilidade em ambientes fortemente redutores como os formados por lixiviados de aterros de resíduos sólidos domésticos. Trabalhos relacionados à recuperação de águas subterrâneas impactadas por lixiviados tem se concentrado principalmente em controle da fonte e atenuação natural monitorada. Entretanto, ainda que a atenuação natural monitorada seja um processo consensual na literatura, devido à grande complexidade geoquímica envolvida em águas subterrâneas impactadas por lixiviados, ainda permanecem algumas questões sobre o comportamento de algumas substâncias. Assim é recomendável o uso de diversas abordagens de intervenção, sendo que estas sempre devem estar pautadas no reconhecimento dos possíveis receptores das plumas de contaminação formadas.

4 GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE UM ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS EM ARARAS, SP

4.1 RESUMO

A geoquímica e a hidrogeologia associada a um aterro de resíduos sólidos (antigo lixão) predominantemente doméstico localizado em Araras foi investigada visando a elaboração de um modelo hidrogeológico e geoquímico que propicie a identificação de zonas redox associados ao aterro e explique os principais processos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e solos locais. O entendimento destes aspectos é fundamental para que sejam estabelecidas medidas adequadas de intervenção ambiental na área. Os trabalhos foram realizados por meio de mapeamento geológico de superfície, levantamento geofísico por caminhamento elétrico em seis linhas com comprimento entre 400 e 600 m cada, execução de 34 sondagens de reconhecimento do subsolo, instalação de 16 poços de monitoramento e coleta de amostras de solo, lixiviado e águas subterrâneas. Os resultados das análises efetuadas indicaram que o aterro de resíduos sólidos de Araras, que está em fase metanogênica, promove a alteração da qualidade das águas subterrâneas locais. Os principais contaminantes identificados no lixiviado foram Ba, B, Co, Cd, Fe(II), Mn(II), Na, Cl, DBO e CH₄. Com base em critérios desenvolvidos especificamente para este aterro foram identificadas as seguintes zonas redox: (a) aeróbia, a montante do aterro e no setor não impactado do aluvião; (b) metanogênica, sob o aterro; (c) ferro e/ou manganês-redutora entre a zona metanogênica e o rio das Araras. Contornando a zona ferro e/ou manganês redutora foi inferida a existência de uma zona de desnitrificação. Além das reações redox características destas zonas, outros processos contribuem para a atenuação das concentrações dos contaminantes oriundos do lixivado. Para o lixiviado que escoar sobre a planície de inundação ocorrem: (a) diluição em águas superficiais que

sazonalmente atingem a planície do rio das Araras; (b) evapotranspiração dos lixiviados que atingem as águas superficiais; (c) a oxidação por contato com a atmosfera; (d) a degradação pela ação de microorganismos em superfície. Em subsuperfície ocorrem os seguintes processos: (a) diluição por águas subterrâneas provenientes de montante; (b) dispersão; (c) troca iônica do Fe(II) e Al(III) por K e Na; (d) formação de complexos orgânicos e inorgânicos; (e) dissolução e (f) precipitação. O modelo hidrogeológico e geoquímico obtido deve servir de base para estudos e atividades futuras a serem desenvolvidos na área.

4.2 INTRODUÇÃO

Aterros de resíduos sólidos constituem uma importante fonte contaminação de águas subterrâneas. Ainda que existam diversos casos de contaminações decorrentes de má operação de aterros sanitários, esse impacto tende a apresentar maior magnitude em associação a vazadouros a céu aberto (lixões), uma vez que esses dispositivos são instalados geralmente sem qualquer conhecimento hidrogeológico local e sem quaisquer medidas que impeçam a chegada do lixiviado às águas subterrâneas.

Segundo Christensen et al. (2001) as principais substâncias encontradas em associação com resíduos sólidos são: (a) matéria orgânica dissolvida: expressa como demanda de oxigênio (DBO ou DQO) ou carbono orgânico total, incluindo CH₄, ácidos orgânicos voláteis (particularmente nas fases ácidas dos aterros) e compostos mais refratários (como ácidos húmicos e fúlvicos); (b) macro componentes inorgânicos: Ca, Mg, Na, K, NH₄, Fe²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄, e HCO₃; (c) metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn (e, em menores concentrações, outras espécies como B, As, Se, Ba, Li, Hg e Co); e (d) XOCs (compostos orgânicos xenobióticos) envolvendo compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs). As plumas de contaminação contendo algumas dessas substâncias em decorrência do impacto do lixiviado nas águas subterrâneas podem durar de décadas a séculos (Cozzarelli et al., 2011).

Segundo Kehew (2001), embora existam muitos monitoramentos da qualidade da água subterrânea associada a aterros de resíduos, são escassos os

estudos hidrog geoquímicos de detalhe nessas áreas. Entre aqueles melhor documentados, são destaques os executados nos seguintes aterros: (a) Army Creek (EUA) - Baedecker & Back (1979a, 1979b); (b) Norman (EUA) - Lorah, Cozzarelli & Bohlke (2009); Zume, Tarhule & Christenson (2006); Bjerg et al. (2003); Cozzarelli et al. (2000); Cozzarelli et al. (2011); (c) Borden (Canadá) - Nicholson, Cherry & Reardon (1983); MacFarlane et al. (1983); (d) Banisveld (Holanda) - Roling et al. (2001); van Breukelen et al. (2003); van Breukelen (2003); (e) Grindsted (Dinamarca) - Bjerg et al. (2003), Heron et al. (1998); Bjerg et al. (1995); (f) Vejen (Dinamarca) - Baun et al. (2003); Lyngkilde & Christensen (1992a, 1992b); Heron & Christensen (1995); (g) Sjoelund (Dinamarca) – Bjerg et al. (2009); Tuxen et al. (2003, 2006).

Esses estudos mostram que, dependendo da interação entre o lixiviado rico em carbono orgânico, da cinética dos processos redox e da disponibilidade de receptores de elétrons do aquífero, uma sequência de zonas redox é desenvolvida na água subterrânea a jusante de um aterro de resíduos. As relacionadas por diversos autores são a partir do aterro: metanogênica, sulfato-redutora, ferro-redutora, manganês-redutora, nitrato-redutora e aeróbia.

Esta sequência hipotética assume que as seguintes espécies oxidadas estejam presentes no aquífero em quantidades significativas: oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato na água subterrânea e de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês na fase sólida. Se alguns desses receptores de elétrons estão faltantes, a correspondente zona redox obviamente será ausente (Lyngkilde & Christensen, 1992a).

Além dos processos redox, ocorrem, segundo Christensen (2001), outros processos hidrogeológicos e geoquímicos que controlam o comportamento das substâncias em uma pluma de contaminação derivada de lixiviado: diluição/dispersão, complexação, troca iônica, precipitação e dissolução. O entendimento do comportamento dessas substâncias é fundamental para que sejam indicadas soluções adequadas de intervenção ambiental em áreas contaminadas por aterros de resíduos sólidos.

Neste contexto, o presente trabalho, desenvolvido para um antigo lixão situado no município de Araras, SP, tem como objetivo a execução de um estudo hidrogeológico e geoquímico que: (a) permita a identificação de zonas redox associados ao aterro e (b) procure explicar, por meio de um modelo conceitual, os

principais processos geoquímicos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e solos locais.

4.3 ÁREA DE ESTUDO

O aterro de resíduos sólidos de Araras foi utilizado entre 1992 e 2008 para disposição de resíduos sólidos urbanos e de construção civil provenientes do município de Araras, SP. A escolha do local para o aterro não foi fundamentada em quaisquer estudos que abordassem a vulnerabilidade do meio físico local e a disposição dos resíduos não considerou procedimentos básicos para evitar contaminação local, tais como impermeabilização da base do aterro, conformação de células de lixo e drenagem superficial e subsuperficial. A área do aterro é de cerca de 10 ha e, segundo Regea (2011), o volume acumulado de resíduos é de cerca de 590.000 m³, chegando a apresentar 14 m de espessura máxima de lixo.

Até 2009, quando a Prefeitura de Araras executou algumas obras para o encerramento do aterro, eram visíveis fluxos de lixiviado em superfície; após a instalação um sistema provisório de drenagem subsuperficial de lixiviado a ocorrência de fluxo de lixiviado em superfície manteve-se em apenas um ponto (Figuras 4.1 e 4.2).

O aterro está situado a leste da área urbana de Araras e ocupa a base de uma colina (definida com base nos critérios apresentados em Ponçano et al., 1981) e parte da planície aluvial do rio das Araras. Esse curso d'água, localizado na Bacia Hidrográfica do rio Mogi Guaçu, é pertencente à Classe 3 segundo o Decreto Estadual 10.755 (São Paulo, 1977; CBH-Mogi, 1999). Junto à planície do rio das Araras, a jusante do aterro, ocorre vegetação arbórea expressiva, sendo predominantes eucaliptos e mata nativa. Considerando a topografia local é possível afirmar que o rio das Araras é o principal receptor de eventuais contaminações oriundas do aterro.

Figura 4.1- Aterro de Araras em operação em agosto de 2004. Notar: (a) indícios de lixiviado escoando no talude do aterro; (b) vegetação presente a jusante do aterro; (c) canal natural associado a rompimento de dique marginal no rio das Araras.

Figura 4.2 - Aterro de Araras em processo de encerramento em novembro de 2010. Notar: ausência de fluxo de lixiviado notável em superfície; (a) corredeiras formadas no rio das Araras; (b) viveiro de mudas de espécies nativas; (c) caixa de retenção de lixiviado.

Na região do aterro avaliado, segundo Perrota et al. (2005), afloram sedimentos do Grupo Itararé e da Formação Tatuí (datadas do Permo-Carbonífero) e rochas básicas intrusivas correlatas à Formação Serra Geral, datadas do Juro-Cretáceo. Observações de campo indicam ainda a ocorrência de sedimentos aluvionares quaternários e, junto ao leito do rio das Araras, diques básicos (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Contexto geológico do Aterro de Araras.

As águas do Aquífero Tubarão, no Grupo Itararé, são predominantemente bicarbonatadas sódicas e cálcico-sódicas e apresentam baixa mineralização (Campos, 1993, 2004; Vidal, 2002). Para o Aquífero Diabásio, ainda que sejam escassos os dados disponíveis, são esperadas águas bicarbonatadas cálcicas e sódicas (Campos, 1993, 2004).

O município de Araras é caracterizado pelo tipo climático Cwa, de acordo com a classificação de Köppen, com inverno seco e verão chuvoso quente (Cepagri, 2012). As chuvas estão concentradas entre outubro e março, com precipitações médias entre 120 mm e 260 mm mensais (Rolim e Sentelhas, 1999).

4.4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.4.1 Estudos preliminares e reconhecimento de superfície

O trabalho foi iniciado pela análise de documentos existentes sobre o tema e área estudados e pela realização de entrevistas com conhecedores do histórico do aterro. Entre os documentos analisados nesta fase foram destaques, além das publicações científicas disponíveis, fotografias aéreas (datadas de 2004 e 2008, disponibilizadas por Google Earth, 2012), carta topográfica (IGC, 1981) e relatórios técnicos sobre o aterro, com destaque para o relatório elaborado por Regea Geologia e Estudos Ambientais Ltda. - Regea (2008, 2011).

Com base na análise de informações disponíveis foram realizados reconhecimentos de superfície com o objetivo de identificar indícios de áreas fontes de contaminação, subsidiar a concepção dos modelos conceituais (geológico, hidrogeológico e geoquímico) e orientar o posicionamento dos pontos de amostragem. Durante a sua realização foram utilizadas fotografias aéreas recentes e antigas, cartas topográficas, e mapeamentos geológicos regionais (Landim et al., 1982 e Perrota et al., 2005). Esse trabalho foi realizado em campanhas desenvolvidas em dezembro de 2010 e outubro de 2011, sendo a segunda campanha realizada com objetivo de se testar algumas hipóteses aventadas sobre o modelos conceituais desenvolvidos a fim de aprimorá-los, conforme preconiza Carneiro, Cunha e Campanha (1993).

4.4.2 Levantamento geofísico

O levantamento geofísico por eletrorresistividade foi aplicado na área em dezembro de 2011. Essa técnica tem sido aplicada com muito sucesso em aterros de resíduos sólidos para a identificação de regiões impactadas por lixiviados (Benson et al., 1982; Elis, 1999; Lago, Elis e Giacheti, 2006; Gallas, Taioli e Malagutti Filho, 2011). Conforme relatam esses autores a técnica de eletrorresistividade é particularmente indicada para identificação de águas subterrâneas impactadas por lixiviados devido à correlação direta entre a presença de sólidos dissolvidos (normalmente encontrados em altas concentrações no lixiviado) e condutividade elétrica.

Para o caso específico da área de estudo o levantamento de dados de eletrorresistividade foi realizado por caminhamento elétrico. Esse tipo de levantamento, conforme apresentado na NBR 15935 (ABNT, 2011) é usado para localizar e mapear áreas com variação lateral da resistividade. O arranjo utilizado foi o dipolo-dipolo com cinco níveis de investigação (3,5 m; 11,3 m; 19,1 m; 27,8 m e 37,3 m). Nesse arranjo, os eletrodos A e B de envio de corrente e os eletrodos M e N de potencial ou de recepção foram alinhados sequencialmente sobre uma mesma seção (Figura 4.4). O arranjo foi definido pelos espaçamentos $AB=MN$ onde a distância entre os eletrodos M e N foi de 20 m. Ao todo foram executadas seis linhas de caminhamento elétrico com extensões entre 400 e 600m cada. A aquisição dos dados foi feita utilizando um resistivímetro ABEM SAS 4000.

Figura 4.4 - Disposição do arranjo dipolo-dipolo utilizado no caminhamento elétrico (Braga, 2007).

Com base nas informações obtidas foi elaborado um modelo geoeletrico apresentado na forma de seção e mapas em diversas profundidades.

O modelo geoeletrico obtido auxiliou a locação dos poços de monitoramento das águas subterrâneas. Neste sentido, por exemplo, foi instalado o poço de monitoramento PM-102 no ponto de provável maior impacto nas águas subterrâneas e os PMs 104 e 105 junto ao rio das Araras a fim de se verificar a ocorrência de eventual interceptação de plumas de contaminação nesse curso d'água.

Após a obtenção dos dados hidroquímicos os levantamentos geofísicos também subsidiaram o traçado das plumas de contaminação. Entretanto, tendo em vista que não foi feito um refinamento do modelo geoeletrico a partir dos dados de análises laboratoriais, os contornos das plumas apresentam-se um pouco distintos dos contornos do modelo geoeletrico.

4.4.3 Sondagens de reconhecimento do subsolo e instalação de poços de monitoramento

Com base nos resultados dos levantamentos geofísicos e estudos preliminares foram locados em planta os pontos de sondagens geológicas e de instalação de poços de monitoramento de águas subterrâneas e gases.

As sondagens geológicas foram executadas em conformidade com a norma brasileira - NBR 15492 (ABNT, 2007a). Ao todo foram realizadas 15 sondagens a trado manual, 15 sondagens a percussão e quatro sondagens rotopercussivas distribuídas conforme apresentado na Figura 4.5. As amostras coletadas nessas sondagens foram descritas tátil visualmente com base em NBR 15492 (ABNT, 2007).

As sondagens a percussão foram realizadas no interior do aterro com objetivo de obter as espessuras de lixo depositado no aterro e profundidades do nível d'água subterrânea na área e auxiliar no entendimento das camadas subjacentes ao aterro. Essas sondagens foram realizadas conforme NBR 6484 (ABNT, 2001) tendo sido utilizada lavagem no interior da camada de aterro a fim de possibilitar o avanço da sondagem.

Figura 4.5 - Pontos de investigação no aterro.

As sondagens a trado e rotopneumáticas, realizadas sem lavagem, foram utilizadas para o reconhecimento do subsolo e instalação de poços de monitoramento. Os pontos de investigação foram locados de modo a permitir a coleta de amostras representativas das condições de montante, interior e jusante do aterro. Os furos das sondagens a trado foram realizados em 4" e os das sondagens rotopneumáticas a 6" de diâmetro.

Os poços de monitoramento de água subterrânea foram construídos em tubo de PVC geomecânico lisos e ranhurados de 2". Para as construções e desenvolvimentos dos poços foram consideradas as NBR 15495-1 (ABNT, 2007b) e NBR 15495-2 (ABNT, 2008) respectivamente. Os filtros dos poços foram locados de

maneira a subsidiar um entendimento da distribuição dos contaminantes em três dimensões considerando, inclusive, as unidades hidrogeológicas identificadas na área de estudo. Desta forma, alguns poços foram instalados como conjuntos multiníveis.

No Apêndice 1 são apresentados os perfis litológicos de sondagens e construtivos de poços de monitoramento.

As cotas altimétricas das bocas dos poços foram levantadas por meio receptor de dupla frequência GNSS (Global Navigation Satellite System) da TechGeo, modelo GTR-G2, com precisão vertical de ± 4 mm. Após o desenvolvimento dos poços e estabilização dos níveis d'água foram efetuadas, em 19/04/2011, medições do nível d'água com medidor de nível 101 da Solinst.

Em um poço de monitoramento (PM110) foi efetuado ensaio tipo bail test. A condutividade hidráulica no trecho ensaiado foi estimada por meio da aplicação da equação de Hvorslev com a utilização do *software Aquifer Test for Windows*. Na unidade mais arenosa encontrada junto ao aluvião a condutividade hidráulica foi estimada pelo método de Shepherd (1989) com base em resultados de ensaios granulométricos de uma amostra coletada em PM-105.

4.4.4 Amostragem e análises da fase sólida

Durante a das sondagens foram efetuadas coleta de amostras de solos e resíduos para análises laboratoriais. As amostras de solos foram coletadas com liners descartáveis cravados no terreno com amostradores tubulares.

Foram selecionadas amostras representativas das unidades geológicas mapeadas, procurando envolver condições sob o impacto do lixiviação e em condições de background. As amostras coletadas foram encaminhadas aos seguintes laboratórios:

- Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica/ USP – mineralogia por difratometria de raios-X (DRX) e análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X - 5 amostras;

- Instituto Brasileiro de Análises (IBRA) – granulometria, pH do solo, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC) – 5 amostras;

A análise DRX foi realizada pelo método do pó com emprego de difratômetro da marca Philips, modelo MPD1880. A identificação das fases cristalinas foram obtidas pelo LCT por meio de comparação com os bancos de dados Powder Diffraction File (PDF) do Panalytical Inorganic Crystal Structure Database - PAN-ICSD (2007).

A análise FRX foi realizada pelo LCT pelo método de análise semiquantitativa com emprego do espectômetro de raios-X da marca Panalytical, modelo Axios Advanced, conforme descrito em Grieken & Markowicz (2002).

A granulometria foi determinada pelo método de Bouyoucos. A CTC foi determinada pelo IBRA utilizando o método da troca compulsiva para análise de K, Ca e Mg. Fe, Mn, Zn, Cu na CTC foram extraídos com ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA), B com água quente e S com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

4.4.5 Amostragem e análises de água e lixiviado

Após a instalação e desenvolvimento dos poços de monitoramento foram coletadas amostras de águas subterrâneas e lixiviado. As águas subterrâneas foram coletadas pelo método de baixa vazão, conforme procedimento estabelecido pela NBR 15847 (ABNT, 2010). A amostra de lixiviado foi coletada diretamente na caixa de retenção localizada próximo à base do aterro. Durante a coleta das amostras líquidas foi observada a turbidez e foram medidos pH, potencial de óxido-redução - ORP, temperatura, oxigênio dissolvido - OD, sólidos totais dissolvidos – STD e condutividade elétrica em célula de fluxo com os seguintes equipamentos portáteis da Hanna HI 98111 (condutividade e STD); ORP 896 (ORP); HI 8424 (pH); e HI 9146. A alcalinidade foi determinada em campo por titulometria, conforme estabelecido por APHA, 1985. Em campo foi efetuada filtração (filtro de 0,45 μm) das amostras a serem analisadas para parâmetros inorgânicos.

O metano dissolvido na água subterrânea foi estimado a partir de medições de gases nas bocas dos poços de monitoramento instalados por meio de dois

monitores de gases portáteis: Innova SV da Thermo Gastech e GEM 2000 da Landtech. Para a determinação de metano foi aplicada a lei de Henry, conforme equação [1]:

$$X = k \cdot P_g \quad [1],$$

Onde: X = concentração de metano dissolvida (mol.L^{-1}); k = constante da lei de Henry (para CH_4 a 25°C , $k = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ - Manahan, 1994; Sander, 1999); P_g = pressão parcial do metano (atm), função da pressão total (considerada como 1 atm) e da concentração de metano na boca do poço ($P_{\text{CH}_4} = P_t \cdot \%_{\text{CH}_4}$). Os valores obtidos em alguns poços por meio deste método foram comparados com resultados obtidos por meio de análises laboratoriais em amostras analisadas no mesmo dia da coleta, tendo sido obtido resultados semelhantes.

Foram realizadas medições de concentração de metano, gás carbônico, oxigênio e hidrocarbonetos voláteis. Essas medições também foram utilizadas para checagem dos resultados das análises de gases dissolvidos na água subterrânea (incluindo metano).

Foram também coletadas amostras de controle de qualidade de amostras líquidas (um branco de campo e um branco de equipamento). Nessas amostras não foram detectadas substâncias nas análises laboratoriais, indicando a não ocorrência de contaminação cruzada ou atmosférica.

As análises laboratoriais foram realizadas pelo Laboratório Bioagri Ambiental com procedimentos devidamente acreditados pelo INMETRO (NBR ISO/IEC 17025 – ABNT, 2005). As determinações dos cátions maiores, menores e metais pesados foram realizadas por meio de espectrofotômetro UV-VIS com a técnica de ICP-MS. Os principais ânions foram determinados por cromatografia iônica de alta resolução (método SW 846 – 300.1). Os compostos orgânicos foram analisados por meio de cromatógrafo gasoso com a técnica CG-MS. As análises de metano, condutividade elétrica e alcalinidade (por meio dos métodos USEPA 5021, 8015, SMEWW 2510 e SMWW 2320B respectivamente) foram efetuadas pelo laboratório em menos de 24 horas após as coletas. Nitrogênio Total Kjeldahl, Nitrogênio amoniacal, DBO e DQO foram analisados pelos métodos SMEWW 4500 SMWW 4500 NH_3 E, SMWW 5210 B e SMWW 5220 D mod.

Os resultados dos procedimentos de garantia e controle de qualidade para análises de laboratório (análises em brancos, em padrões de concentrações

conhecidas e em duplicatas) indicaram que os resultados analíticos obtidos apresentam precisão e exatidão satisfatórias.

O desvio analítico global das análises, realizado por meio do cálculo da eletro-neutralidade, indicaram que 10 das 17 análises apresentaram desvios inferiores a 12%. Os maiores desvios foram encontrados nas amostras coletadas a jusante do aterro, sendo que quatro análises (PMs 102, 103, 105 e 106) apresentaram um desvio entre -20 e +23%. Os intervalos de eletroneutralidade obtidos foram aceitos uma vez que os resultados analíticos foram considerados apropriados para interpretações geoquímicas.

4.4.6 Tratamento de dados

Com objetivo de melhor subsidiar a compreensão da composição das águas subterrâneas e lixiviado e dos processos geoquímicos ocorrentes nesses meios também foi realizada uma modelação geoquímica de especiação por meio do software PhreeqC (Parkhurst e Appelo, 1999) com banco de dados termodinâmicos do PhreeqC, por este incluir informações sobre metano. Essa modelagem permitiu a determinação de índices de saturação de espécies químicas associadas a Fe, Mn e Al, a determinação do pE com base no par redox CH_4/HCO_3 e a especiação química do nitrogênio amoniacal. Os dados de entrada para modelação geoquímica estão apresentados no Apêndice 2.

Para a determinação da fase do aterro, os resultados das amostras do lixiviado (obtidas diretamente da caixa de retenção de lixiviado e do lixiviado diluído com alguma água subterrânea em PMJ-01 e PMJ-03) foram comparados com os valores de referência das diversas fases do aterro que estão sintetizados em Alves e Bertolo (inédito) a partir de compilação de Pohland e Harper (1985) e Ehrig (1988).

Para identificação das zonas-redox foram comparados os resultados das análises químicas em águas subterrâneas com os critérios apresentados por Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg e tal. (1995).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Geologia e composição da fase sólida

Foram identificadas as seguintes unidades litoestratigráficas locais: (a) Grupo Itararé (CPI); (b) Intrusivas Básicas (Ksg); (c) Depósitos Aluvionares (Qa) e (d) Depósitos Tecnogênicos (Qt). A distribuição dessas unidades em planta é apresentada na Figura 4.3 e em seção na Figura 4.6. A Tabela 4.1 apresenta a descrição dessas unidades.

Figura 4.6 - Seção geológica local.

Tabela 4.1 - Descrição das unidades geológicas locais

Unidades litoestratigráficas	Descrição do material e forma de ocorrência	Espessuras observadas
Qt1-Depósitos tecnogênicos / Aterro de lixo	Lixo doméstico, entulho de construção civil e restos de poda. Foram observados plásticos, matéria orgânica decomposta e pedaços de pneu, tecido, tijolo, madeira, borracha, arame e concreto. Solos de diversas granulometrias e colorações ocorrem junto com o lixo. Material classificado como Classe IIA (ABNT, 2004). Ocorrem na base da colina e sobre uma pequena parte da planície de inundação do rio das Araras. São originários de atividades antrópicas realizadas no município de Araras.	1-14 m
Qt2-Depósitos tecnogênicos / Aterro de solo	Argilas-siltosas avermelhadas moles. Ocorrem capeando praticamente toda área com lixo e em alguns setores da área de infraestrutura do aterro que passaram por terraplenagem. São basicamente solos oriundos da área de empréstimo localizada logo a montante do aterro onde ocorrem solos de alteração de diabásios	0,5-1 m
Qa1-Depósitos aluvionares / fácies argilosa	Argilas-arenosas e siltosas cinza escuras, moles, ricas em matéria orgânica e com restos vegetais. Ocorrem na base da colina e sobre uma pequena parte da planície de inundação do rio das Araras. São originários de atividades antrópicas realizadas no município de Araras.	1-3 m
Qa2-Depósitos aluvionares / fácies arenosa	Areias finas a grossas cinza escuras. Na base ocorre uma camada de espessura centimétrica de areia muito grossa e seixos. Ocorrem na base da colina e sobre uma pequena parte da planície de inundação do rio das Araras. São originários de atividades antrópicas realizadas no município de Araras.	0,2-1 m
Ksg1-Intrusivas básicas / Solo de alteração de rocha (sill de diabásio)	Argilas siltosas avermelhadas. Afloram da meia encosta ao topo da colina onde está situado o aterro. Em subsuperfície ocorrem sob a porção superior do aterro. São produtos da alteração do sill diabásio.	1-13 m
Ksg2-Intrusivas básicas / Rocha sã (dique de diabásio)	Diabásio fanerítico equigranular com algumas fraturas subverticais. Aflora junto ao leito do rio das Araras. Consiste em um ou mais diques que podem estar associados a sistemas de falhamentos locais.	Não observada
Cpi1-Grupo Itararé / Solo de alteração de rochas sedimentares	Predomínio de areias siltosas amarelas, brancas e vermelhas com compacidade aumentando com a profundidade. Afloram nas laterais do aterro. Em subsuperfície ocorrem principalmente sob o aterro e aluvião.	1-6 m
Cpi2-Grupo Itararé / Rocha alterada mole (siltitos e arenitos)	Arenitos e siltitos amarelos com estruturas plano-paralelas nas proximidades do contato com o solo de alteração de rochas sedimentares. Ocorrem em subsuperfície em todo o subsolo da colina onde está situado o aterro até a calha do rio das Araras, onde é interrompido pelo dique de diabásio.	Não observada

As análises de difração de raios X (DRX) realizadas em amostras representativas de algumas das subunidades descritas na Tabela 1 indicaram a presença dos seguintes minerais: (a) Qa1: Quartzo (SiO_2), Caulinita ($\text{Al}_2(\text{SiO}_5)(\text{OH})_4$), Anatásio (TiO_2), Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Ortoclásio (KSi_3AlO_8); (b) Ksg1: Quartzo, Hematita (Fe_2O_3), Caulinita, Anatásio, Gibbsita, Magnetita (Fe_3O_4); (c) Cpi1: Quartzo, Anatásio, Caulinita, Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Esses resultados corroboram com as descrições tátil-visuais das amostras de solo.

Os resultados das análises químicas de fluorescência de raios-X (FRX) estão apresentados na Figura 4.7. Esses resultados mostram, inicialmente, que a unidade Ksg1 possui a menor concentração de sílica e as maiores concentrações

dos óxidos de ferro, magnésio, manganês, alumínio, sódio e titânio. A unidade Qa1 possui as maiores concentrações de óxidos de magnésio, potássio, fósforo e cálcio, os quais estão provavelmente relacionados à presença de feldspatos, argilas e da própria matéria orgânica desta unidade. A unidade Qa2 é basicamente constituída por sílica.

Figura 4.7 - Resultados das análises de fluorescência de raios X.

Os resultados de análises de Capacidade de Troca Catiônica (CTC), pH do solo, concentração de matéria orgânica e concentração de micronutrientes do solo (Fe, Mn, Zn, Cu solúveis no ácido dietilenotriaminopentaacético DTPA, B solúvel em água quente e S solúvel em $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) estão apresentados na Tabela 4.2. Na Figura 4.8 são apresentados os resultados das análises de pH e concentração de matéria orgânica no solo e na Figura 4.9 a quantidade relativa de cátions trocáveis nas amostras coletadas.

Tabela 4.2 - Resultados de análises de solos

Amostra		S-202 (0,1-0,3)	PMJ-03 (1,0-1,5)	S-201 (0,2-0,5)	PM-104 (1,1-1,3)	PM-105 (1,8-2,0)	PM-106 (1,5-2,0)
Geologia		Qa1 (bkg)	Qa1	Qa1	Qa2	Qa2	CPi1
Argila		49%	30%	43%	11%	0%	46%
Silte		19%	16%	19%	8%	0,7%	14%
Areia		32%	54%	36%	81%		40%
Areia (0,05-0,2 mm)						3,6%	
Areia (0,2 a 2 mm)						95,7%	
Shepard (1954)		Argila arenosa	Areia argilosa	Argila arenosa	Areia	Areia	Argila arenosa
Densidade aparente	kg/dm ³	1,21	1,22	1,18	1,31		1,24
pH CaCl ₂		4,6	6,1	7	4,3		6,4
pH tampão (SMP)		6,11	7,35	7,68	6,35		7,47
M.O.	g/kg	9,09	14,75	6,78	5,34		0,81
P (resina)	mg/kg	3,31	5,74	11,86	55,73		1,61
Na	mmolc/kg	2,81	9,84	25,08	1,91		4,11
K	mmolc/kg	1,74	18,69	35,59	0,61		0,40
Ca	mmolc/kg	40,50	29,51	38,98	22,90		33,87
Mg	mmolc/kg	38,84	19,67	32,20	5,34		43,55
Al	mmolc/kg	14,88	-	-	3,82		-
H	mmolc/kg	16,53	8,20	5,93	18,32		7,26
CTC	mmolc/kg	115,29	85,90	137,80	52,90		89,19
Fe (DTPA)	mg/kg	277,69	145,90	50,85	146,56		4,84
Mn (DTPA)	mg/kg	9,59	6,39	14,92	3,97		0,16
S	mg/kg	2,48	6,56	5,93	10,69		3,23
B	mg/kg	1,04	1,98	2,12	0,27		0,65
Cu (DTPA)	mg/kg	1,82	1,64	1,95	2,52		0,32
Zn (DTPA)	mg/kg	0,83	1,23	1,44	16,95		0,56

Figura 4.8 - Concentração de matéria orgânica (M.O.) e pH do solo.

Figura 4.9 - Quantidade relativa de cátions trocáveis no solo.

A seguir são destacadas algumas observações realizadas a partir desses resultados:

(a) os valores de CTC nas amostras analisadas, entre 50 e 150 mmolc/kg, são coerentes com o esperado para solos onde são ausentes argilas de maior capacidade de troca catiônica, como esmectitas e vermiculitas, que chegam a atingir entre 600 e 2000 mmolc/kg (McLaren e Cameron, 1996);

(b) a menor quantidade de cátions trocáveis no solo foi identificada em PM-104 (1,1-1,3) (unidade Qa2), provavelmente por esta amostra ser constituída basicamente por areia quartzosa;

(c) as menores concentrações de matéria orgânica são encontradas na unidade CPi, o que era esperado uma vez que essa unidade não é atingida pelos processos aluviais do rio das Araras, os quais constituem importante fonte de matéria orgânica local;

(d) quando comparadas as quantidades relativas de cátions trocáveis entre a amostra de background coletada em Qa1 (S-202) e aquelas impactadas pelo lixiviado também coletadas em Qa1 (PMJ-03 e S-201) (Figura 4.9), observa-se que ocorre uma sensível elevação de K^+ e Na^+ e um decréscimo expressivo de Al^{3+} (que está ausente nas amostras impactadas), Fe^{2+} e H^+ . Esses resultados são indicadores de que provavelmente, quando há o impacto do lixiviado na fácies argilosa do aluvião, ocorre troca catiônica envolvendo a dessorção do H^+ , Fe^{2+} e Al^{3+} e a adsorção do K^+ e Na^+ . A perda de H^+ pelo solo impactado é a responsável pelo aumento relativo do pH nesse meio (Tabela 3 e Figura 4.8).

4.5.2 Aspectos hidrogeológicos

As águas subterrâneas que passam sob o aterro de lixo tem sua zona de recarga em toda a encosta da colina onde está situado o aterro e, como mostra a Figura 4.5, o fluxo subterrâneo tem sentido para o rio das Araras. A montante do PM-101, conforme sugere a topografia e a geologia da bacia hidrográfica local (Figura 4.3), as águas subterrâneas na zona saturada percolam materiais associados às rochas intrusivas básicas e as subunidades do Grupo Itararé. Nas

proximidades do aterro, a superfície potenciométrica passa a estar situada apenas nos sedimentos do Grupo Itararé. Junto à base do aterro, onde este está localizado sobre os sedimentos aluvionares, a superfície potenciométrica passa a atingir o corpo do aterro. A jusante do aterro as águas subterrâneas também passam a percolar os sedimentos aluvionares.

A condutividade hidráulica estimada por meio de bail test na unidade CPI1 (Grupo Itararé) foi de $1,5 \cdot 10^{-4}$ cm/s. Na unidade Qa2 (fácies arenosa dos sedimentos aluvionares) a condutividade hidráulica estimada por meio do ábaco apresentado em Shepard (1989) considerando um diâmetro efetivo do grão (d_{50}) de 1 mm (**Tabela 3**) é de $2 \cdot 10^{-1}$ cm/s. Esses resultados são coerentes com as faixas de condutividades hidráulicas para diversas litologias apresentadas por Freeze e Cherry (1979).

Não foram realizadas estimativas de condutividade hidráulica na fácies argilosa do aluvião (Qa1), devido à ausência de poços de monitoramento que estejam com filtro instalado exclusivamente nesta unidade; porém é esperada que a condutividade hidráulica nesta unidade esteja mais próxima daquela encontrada para o Grupo Itararé devido à importante presença de argila na unidade Qa1.

Os níveis d'água subterrânea medidos em abril de 2011 foram de até 12 m de profundidade a montante do aterro (PM-101) e rasos a aflorantes no setor da planície de inundação. Esses níveis se referem ao fim do período chuvoso quando é esperado que os níveis d'água estejam mais rasos. Assim, em vistoria realizada em outubro de 2011 foi constatada a redução dos níveis d'água no setor da planície de inundação do rio da Araras.

As profundidades relativas dos níveis d'água subterrânea nos poços multiníveis indicam a ocorrência de fluxo descendente no setor de encosta (região do PM-102 e par multinível PM-103/PMJ-03) a ascendente nas proximidades do rio das Araras, junto à sua planície de inundação (região do par multinível PM-104/PM-105).

Nas subunidades do Grupo Itararé o aquífero apresenta caráter livre a semi-confinado, na medida em que parte dele encontra-se coberto pelos solos de alteração do diabásio, que são muito argilosos. Nos locais de afloramento do Grupo Itararé e sedimentos aluvionares o aquífero é livre.

No interior do aterro de lixo foram observados, durante a execução das sondagens, diversos níveis d'água suspensos. Esses níveis d'água decorrem da grande heterogeneidade observada no material que compõe o aterro, o que inclui lentes de solo compactado. Até antes do início do processo de encerramento do aterro de resíduos esta condição fazia com que uma significativa parte do lixiviado aflorasse junto ao talude do aterro (Figura 4.1). Após a execução de obras envolvendo a instalação de drenos de lixiviado no interior do aterro a condição de afloramento de lixiviado foi bastante reduzida, se atendo atualmente a apenas um ponto nas proximidades da caixa de retenção do lixiviado (Figura 4.2). O lixiviado que aflora no talude do aterro escoar para a planície aluvial do rio das Araras.

Na planície aluvial do rio das Araras ocorrem duas unidades geomorfológicas: planície de inundação e diques marginais associados ao leito do rio das Araras. A planície de inundação possui gradientes topográficos muito baixos e lagoas perenes e intermitentes localizadas; seu subsolo é constituído por uma camada predominantemente argilosa (unidade Qa1) sobre uma camada de areia média a grossa com ocorrências localizadas de cascalho de alta condutividade hidráulica. Nos diques marginais (unidade Qa2) ocorrem areias médias provavelmente interconectadas com a areia que ocorre sob a base da unidade Qa1.

Os fluxos subterrâneos nesta condição são bastante complexos de tal forma que não é possível afirmar, com base nas informações disponíveis, que o par multinível PM-103/PMJ-3 e o par multinível PM-104/PM-105 estão na mesma linha de fluxo. Entretanto, devido à diferença de condutividades hidráulicas entre a unidade Qa1 e a unidade Qa2 subjacente, e a constatação de existência de fluxos ascendentes em PM104/PM105, existe a possibilidade de que exista um fluxo convergente (proveniente da superfície do terreno e da unidade PCi) para a base da unidade aquífera aluvionar (Qa2), conforme ilustra a Figura 4.10. A execução de um modelo matemático de fluxo, se possível apoiado em mais dados de campo, poderia melhor verificar a possibilidade da real existência do modelo hidrogeológico conceitual aqui proposto.

Figura 4.10 - Modelo hidrogeológico conceitual para o setor de jusante do aterro. Qt1 – lixo; Qa1 – argila orgânica; Qa2 – areia grossa com seixos; Ksg2 – diabásio (rocha sã); Cpi1 – silte arenoso; Cpi2 – siltitos e arenitos. O fluxo tende a ocorrer pela base do aluvião (unidade Qa2) onde a condutividade hidráulica é superior. As setas tracejadas se referem a linhas de fluxo inferidas.

Entretanto, de qualquer forma, o modelo hidrogeológico conceitual proposto poderia ser utilizado para explicar, por exemplo, a identificação simultânea da zona de redução de manganês em PM-104 (que tem o filtro posicionado na unidade Qa2, arenosa) e da zona aeróbia em PM-105, que tem o filtro posicionado na unidade aquífera PCi1, a apenas 0,7 m abaixo do PM-104 após uma camada argilosa que configura o topo da unidade PCi1.

Essa situação está descrita no item do modelo geoquímico conceitual deste trabalho e é indicadora de que PM-104 recebe águas alteradas pelo lixiviado com possível contribuição das águas que ocorrem na planície de inundação, enquanto que PM-105 apenas recebe águas praticamente não alteradas pelo lixiviado. Nesse contexto a pequena concentração de cloreto em PM-104, um pouco superior à encontrada a montante do aterro, poderia ser explicada por difusão.

Outra situação que poderia ser explicada pelo modelo hidrogeológico proposto seria a das elevadas concentrações encontradas em PM-109 demonstrada a seguir. O filtro deste poço inclui a camada de aluvião arenoso e não a de lixo. E seria pela camada de aluvião arenoso que as principais concentrações de poluentes estariam chegando ao poço.

4.5.3 Resultados dos levantamentos geofísicos

Os mapas com os resultados do tratamento dos levantamentos geofísicos nos cinco níveis de investigação (3,5 m; 11,3 m; 19,1 m; 27,8 m e 37,3 m) são apresentados na Figura 4.11. A Figura 4.12 apresenta a seção de resistividade C sobre a seção geológica 1-1'.

De maneira geral os resultados obtidos permitem a identificação de três zonas de resistividades:

(a) Zona 1: resistividades superiores a 80 ohm.m. Essas resistividades foram encontradas a montante do aterro, em profundidades de até 11 m e a NW do aterro, fora da propriedade da prefeitura, onde afloram sedimentos do Grupo Itararé. A montante do aterro as resistividades elevadas estão associadas à zona não saturada local como também indicam as leituras de nível d'água subterrâneo nos PMs 101 e 111. A NW do aterro a ocorrência de maiores resistividades até as profundidade de 19,1 m pode ser indicativa de alguma variação litológica local, como alguma fácies mais argilosa do Grupo Itararé, por exemplo;

(b) Zona 2: resistividades entre 15 e 80 ohm.m. Essa zona foi identificada em profundidades rasas até profundas. Em profundidades rasas essas resistividades foram encontradas no interior do aterro em seu setor de montante, acima do nível potenciométrico local. Nesse setor as maiores condutividades podem estar relacionadas aos níveis d'água suspensos identificados nas sondagens executadas no interior do aterro. Em maiores profundidades perfazem a maior parte da área investigada, indicando relativa homogeneidade inclusive quanto a alterações litológicas e eventuais contaminações subterrâneas mais profundas.

(b) Zona 3: resistividades abaixo de 15 ohm.m. Essa zona se apresenta na Figura 4.11 como uma mancha escura no interior do aterro e está provavelmente relacionada à influência do lixiviado na água subterrânea. Em profundidades mais rasas essa zona é mais extensa lateralmente e indica a existência de um fluxo no sentido do rio das Araras ao longo da linha de caminhamento elétrico "C". Em profundidade a extensão lateral dessa zona vai gradativamente sendo reduzida indicando que provavelmente o aquífero esteja menos impactado em profundidade.

Figura 4.11 - Mapas com modelos geoeletricos.

Figura 4.12 - Seção geológica e modelo geoeletrico.

Após a obtenção dos dados hidroquímicos os levantamentos geofísicos também subsidiaram o traçado das plumas de contaminação. Entretanto, tendo em vista que não foi feito um refinamento do modelo geoeletrico a partir dos dados de análises laboratoriais, os contornos das plumas apresentaram-se um pouco distintos dos contornos do modelo geoeletrico, principalmente em profundidade.

4.5.4 Composição das águas subterrâneas e lixivado

Os principais resultados obtidos com as análises químicas, bioquímicas e físico-químicas das amostras líquidas coletadas estão apresentadas na Tabela 4.3. Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados obtidos por meio da modelagem geoquímica PhreeqC.

Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4 e nas informações obtidas com os levantamentos geofísicos foram elaborados desenhos ilustrativos da distribuição espacial de alguns dos principais parâmetros analisados em planta (Figura 4.13) e seção (Figura 4.14).

A distribuição espacial dos resultados obtidos permitiu a classificação dos pontos de amostragem em quatro grupos distintos: (a) Grupo A - Montante: amostras representativas da unidade CPi (Grupo Itararé) em condições não impactadas pelo aterro (PMs 101, 110, 111 e PMM-01); (b) Grupo B - Aterro: amostras coletadas no tanque de retenção do lixiviado, em poços de monitoramento com ao menos parte do filtro no lixo (PMJs 01, 02 e 03) ou na base do aluvião sob o aterro (PM-109); (c) Grupo C - Jusante: amostras coletadas a jusante do setor de maior impacto do lixiviado (PMs 102, 103, 104, 105, 106 e 108); (d) Grupo D: amostra representativa da unidade Qa (Depósito Aluvionar) em setor não impactado pelo lixiviado. A Figura 4.15 apresenta gráficos ilustrativos dos resultados de alguns parâmetros analisados considerando estes agrupamentos.

A seguir são apresentadas algumas considerações sobre a distribuição dos parâmetros analisados nos grupos acima citados.

Tabela 4.3 - Resultados analíticos de água subterrânea e lixiviado associados ao Aterro de Araras*.

Amostra		PM-101	PM-102	PM-103	PM-104	PM-105	PM-106	PM-107	PM-108	PM-109	PM-110	PM-111	PMJ-01	PMJ-02	PMJ-03	PMM-01	PMJ-AT-01	LIXIV.
Grupo		A	C	C	C	C	C	D	C	B	A	A	B	B	B	A	A	B
Prof.filtro	m	16-19	23-25	5,7-7,7	0,5-2,5	3,2-3,8	1,0-3,0	0,3-2,3	0,5-2,5	6,2-7,2	5,0-7,0	15,5-18,5	2,1-4,1	0,7-2,7	0,5-2,5	4,2-6,2	2,5-4,5	
N.A.	m	12,28	11,35	2,07	0,35	0,25	1,2	0,69	0,54	1,8	5,18	11,2	1,18	0,92	0,18	3,09	1,53	
C.H.	m	612,07	593,76	591,56	589,25	589,66	594,4	592,28	594,49	592,43	605,25	611,41	592,97	593,29	593,48	603,44	602,82	
Geologia		CPI2	CPI2	CPI1	Qa2	CPI1	CPI1	Qa1/Qa2	CPI1	Qa1/CPI1	CPI1	CPI2	Qt1	Qt1/Qa1	Qt1/Qa1	CPI1	CPI1	
pH		6,2	6,5	6,3	6,9	6,8	6,5	6,8	7,0	6,9	6,4	6,0	7,0	6,3	6,5	6,4	5,8	7,5
Eh	mV	91	-119	-49	239	220	210,1	905	484	190	77	92	230	-17	-19	44	409	6
Temp.	°C	25,2	27,9	29	23,8	22,4	24,8	22,9	22,7	28,1	25,9	24,6	32,4	26,7	28	25,2	24,6	31,6
C.E.	µs/cm	78	546	727	860	447	358	193	452	3040	162	78	5880	3230	6550	178	96	9700
O.D.	mg.L ⁻¹	5,8	1,1	0,9	1,3	1,2	0,8	4,6	0,6	1,1	4,5	4,2	0,8	1,3	1,7	1,1	2,4	1,1
DBO	mg.L ⁻¹	<2	<2	<2	6	3	<2	6	<2	184	<2	<2	460	110	286	<2	<2	489
DQO	mg.L ⁻¹	6	<5	<5	15	<5	9	15	<5	338	<5	<5	820	193	550	<5	<5	943
COD	mg.L ⁻¹	1,4	2,6	<1	7,7	1,1	<1	<1	3,6	91,3	26,3	2,3	<1	47	113	<1	<1	189
Acetato	mg.L ⁻¹	<0,5	<1	4	4	1	<1	<1	<1	<5	<0,5	<0,5	<10	<5	<10	<0,5	<0,5	<25
CH ₄	mg.L ⁻¹	0,0	4,5	0,13	0,02	0,0	0,46		0,75	0,06	0,0	0,0	9,1	3,0		0,0	0,0	5,3
HCO ₃	mg.L ⁻¹	26	198	270	240	153	110	69	160	800	60	32	1700	850	2080	62	19	2900
SO ₄	mg.L ⁻¹	<1	2,8	<5	<6	<2	<2	6,9	2,7	<10	<1	<1	<2	<10	<20	1,4	1,2	<50
SO ₃	mg.L ⁻¹	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	3	<1	<1	2
Cl	mg.L ⁻¹	2	6,9	41	75	24	27	14	11	345	1,3	1,4	543	335	628	1,8	7,4	795
F	mg.L ⁻¹	<0,1	0,3	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	0,7	<1	0,1	<0,1	2	<1	<2	0,2	<0,1	<5
Br	mg.L ⁻¹	<0,01	0,03	0,15	0,17	<0,02	0,19	<0,02	0,07	1,41	<0,01	<0,01	2,7	0,87	<0,2	<0,01	<0,01	1,95
Na	mg.L ⁻¹	3	8,3	11	30	7,7	15	16,6	11,9	142	4,2	2,9	208,4	157	384,2	2,7	2,7	387
K	mg.L ⁻¹	0,7	2,9	4,3	5,3	1,8	3,9	1,2	0,2	106,8	0,6	0,1	491,6	210,8	625,2	0,5	0,6	740,8
Mg	mg.L ⁻¹	3,2	14,2	25,6	23	12,9	22,4	2,2	23,7	55,5	8,5	4,8	86,3	48,3	113,3	6,1	3,1	70,05
Ca	mg.L ⁻¹	4,7	13,6	16,5	21,6	14,3	26,9	3,3	18	91,5	7,8	2,9	125,2	94,8	30,8	10,9	2,1	113
Fe ⁺²	mg.L ⁻¹	0,01	<0,01	0,57	0,77	0,04	3	2,01	0,03	1,22	<0,01	<0,01	3,60	0,19	1,18	<0,01	0,01	1,66
Mn ⁺²	mg.L ⁻¹	0,01	0,02	1,74	0,99	<0,01	0,52	0,82	0,02	2,66	<0,01	0,11	0,82	0,47	0,61	<0,01	<0,01	0,29
Sr	mg.L ⁻¹	0,02	0,1	0,22	0,26	0,17	0,1	0,04	0,1	0,52	0,05	0,02	0,74	0,5	0,57	0,03	0,01	0,98
SiO ₂	mg.L ⁻¹	22,7	38,3	25,6	42,6	34,2	12	35,6	39,1	38,3	38,3	14,1	31,1	30,6	17,4	37,7	15,3	39
PO ₄	mg.L ⁻¹	<0,02	<0,04	<0,1	<0,1	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,2	<0,02	<0,02	<0,4	<0,2	0,4	<0,02	<0,02	2,9
N.T.K.	mg.L ⁻¹	1	1,5	3,6	2,4	0,7	2,1	3,4	0,9	55	0,4	0,7	176	71,5	123	0,3	0,1	495
N.amon.	mg.L ⁻¹	0,1	1,5	2,3	1,7	<0,1	1,1	0,6	<0,1	33,6	<0,1	<0,1	106	48,2	121	<0,1	<0,1	200
NO ₃	mg.L ⁻¹	0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	0,6	0,6	<2	<1	<2	0,7	0,8	<5
Al	mg.L ⁻¹	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,002	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,006	0,023	0,016	0,001	<1.10 ⁻⁴	0,094	0,009	0,056	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,05
Ba	mg.L ⁻¹	0,028	0,22	0,419	0,326	0,134	0,14	0,115	0,173	3,824	0,034	0,07	0,441	0,308	0,123	0,038	0,024	0,136
B	mg.L ⁻¹	0,006	0,003	<5.10 ⁻⁴	0,002	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	0,133	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	0,718	0,257	0,888	0,001	<5.10 ⁻⁴	0,622
Cr	mg.L ⁻¹	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,003	<1.10 ⁻⁴	0,005	<1.10 ⁻⁴	0,001	0,021	0,003	0,011	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,020
Co	mg.L ⁻¹	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,005	0,005	<1.10 ⁻⁴	0,020	0,006	<1.10 ⁻⁴	0,088	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,005	0,002	0,023	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,026
Ni	mg.L ⁻¹	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,016	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,016	0,003	0,056	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,052
V	mg.L ⁻¹	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	0,002	<5.10 ⁻⁴	0,008	<5.10 ⁻⁴	0,016	<5.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁴	0,017
Zn	mg.L ⁻¹	0,041	0,005	0,002	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,051	0,005	0,015	0,007	0,024	0,025	<1.10 ⁻⁴	<1.10 ⁻⁴	0,059	0,025	0,036	<1.10 ⁻⁴
E.N.		0,16	-0,20	-0,20	-0,14	-0,19	0,23	-0,16	0,06	-0,07	0,11	0,08	-0,03	0,01	-0,01	0,03	-0,06	-0,09

* Também foram detectados: (i) - XOCs (limite de detecção de 1 µg.L⁻¹): (a) em PM-103 - tricloroeteno (12 µg.L⁻¹) e cis-1,2-dicloroeteno (18 µg.L⁻¹); (b) em PMJ-03 - etilbenzeno (31 µg.L⁻¹); (c) em PM-104 - tolueno (25 µg.L⁻¹); (d) no lixiviado - naftaleno (20 µg.L⁻¹) e 1,2,4-trimetilbenzeno (28 µg.L⁻¹). (ii) - Metais pesados (limite de detecção de 0,1 µg.L⁻¹): (a) em PMJ-03 - Mo (6 µg.L⁻¹), Cu (64 µg.L⁻¹), Pb (4 µg.L⁻¹); (b) no lixiviado: Cd (8 µg.L⁻¹), Cu (10 µg.L⁻¹); (c) em PM102: Cu (0,2 µg.L⁻¹). Não foram detectados NO₂ e S²⁻ (limites de detecção apresentados na Tabela 4.6). N.A. - nível da água subterrânea; C.H. - carga hidráulica; C.E. = condutividade elétrica; O.D. - oxigênio dissolvido; N.T.K. - nitrogênio total kjeldahl; N.amon. - nitrogênio amoniacal; E.N. - eletro neutralidade

Tabela 4.4 - Índices de saturação (I.S.), pE e especiação do nitrogênio amoniacal calculados por meio de modelação geoquímica PhreeqC.

	PM-101	PM-102	PM-103	PM-104	PM-105	PM-106	PM-107	PM-108	PM-109	PM-110	PM-111	PMJ-01	PMJ-02	PMJ-03	PMM-01	PMJ-AT-01	LIXI V
Grupo	A	C	C	C	C	C	D	C	B	A	A	B	B	B	A	D	B
Geologia	CPI2	CPI2	CPI1	Qa2	CPI1	CPI1	Qa1/Qa2	CPI1	Qa1/CPI1	CPI1	CPI2	Qt1	Qt1/Qa1	Qt1/Qa1	CPI1	CPI1	
pE (calculado CH ₄ /HCO ₃)		-3.4	-3	-3.5		-3.2		-3.8	-3.5			-3.9	-3.0	-2.9			-4.4
NH ₃ (mg.L ⁻¹)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.7	0.0	0.2	0.0	0.0	4.0
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0.1	1.5	2.3	1.7	0.0	1.1	0.6	0.0	33.5	0.0	0.0	105.6	48.2	121.2	0.0	0.0	196.7
I.S. Calcita [CaCO ₃]	-3.0	-1.4	-1.4	-0.8	-1.2	-1.4	-2.2	-0.9	0.2	-2.3	-3.3	0.7	-0.4	-0.4	-2.1	-3.9	1.3
I.S. Dolomita [CaMg(CO ₃) ₂]	-5.9	-2.4	-2.2	-1.2	-2.2	-2.5	-4.3	-1.4	0.5	-4.1	-6.1	1.6	-0.7	0.1	-4.1	-7.3	2.8
I.S. Siderita [FeCO ₃] (Fe ²⁺)	-3.4		-0.7	-0.1	-1.6	-0.1	-9.0	-1.5	0.3			1.1	-1.0	0.1		-10.7	1.3
I.S. Goethita [FeO(OH)] (Fe ³⁺)	1.3		-1.1	0.1	5.8	-0.1	8.8	-1.3	0.1			0.5	-2.0	-0.8		5.7	1.0
I.S. Fe(OH) ₃ (amorfo) (Fe ³⁺)	-4.6		-7.1	-5.8	0.0	-6.0	3.0	-7.1	-5.9			-5.7	-8.0	-6.8		-0.2	-5.2
I.S. Pirita [FeS ₂] (Fe ²⁺)												9.7					
I.S. FeS (amorfo) (Fe ²⁺)												1.1					
I.S. Rodocrosita [MnCO ₃] (Mn ²⁺)	-3.2	-1.8	0.0	0.3		-0.6	-0.4	-1.5	0.9		-2.2	0.6	-0.4	0.1		-4.1	0.6
I.S. Manganita [MnO(OH)] (Mn ³⁺)	-12.1	-15.8	-14.1	-13.0		-14.2	4.0	-14.7	-13.1		-11.4	-13.9	-15.1	-14.6		-1.2	-
I.S. Pirolusita [MnO ₂] (Mn ⁴⁺)	-20.4	-28.3	-26.2	-25.8		-27.0	8.4	-27.9	-25.3		-19.9	-25.8	-27.6	-26.6		2.4	-
I.S. Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)			3.06				4.60	5.42	4.76	3.30		5.34	4.82	5.66			4.10
I.S. Gibbsita (Al(OH) ₃)			0.56				1.11	1.47	1.22	0.47		1.65	1.33	2.00			0.92

Figura 4.13 - Mapas de isoconcentrações de substâncias dissolvidas.

Figura 4.14 - Seções de isoconcentrações de substâncias dissolvidas. Valores em mg.L-1, exceto condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Figura 4.15 - Distribuição de parâmetros nas amostras analisadas.

4.5.4.1 *Sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido, pH e Eh*

Nas amostras do Grupo B (aterro) são encontrados os maiores valores de condutividade elétrica (e portanto sólidos totais dissolvidos) e as menores concentrações de oxigênio dissolvido, reflexo do grande aporte de espécies químicas oriundas do lixo.

A jusante do aterro (amostras do Grupo C) ainda são encontrados, em todas as unidades geológicas investigadas, valores de condutividade elétrica superiores aos encontrados no Grupo A. As amostras PM-102 e PM-103 apresentaram valores relativamente menores, devido à posição da seção filtrante dos poços estarem localizada nas porções mais profundas do aquífero, evidenciando que os processos de atenuação (por exemplo, dispersão) estão em atividade nesta profundidade.

Os teores de oxigênio dissolvido a jusante dos aterro mantêm-se em concentrações baixas, similares aos encontrados em suas proximidades. A elevada concentração de OD encontrada no poço representativo do aluvião em condições de background (PM-107), em relação aos demais poços localizados em aluvião a jusante do aterro, é indicativa de que houve alteração na qualidade das águas subterrâneas a jusante do aterro. Deve ser descontado, entretanto, o fato de que o filtro do PM-107 está localizado nas fácies argilosa (Qa1) e arenosa (Qa2) do aluvião.

Os valores de Eh são predominantemente menores nas proximidades do aterro, entretanto não permitem uma indicação clara de que esteja ocorrendo condições de alteração das águas subterrâneas a jusante do aterro. O pH apresenta baixa variação, entretanto alcança seu maior valor na amostra de lixiviado (7,5).

4.5.4.2 *Matéria orgânica dissolvida*

Para a análise da evolução dos compostos orgânicos na área de estudo, foram estudados os parâmetros DBO, DQO, carbono orgânico dissolvido (COD), ácido acético e metano. A análise desses parâmetros confirma o impacto do aterro no aquífero. As elevadas concentrações de matéria orgânica no Grupo de amostras

B, com sensível redução para jusante apontam para reações de oxidação da matéria orgânica responsáveis pelo ambiente redutor gerado sob e a jusante do aterro, especialmente em sua porção mais rasa, onde também existe contato com o lixiviado que flui em superfície.

As razões DBO/DQO são superiores a 0,50 no aterro e águas subterrâneas rasas no setor de jusante. Esses valores, segundo Souto (2009), são indicadores de que a carga orgânica presente na água subterrânea e lixiviado pode ser facilmente degradada.

O ácido acético foi observado nas amostras PM-103 (4 mg/L), PM-104 (4 mg/L) e PM-105 (1 mg/L), no ponto mais extremo da pluma. Esta ocorrência, associada às baixas concentrações de metano nesses pontos, pode ser indicativa de que nesse local as bactérias acidogênicas ainda não estão em equilíbrio com as metanogênicas.

A presença de metano nos poços do interior do aterro e nos poços de jusante é indicadora da ocorrência de metanogênese e conseqüente atenuação da matéria orgânica dissolvida por meio de volatilização.

4.5.4.3 *Macrocomponentes Iônicos*

Os macrocomponentes iônicos, ou íons maiores, envolvem as espécies químicas encontradas em elevadas concentrações na água subterrânea, tais como cloreto, bicarbonato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, sódio, amônio, ferro e manganês.

Conforme mostram os diagramas de Piper elaborados para cada grupo de amostras (**Figura 4.16**), as águas naturais que percolam as unidades Grupo Itararé (CPI1 e CPI2) são bicarbonatadas cálcio-magnesianas, pobres em sulfato e cloreto. Dadas as condições oxidantes, ferro II, manganês II e amônio praticamente não foram detectados nas amostras deste grupo, por outro lado são notáveis as ocorrências de nitrato. Não foi observada diferença significativa entre as amostras coletadas acima e abaixo do topo rochoso nesta unidade. Entretanto, em PMJ-AT-01 é notável a maior quantidade relativa de cloreto. Dada a posição desse poço em

relação ao aterro, é possível afirmar que este íon, neste ponto, tem origem não relacionável ao aterro avaliado.

As águas naturais que percolam os sedimentos aluvionares (representadas pelo PM-107, cujo filtro está situado nas fácies argilosa e arenosa desta unidade) são bicarbonatadas sódicas. Em PM-107 o sulfato possui a maior quantidade relativa observada dentre todas as amostras analisadas, ainda que represente apenas cerca de 8% dos ânions da amostra. Amônio também foi detectado nessa amostra, entretanto a relação $\text{NH}_4/\text{N.T.K.}$ (0,18) é menor do que a encontrada nas amostras de jusante do aterro (entre 0,52 e 1,0), indicando que em background o aluvião possui uma presença mais importante de nitrogênio na forma orgânica do que em condição impactada.

As amostras do Grupo do Aterro são bicarbonatadas sódico-potássicas com um aumento relativo das concentrações de cloreto em relação às amostras de background no Grupo Itararé.

A amostra de lixiviado é aquela que possui maior concentração relativa de sódio e potássio. Ferro II, Manganês II e Amônio possuem concentrações muito elevadas e os índices de saturação de dolomita, siderita e rodocrosita são positivos em todas as amostras, com exceção de PMJ-02 (Tabela 4). Calcita tem condições de precipitação no lixiviado, PMJ-01 e PM-109. A modelação executada também indicou condições de precipitação de pirita e sulfeto de ferro amorfo em PMJ-01, em função do sulfato detectado nessa amostra. Em função do elevado limite de detecção obtido pelo laboratório para análise de espécies químicas contendo enxofre, infere-se que haja precipitação de minerais sulfetados em outras regiões junto ao aterro as quais não puderam ser detectadas nesta campanha.

Junto ao aterro ocorrem elevadas concentrações de amônio e ausência de nitrato detectável. Essa condição evidencia a ocorrência de oxidação do nitrogênio orgânico para o nitrogênio amoniacal e a impossibilidade de transformação deste nitrogênio para a forma mais oxidada (nitrato).

As maiores concentrações do gás amônia (NH_3), calculadas por intermédio de modelação matemática com o PhreeqC, são encontradas na amostra do lixiviado, devido ao elevado aporte de nitrogênio amoniacal e ao elevado pH local (7,5). Essa é a única amostra em que a concentração do gás amônia, indicada pela especiação

do nitrogênio amoniacal (Tabela 4.4), supera o limite de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2011a).

A jusante do aterro a água subterrânea é predominantemente bicarbonatada cálcio-magnésiana, a mesma classificação das águas de montante, porém predominando a manutenção das concentrações relativas de cloreto, oriundo do lixiviado, na maior parte das amostras. O sulfato, presente em PM-107, não foi detectado nas amostras a jusante do aterro, sendo possível que tenha ocorrido a sua perda para a atmosfera pela geração de gás sulfídrico.

Comparando as concentrações obtidas em PMJ-03 (representando o lixiviado) e PM-104 (representando a fácies arenosa do aluvião impactado) é observada a seguinte ordem de atenuação: potássio > amônio > sódio > bicarbonato > cloreto.

A maior atenuação do potássio em relação às demais substâncias é esperada pela alta afinidade de adsorção dessa espécie química (Christensen et al., 2001), além do fato de que o potássio é praticamente ausente nas condições de background em aluvião (representado pelo PM-107).

O amônio, assim como o potássio, possui elevada afinidade de adsorção, o que indicaria, por si só, uma maior atenuação das concentrações, ademais essa substância poderia sofrer oxidação, gerando nitrato. Entretanto, a presença de amônio em condições de background nos sedimentos aluvionares pode contribuir para uma menor atenuação dessa substância nesse compartimento.

O bicarbonato tem sua atenuação controlada principalmente por precipitação de minerais carbonáticos (Christensen et al., 2001). Com efeito são encontradas elevados índices de saturação de espécies carbonáticas junto ao aterro (calcita, dolomita, siderita e rodocrosita) e no setor a jusante do aterro (rodocrosita) (**Tabela 5**).

As significativas reduções das concentrações de sódio e cloreto no setor de jusante provavelmente estão mais relacionadas à dispersão e diluição, sendo que a diluição no setor da planície de inundação do rio das Araras provavelmente ocorre por mistura com águas de chuva, cheias sazonais do rio das Araras e águas provenientes de montante, as quais atingem a várzea com fluxo ascendente.

O Fe^{2+} a jusante do aterro atinge elevada concentração em PM-106 e menores concentrações em PM-103 e PM-104. O Mn^{2+} atinge elevadas

concentrações em PM-103 e PM-104 (chegando a apresentar índices de saturação positivos para rodocrosita) e menor concentração em PM-106. Em PM-102, PM-105 e PM108 esses íons não foram detectados. Esse quadro provavelmente está relacionado a diferentes zonas redox em cada um destes poços, uma vez que o ferro e manganês bivalentes são produtos da redução destas espécies que estão presentes no substrato geológico local.

4.5.4.4 *Metais pesados*

Os principais metais pesados detectados nas amostras coletadas foram Ba, B, Cr, Cd, Pb, Co, Cu, Mo, V e Zn. O bário e o cádmio foram detectados acima dos limites de potabilidade do Ministério da Saúde, respectivamente de 0,7 e 0,005 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011a). Já o boro e o cobalto foram detectados acima dos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB (0,5 e 0,005 mg.L⁻¹, respectivamente – CETESB, 2005). Todas essas ocorrências, com exceção de cobalto, estão associadas às amostras mais impactadas pelo lixiviado no interior do aterro e na porção jusante mais próxima do aterro, o que é coerente com o que é apresentado na literatura (Pohland e Harper, 1985; Ehrig, 1988; Christensen et al., 2001).

A não detecção de Cd, B e Ba a jusante do aterro são indicativas da importante atenuação desses íons quando fora da massa de lixo. O cádmio e bário provavelmente têm suas atenuações controladas por adsorção nas argilas e matéria orgânica do aquífero, enquanto que o boro normalmente forma ânions fortemente adsorvidos em solos com pHs mais ácidos.

A ocorrência de cobalto em concentrações superiores aos valores de referência em um número maior de pontos provavelmente está associada inicialmente ao padrão ambiental bastante restritivo aplicado a esse íon no Estado de São Paulo pela Cetesb (São Paulo, 2005). Os valores aplicados por este órgão são inclusive inferiores aos indicados pelo Ministério da Saúde (2011). A distribuição do cobalto em vários pontos provavelmente está associada ao fato de que a geoquímica desse íon está relacionada com a do manganês (Hem, 1985). A correlação entre manganês e cobalto também foi demonstrada por Regattieri,

Ceccato e Bertolo (2011) avaliando resultados de mais de 26.000 amostras de águas subterrâneas. Para o caso do aterro de Araras é interessante notar que todos os pontos com elevadas concentrações de cobalto coincidem com elevadas concentrações de manganês, indicando que provavelmente o comportamento do cobalto está controlado pelos processos redox que também atuam sobre o manganês.

A possibilidade de que os metais pesados detectados estejam associados à fração coloidal (tamanho entre 0,001 e 0,45 μm) e em complexos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, aumentando desta maneira a sua mobilidade também deve ser considerada, como ressaltam Jensen e Christensen, (1999), Baun et al. (2004) e Li et al. (2009).

4.5.4.5 Compostos orgânicos xenobióticos – XOCs

Nas amostras de água coletadas foram identificados os seguintes XOCs: (a) em PM-103 – tricloroeteno, TCE ($12 \mu\text{g.L}^{-1}$) e cis-1,2-dicloroeteno, DCE ($18 \mu\text{g.L}^{-1}$); (b) em PMJ-03 - etilbenzeno ($31 \mu\text{g.L}^{-1}$); (c) em PM-104 – tolueno ($25 \mu\text{g.L}^{-1}$); (d) no lixiviado - naftaleno ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$) e 1,2,4-trimetilbenzeno ($28 \mu\text{g.L}^{-1}$). As concentrações detectadas são inferiores aos limites de intervenção estabelecidos pela Cetesb (São Paulo, 2005).

Embora as concentrações detectadas sejam baixas, os resultados obtidos são indicativos da existência de resíduos contendo XOCs no aterro, os quais podem ter origem industrial ou mesmo doméstica. Ocorrências deste tipo são comuns em aterros de resíduos urbanos, conforme relatam Christensen et al. (2001), Kjeldsen et al. (2002) e Oman e Junested (2008) e estão relacionadas à dificuldade de controle dos tipos de resíduos que ingressam no aterro.

Os tipos de contaminantes encontrados (hidrocarbonetos aromáticos e halogenados) são os mais frequentemente encontrados nas análises de lixiviados de resíduos compiladas por Kjeldsen et al. (2002). Com base em uma revisão dos dados de lixiviados de aterros dos Estados Unidos, Gibbons et al. (1999) indica, por exemplo, tolueno em 69% dos lixiviados de aterros com mais de 25 anos e em 89%

dos aterros mais novos que 25 anos; as concentrações médias desta substância estão entre 400 e 600 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

É interessante notar que apenas foram detectados XOCs ao longo da região apontada pela geofísica como a de menor condutividade elétrica, parte da qual está associada ao setor onde ocorre fluxo de lixiviado em superfície.

A atenuação das concentrações dessas substâncias provavelmente ocorre por volatilização ou sorção na matéria orgânica aluvionar, uma vez que, segundo Christensen et al. (2001), evidências sugerem que o lixiviado, mesmo com altas concentrações de carbono orgânico dissolvido, não afeta significativamente a sorção de XOCs. Para o TCE e o DCE é esperado que também haja atenuação por redução química devido ao ambiente redutor do aquífero.

4.5.5 Fase do aterro de Araras

A comparação dos resultados das amostras do lixiviado (obtidas diretamente da caixa de retenção de lixiviado) e do lixiviado diluído com alguma água subterrânea (em PMJ-01 e PMJ-03) com os esperados nas diversas fases do aterro de Araras é apresentada na Tabela 4.5 a fim de se determinar a fase do aterro.

Nessa comparação foi verificado que parâmetros como pH, Eh, CE, DBO/DQO, Ca, Mg e Alcalinidade estão na faixa das fases metanogênica e ácida. A concentração de nitrogênio total kjeldahl (NTK) está na faixa da fase ácida e também ocorre produção localizada de H_2S gasoso em PMJ-01. Por outro lado, alguns parâmetros fundamentais para a determinação da fase do aterro, tais como DQO, nitrato, sulfato e, principalmente, metano, estão apenas na faixa da fase metanogênica.

Assim indica-se que o aterro de Araras esteja em fase metanogênica, ainda que localmente possam ocorrer processos associados à fase acidogênica de degradação da matéria orgânica. Esse resultado é esperado uma vez que as últimas deposições de lixo no aterro datam de 2 anos antes da realização da amostragem e que existem ocorrências de níveis suspensos de lixiviado que não chegaram a ter contato direto com lixiviados em fase metanogênica.

Tabela 4.5 - Tabela comparativa entre valores de referência para classificação de fases de aterro e características do lixivado local. Cada parâmetro foi classificado em fase do aterro: fase ácida (A); fase metanogênica (M); fase de maturação (F).

Parâmetro		Valores de referência*			PMJ-01		PMJ-03		LIXIV.	
		Fase ácida	Fase metanogênica	Fase de maturação						
pH		4,7 a 7,7	6,3 a 8,8	7,1 a 8,8	7,0	A,M	6,5	A,M	7,5	A,M
ORP	mV	80 a -240	-70 a -240	97 a 163	20	A	-229	A,M	-204	A,M
C.E.	µs/cm	1.600 a 17.000	2.900 a 7.700	1.400 a 4500	5880	A,M	6550	A,M	9700	A
DBO	mg.L ⁻¹	1.000 a 57.700	600 a 3.400	4 a 120	460		286		489	
DQO	mg.L ⁻¹	1500 a 71.100	580 a 9.760	31 a 900	820	M	550	F	943	M
DBO/DQO		0,4 a 0,8	0,17 a 0,64	0,02 a 0,13	0,56	A,M	0,52	A,M	0,52	A,M
CH4		<0,01	0,30 a 0,60	0 a 0,10	43%	M			>50%	M
HCO3	mg.L ⁻¹	140 a 9.650	760 a 5.050	200 a 3.520	1700	A,M	2080	A,M	2900	A,M
SO4	mg.L ⁻¹	10 a 3.240	Ausente	5 a 40	<2	M	<20	A,M,F	<50	A,M,F
SO3	mg.L ⁻¹				3		3		2	
Cl	mg.L ⁻¹	30 a 5.000	30 a 5.000	30 a 5.000	543		628		795	
F	mg.L ⁻¹				2		<2		<5	
Br	mg.L ⁻¹				2,7		<0,2		1,95	
Na	mg.L ⁻¹	20 a 7.600			208,4		384,2		387	
K	mg.L ⁻¹	35 a 2.300	35 a 2.300	35 a 2.300	491,6		625,2		740,8	
Mg	mg.L ⁻¹	3 a 1.140	81 a 505	81 a 190	86,3	A,M	113,3	A,M	70,05	F
Ca	mg.L ⁻¹	10 a 2500	20 a 600		125,2	A,M	30,8	A,M	113	A,M
PO4	mg.L ⁻¹	0,2 a 120	0,7 a 14	0,2 a 14	<0,4	F	0,4	F	2,9	M,F
N.T.K.	mg.L ⁻¹	14 a 1970	25 a 82	7 a 490	176	A,F	123	A,F	495	A
N.amon.	mg.L ⁻¹	2 a 1.030	6 a 430	6 a 430	106	A,M,F	121	A,M,F	200	A,M,F
NO3	mg.L ⁻¹	0,05 a 19	ausente	0,5 a 0,6	<2	M	<2	M	<5	M
Zn	mg.L ⁻¹	0,1 a 120	0,03 a 4		<1.10-4		0,06	M	<1.10-4	

* Dados sintetizados em Alves e Bertolo (2012) a partir de compilação de Pohland e Harper (1985) e Ehrig (1988)

4.5.6 Zonas-redox identificadas no aquífero

As principais fontes de informação passíveis de utilização para identificação das zonas redox são a composição das águas subterrâneas, do material aquífero e das populações microbiológicas nestes meios. A determinação eletroquímica do potencial redox também pode ser utilizada, porém não se presta como única fonte de informação para a determinação do processo redox que está em curso em determinado ambiente; esse parâmetro é normalmente utilizado apenas para comparações relativas em uma mesma campanha de amostragem (Kehew, 2001).

Entre os critérios utilizados para a determinação de zonas-redox, Christensen et al. (2001) destacam os apresentados em Lyngkilde e Christensen (1992a) e Bjerg et al. (1995). Esses critérios foram utilizados para guiar a determinação das zonas redox para cada amostra coletada no aterro Araras (Tabela 4.6). Destaca-se, entretanto, que, tendo em vista as significativas diferenças entre os Aterro de Vejen e Grindsted e o de Araras, principalmente no que concerne às condições climáticas e geológicas de cada local, a interpretação da classificação da zona redox para cada amostra, embora tenha sido guiada pelos valores apresentados pelos citados autores, foram determinadas com base nas observações realizadas especificamente para o aterro de Araras.

A comparação dos resultados obtidos nos aterros Vejen e Grindsted com Araras indica que os critérios aplicados ao aterro de Vejen são mais próximos aos de Araras. Ainda assim existem diferenças que foram consideradas na interpretação da classificação de cada amostra.

Tabela 4.6 - Classificação interpretativa das zonas-redox para cada amostra de águas subterrâneas com base nos critérios apresentados em Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg et al. (1995). Valores em mg.L⁻¹.

Amostra	OD		NO3		NO2		NH4		Mn ²⁺		Fe ²⁺		SO4		S ²⁻		CH4		Classificação
	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	[1]	[2]	
	>1	i	-		<0,1	i	<0,1	<1	<0,2	i	<1,5	<10	-	<0,1	<0,1	i	<1	i	Aeróbia
	<1	i	-		-	>0,1	-		<0,2	i	<1,5	<10	-	<0,1	<0,1	i	<1		Desnitrificação
	<1	i	<0,2	i	<0,1	i	-		>0,2	>5	<1,5	<10	-	<0,1	<0,1		<1		Manganês redutora
	<1	i	<0,2	i	<0,1	i	-		-	<5	>1,5	<150	-	<0,1	<0,1		<1		Ferro redutora
	<1	i	<0,2	i	<0,1	i	-		-	<5	-	<150	-	>0,1	>0,2	>0,1	<1		Sulfato redutora
	<1	i	<0,2	i	<0,1	i	-		-	<5	-	<150	<40,0	-	-		>1	>25	Metanogênica
PM-101	5,8		0,2		<0,02		0,1		0,01		0,01		<1		<0,05		0,0		Aeróbia
PM-102	1,1		<0,2		<0,04		1,5		0,02		<0,01		2,8		<0,05		4,5		Manganês redutora
PM-103	0,9		<0,5		<0,1		2,3		1,74		0,57		<5		<0,05		0,13		Manganês redutora
PM-104	1,3		<0,5		<0,1		1,7		0,99		0,77		<6		<0,05		0,02		Manganês redutora
PM-105	1,2		<0,2		<0,04		<0,1		<0,01		0,04		<2		<0,05		0,0		Desnitrificação
PM-106	0,8		<0,2		<0,04		1,1		0,52		3		<2		<0,05		0,46		Ferro e manganês redutora
PM-107	4,6		<0,2		<0,04		0,6		0,82		2,01		6,9		<0,05				Aeróbia?
PM-108	0,6		<0,2		<0,04		<0,1		0,02		0,03		2,7		<0,05		0,75		Desnitrificação?
PM-109	1,1		<1		<0,2		33,5		2,66		1,22		<10		<0,05		0,06		Manganês redutora
PM-110	4,5		0,6		<0,02		<0,1		<0,01		<0,01		<1		<0,05		0,0		Aeróbia
PM-111	4,2		0,6		<0,02		<0,1		0,11		<0,01		<1		<0,05		0,0		Aeróbia
PMJ-01	0,8		<2		<0,4		105,6		0,82		3,60		<2		<0,05		9,1		Metanogênica
PMJ-02	1,3		<1		<0,2		48,2		0,47		0,19		<10		<0,05		3,0		Metanogênica
PMJ-03	1,7		<2		<0,4		121,2		0,61		1,18		<20		<0,05				Metanogênica
PMM-01	1,1		0,7		<0,02		<0,1		<0,01		<0,01		1,4		<0,05		0,0		Aeróbia
PMJ-AT-01	2,4		0,8		<0,02		<0,1		<0,01		0,01		1,2		<0,05		0,0		Aeróbia
LIXIV.	1,1		<5		<1		196,7		0,29		1,66		<50		<0,05		5,3		Metanogênica

[1] = Valores de referência apresentados em Lyngkilde e Christensen (1992)

[2] = Valores de referência apresentados em Bjerg et al. (1995)

- = Sem critério aplicável

i = Idem ao valor apresentado em Lyngkilde e Christensen (1992)

O valor de referência para oxigênio dissolvido apresentado por Lyngkilde e Christensen (1992) ($>1 \text{ mg.L}^{-1}$) para indicação de zona aeróbia não se mostrou perfeitamente aplicável às concentrações determinadas em campo, uma vez que amostras tipicamente de zona metanogênica apresentaram concentrações superiores ao valor de referência proposto por esses autores. Essa diferença pode estar relacionada à baixa precisão do equipamento utilizado, que, entretanto, propicia uma boa análise comparativa entre as amostras. Neste sentido, um limite de concentração de oxigênio dissolvido de 2 mg.L^{-1} seria mais indicado para os resultados obtidos. Destaca-se, contudo, que Lyngkilde e Christensen (1992a) consideram mesmo o limite de 1 mg.L^{-1} elevado, pois caso menores valores fossem determinados, seria possível que fossem identificados maior número de microambientes redutores de nitrato em condições aeróbias.

A detecção de amônio em concentração inferior $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ foi utilizada como um critério para classificação de amostras em zona aeróbia. Assim foram classificadas as amostras coletadas em PM-101, PM-110, PM-111, PMM-01 e PMJ-AT-01. Exceção foi aplicada para PM-107, onde a classificação como pertencente à zona aeróbia também se deve ao fato de que essas amostras apresentam muito elevado teor de oxigênio dissolvido.

As amostras onde ferro e/ou manganês foram detectados em concentrações superiores aos valores de referência de Lyngkilde e Christensen (1992a) foram classificadas como pertencentes às zonas metanogênicas ou de redução de ferro ou manganês. No universo dessas amostras, foram classificadas como pertencentes às zonas de ferro e/ou manganês aquelas onde não foi detectado metano em concentrações superiores a 1 mg.L^{-1} (PM-103, 104, 106, 109).

A única amostra classificada como pertencente à zona de redução do manganês, cuja concentração de manganês está abaixo dos valores de referência, é o PM102. Essa amostra possui alto teor de metano, porém menores concentrações, em relação a outras amostras em zona metanogênica, tais como condutividade elétrica, bicarbonato, DQO e amônio, além de conter sulfato. Todos esses parâmetros indicam que o PM-102 está fora da região de maior impacto pelo lixiviado, como mostra a Figura 4.14. A alta concentração de metano identificada nesse poço, indicada tanto por medições de gases na boca do poço, quanto por análises laboratoriais, está provavelmente relacionada ao transporte do metano por

advecção oriundo da zona metanogênica localizada a montante. Tal processo foi identificado por Lyngkilde e Christensen (1992a), onde amostras com concentrações de metano de até $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ foram identificadas na zona de redução do ferro e $5,9 \text{ mg.L}^{-1}$ na zona sulfato-redutora.

O metano foi o principal parâmetro utilizado para a determinação da zona metanogênica. Entretanto outros parâmetros, característicos de lixiviado, como condutividade elétrica, bicarbonato, DQO e amônio, também foram considerados. Desta maneira foram classificados como pertencentes à zona metanogênica as amostras PMJ-01, PMJ-02 e Lixiviado por conter metano em elevadas concentrações. As amostras em PMJ-03 e PM-109 foram classificadas como pertencentes à zona metanogênica devido à semelhança composicional entre essas amostras e a do Lixiviado.

As amostras coletadas em PM-105 e PM-108 possuem características que impedem de classificá-las como pertencentes à zona ferro ou manganês-redutora, como por exemplo, amônio não detectado e ferro e manganês em baixas concentrações. Por outro lado alguns parâmetros são indicadores de que a pluma ainda promove alteração na qualidade das águas nesses pontos, tais como matéria orgânica dissolvida (na forma de DBO em PM-105 e CH_4 em PM-108), cloreto, bicarbonato, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido e nitrato ausente. Desta forma é possível afirmar que essas amostras estão situadas na borda da pluma. Neste contexto estas amostras foram classificadas como possivelmente pertencentes à zona de desnitrificação por não se enquadrarem em outras zonas-redox e porque, segundo Lyngkilde & Christensen (1992a), pode ocorrer zonas de nitrificação sem a ocorrência do nitrato na amostra.

A comparação dos resultados obtidos no aterro de Araras com os valores de referência para identificação de zonas redox estabelecidos para outros aterros (aterro Vejen - Lyngkilde e Christensen, 1992 e aterro Grindsted - Bjerg et al., 1995), mostrou que o processo de identificação de zonas redox deve envolver o desenvolvimento de critérios específicos para cada aterro, especialmente para as zonas redox formadas a jusante do aterro, tendo em vista os diferentes contextos ambientais existentes. Com efeito, comparando os resultados obtidos nos aterros de Araras, Vejen e Grindsted com as concentrações apresentadas para outros aterros estudados em detalhe (como o aterro Norman – Cozzarelli et al., 2011), se verifica

que os critérios estabelecidos para um caso deve ser aplicado a outro com restrições.

4.6 MODELO CONCEITUAL HIDROGEOLÓGICO E GEOQUÍMICO PARA O ATERRO DE ARARAS

Com base nas informações obtidas, foi elaborado um modelo conceitual com objetivo de apontar os principais processos hidrogeológicos e geoquímicos ocorrentes no aterro de Araras, os quais são responsáveis pelo transporte e atenuação das substâncias presentes no ambiente local em decorrência da presença do aterro. Esse modelo, resultado de um processo iterativo de interpretação dos resultados obtidos até o momento, deve servir de base para estudos e atividades futuras a serem desenvolvidos no Aterro Araras, na medida em que novos dados forem sendo obtidos ou técnicas de análise forem sendo desenvolvidas.

Neste contexto, considerando que um modelo conceitual deve representar de maneira simplificada como determinado sistema se comporta baseado em análise qualitativa de dados de campo (McMahon et al., 2001), foi elaborada a Figura 4.16. Nesta figura, a área de estudo foi dividida em três compartimentos principais na zona saturada do aquífero: (a) montante, zona aeróbia; (b) sob o aterro, zona metanogênica; (c) jusante, zona de redução do ferro e manganês predominantemente.

* CH₄ e NH₄ não detectados apenas em amostra de borda de pluma.

Figura 4.16 - Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aterro de Araras. Valores em mg.L⁻¹, exceto pH (unidades de pH) e condutividade elétrica, C.E. (μS/cm).

A conformação espacial dessas zonas, delimitada por meio da interpretação das análises laboratoriais e resultados geofísicos, tem relação direta com a hidrogeologia e processos geoquímicos locais e deve ser analisada a partir dos locais onde o lixiviado atinge a água subterrânea.

Neste sentido, o estudo dos fluxos superficiais e subterrâneos indicou que provavelmente o lixiviado atinge as águas subterrâneas de duas formas: (a) em subsuperfície, onde o lixo faz contato com o Grupo Itararé já nas proximidades da zona saturada e (b) em superfície, onde existe escoamento de lixiviado dos taludes do aterro para a planície aluvial onde o nível d'água é raso a aflorante.

Em **subsuperfície** é interessante notar inicialmente a importância da camada de solos argilosos de alteração de diabásio (Ksg1) sobre a qual a base do depósito de lixo está, no setor de montante, assentada. Essa camada, com espessura de cinco a dez metros sob o lixo age, provavelmente, como protetora da zona saturada do aquífero abaixo dela, como indica a baixa condutividade elétrica medida neste trecho pelo levantamento geofísico. A grande diferença esperada entre condutividades hidráulicas do lixo e da unidade Ksg1 provavelmente promove o fluxo de lixiviado no contato entre essas unidades.

Quando esse lixiviado atinge, na porção de jusante do interior do corpo de lixo, os solos areno-argilosos do Grupo Itararé (CPi1), ocorre maior infiltração do lixiviado na zona saturada do aquífero. Isto ocorre não apenas pela maior condutividade hidráulica da unidade CPi1 como também pela maior proximidade entre a base do depósito de lixo com a água subterrânea. Como o fluxo subterrâneo é descendente neste setor, a pluma formada é levada para porções mais inferiores do aquífero. Os poluentes que atingem o aquífero neste setor não chegam até o rio das Araras, onde o fluxo é ascendente, conforme indica a não contaminação observada na amostra coletada em PM-105.

O lixiviado atinge as águas subterrâneas em **superfície** devido à presença de vários níveis d'água suspensos dentro do aterro, os quais estão condicionados pela elevada heterogeneidade local (camadas não contínuas de lixo e de solo compactado). Estes níveis suspensos condicionam, atualmente, o afloramento do lixiviado em um ponto no talude do aterro de onde escoar para a planície aluvial do rio das Araras onde as águas subterrâneas são rasas a aflorantes. Parte do lixiviado

escoa em superfície e existe a possibilidade de uma parte infiltrar até a camada de areia que compõe a unidade Qa2, situada sob a base da fácies argilosa do aluvião.

É a pluma oriunda do setor em que o lixiviado atinge a água subterrânea em superfície que alcança, ainda que em baixas concentrações, o PM-104 (cujo filtro está na unidade Qa2). O par multinível do PM-104, PM-105, que tem o filtro localizado na unidade CPi1, está em zona aeróbia porque recebe apenas águas oriundas do fluxo ascendente no sentido do rio das Araras. A ocorrência de fluxos de poluentes sob o rio das Araras, que já seria pouco provável devido ao contexto geomorfológico local (que por si só já indica a presença de fluxos ascendentes junto a este curso d'água), é em muito dificultada pela existência de um dique de diabásio que aflora junto ao rio das Araras e constitui uma barreira física ao fluxo subterrâneo.

É interessante notar a diferenciação entre as duas origens de contaminação uma vez que o lixiviado que escoar em superfície tem um processo de atenuação distinto daquele encontrado no contato do aterro com a unidade CPi1, onde a atenuação ocorre apenas por processos subterrâneos. Destaca-se nesse sentido, os seguintes processos de atenuação dos lixiviados que tem seu escoamento em superfície: (a) diluição em águas superficiais que sazonalmente atingem a planície do rio das Araras; (b) a evapotranspiração dos lixiviados que atingem as águas superficiais; (c) a oxidação por contato com a atmosfera; (d) a degradação pela ação de microorganismos em superfície.

Como, em determinado ponto, os locais de infiltração do lixiviado em superfície e subsuperfície se encontram, a área impactada do aquífero tem o aspecto de apenas uma pluma como mostra a **Figura 17**.

Os prováveis processos geoquímicos encontrados neste contexto de fontes de contaminação são descritos a seguir por compartimento identificado.

4.6.1 Grupo A – Montante – zona aeróbia

As águas a montante do aterro percolam as unidades CPi 1 e 2 (Grupo Itararé). Tratam-se de águas bicarbonatadas cálcio-magnesianas, empobrecidas em sulfato e cloreto, que foram classificadas como pertencentes à zona aeróbia. Possuem baixas concentrações de sólidos totais dissolvidos e alta concentração de oxigênio dissolvido. A matéria orgânica dissolvida apresenta baixas concentrações e o nitrogênio ocorre na forma de NO_3 . CH_4 e NH_4 não são detectados nessa zona redox. As características identificadas em CPi 1 e 2 não indicaram tratar-se de unidades geoquimicamente distintas.

O único ponto com ocorrência significativa de cloreto é o PMM-AT-01. Esta ocorrência não está relacionada ao aterro avaliado tendo em vista os sentidos identificados de fluxos subterrâneos.

Os índices de saturação de minerais carbonáticos são negativos em todos os poços de montante. Em PM-101, PMM-AT-01 foram detectadas condições de equilíbrio com hidróxidos de ferro. Os índices de saturação de caolinita calculados em PM-110 indicam que esse mineral está sendo formado por meio da dissolução de alumino-silicatos primários.

As águas de *background* do aluvião, analisadas a partir da amostra PM-107 (que possui filtro nas fácies argilosa e arenosa do aluvião), também possuem baixo conteúdo de sólidos dissolvidos e alta concentração de oxigênio dissolvido. São águas bicarbonatadas sódico-potássicas, levemente enriquecidas em cloreto e sulfato quando comparadas com as águas do Grupo Itararé. Os compostos orgânicos também apresentam baixas concentrações, e a forma mais abundante do nitrogênio é o orgânico. Os índices de saturação da água subterrânea indicaram condições de precipitação de hidróxidos de ferro (como goethita) e óxidos e hidróxidos de manganês (manganita e pirolusita). Neste setor, o aquífero é rico em matéria orgânica.

Considerando os critérios propostos por Barcelona e Holm (1991) e Heron, Christensen e Tjell (1994) é possível afirmar que as unidades aquíferas associadas ao Grupo Itararé (CPi1 e 2) e sedimentos aluvionares (Qa) possuem capacidade de oxidação. Desta forma elas podem contribuir para a atenuação da contaminantes

associados a aterros de resíduos sólidos pela formação de zonas-redox. Em CPi1 e 2 os principais parâmetros que contribuem com a capacidade de oxidação dos aquíferos são NO_3 e O_2 (em fase dissolvida) e Fe^{3+} (na fase sólida). Nos sedimentos aluvionares os principais parâmetros detectados que são atuantes na capacidade de oxidação são SO_4 e O_2 (em fase dissolvida) Fe^{3+} e Mn^{4+} (na fase sólida), além da matéria orgânica.

4.6.2 Grupo B – Aterro – zona metanogênica

A unidade denominada Aterro se refere aos resultados obtidos com os poços de monitoramento PMJ-01, 02 e 03 (que têm os filtros localizados parcialmente na unidade Qt1 - aterro de lixo) e PM-109 (que tem o filtro localizado logo abaixo do lixo, nos sedimentos aluvionares - Qa1 e Qa2, e Grupo Itararé - CPi1).

Esses poços sofrem influência direta do lixiviado, o qual se encontra em fase metanogênica. O PM-109 tem características geoquímicas semelhantes às encontradas no lixiviado, sendo provável que o lixiviado atinja este poço principalmente pela camada arenosa da base do aluvião (unidade Qa2).

Comparando os resultados das análises das amostras de águas subterrâneas representativas do Aterro com os resultados de montante é observado inicialmente um aumento exponencial da condutividade elétrica gerado pelo aporte de íons e matéria orgânica oriundos do lixiviado. As águas apresentam um aumento relativo nas concentrações de sódio, potássio e cloreto em relação às encontradas no Grupo Itararé, tornando-as predominantemente bicarbonatadas sódico-potássicas.

Nessa unidade foram detectados vários íons em concentrações superiores aos valores de intervenção estabelecidos pela Cetesb (São Paulo, 2005), a saber: Ba, B, Co, Cd, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na e Cl^- . Entre esses são destaques o Ba e o Cd, por apresentarem maior toxicidade. A DBO também é bastante elevada, superior aos limites estabelecidos pelo Conama (Brasil 2011b) para lançamento de efluentes.

As análises efetuadas indicaram que o comportamento dos íons encontrados junto ao aterro é controlado pelos seguintes processos geoquímicos: diluição e

dispersão, formação de complexos orgânicos e inorgânicos, reações redox, troca iônica e precipitação.

As mais prováveis reações redox são os seguintes:

- oxidação da matéria orgânica com geração de CO_2 (Wilhelm et al. 1994): $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (reação 1)
- oxidação do nitrogênio orgânico gerando NH_4 (Wilhelm et al. 1994): aminoácidos + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{compostos orgânicos}$ (reação 2)
- oxidação da matéria orgânica com redução do SO_4 (Christensen et al., 2001): $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (reação 3)
- oxidação da matéria orgânica com redução do Mn^{4+} e Mn^{3+} (Christensen et al., 2001):
 - $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (reação 4)
- oxidação da matéria orgânica com redução do Fe^{3+} (Christensen et al., 2001):
 - $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$ (reação 5)
- Metanogênese/ Mineralização fermentativa da matéria orgânica (Christensen et al., 2001):
 - $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (reação 6)

O processo de oxidação da matéria orgânica é o responsável pela instalação do ambiente redutor, na medida em que libera elétrons para o aquífero. Este processo também gera acidez, liberando íons H^+ . Os elétrons e íons H^+ liberados na água reagem com o nitrogênio orgânico, minerais de ferro, manganês e sulfato, reduzindo estes elementos e consumindo a acidez, elevando o pH da água.

A redução de sulfato foi observada apenas em PMJ-01, onde foi detectada a produção de H_2S segundo medição realizada com equipamento portátil. Nas águas associadas a esse mesmo poço foi constatado índices de saturação positivos para pirita e sulfeto de ferro amorfo.

A elevada concentração de K^+ e Na^+ observada nas amostras do lixiviado altera a composição dos solos impactados: análises de CTC de amostras de solos impactados e não impactados indicaram que ocorre troca catiônica envolvendo adsorção de K^+ e Na^+ e dessorção de Al^{3+} e Fe^{2+} . O Al^{3+} assim solubilizado é potencialmente precipitado na forma de gibbsita e/ou caulinita, e o Fe^{2+} na forma de siderita, conforme mostram os índices de saturação calculados a partir dos

resultados das análises de amostras líquidas (Tabela 5). A constatação da existência de troca catiônica com dessorção do Fe^{2+} , levanta a possibilidade de que a contribuição de Fe^{2+} por redução do Fe^{3+} não seja tão expressiva na zona metanogênica.

O excesso de HCO_3^- , Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} nas amostras de água desta zona também promovem a precipitação de calcita, dolomita e rodocrosita junto ao aterro.

4.6.3 Grupo C – Jusante - zona ferro e/ou manganês redutora

A jusante do aterro foi identificada uma zona-redox de redução de ferro e/ou manganês e foi inferida a existência de uma zona de desnitrificação na borda da pluma.

As águas amostradas a jusante do aterro, assim como no setor de montante, são bicarbonatadas cálcio-magnesianas. A redução do potássio em relação à zona metanogênica está relacionada à precipitação desse íon junto ao aterro. A condutividade elétrica e as concentrações de HCO_3^- e Cl^- são reduzidas em relação ao setor do aterro, porém permanecem altas em relação às amostras de *background*. As concentrações de oxigênio dissolvido permanecem similares às da zona metanogênica. CH_4 e DBO permanecem sendo detectados, indicando a presença de alguma matéria orgânica presente, ainda que provavelmente haja algum transporte de CH_4 por advecção.

A principal diferença entre a zona redox de ferro e/ou manganês e aquela existente na borda da pluma está nas concentrações Fe^{2+} e Mn^{2+} (onde um dos dois sempre se apresenta em maiores concentrações na zona de redução do ferro e/ou manganês) e NH_4^+ (íon não detectado na zona de desnitrificação).

As principais reações redox identificadas na zona de redução do ferro e/ou do manganês seguintes:

- oxidação da matéria orgânica com redução do Mn^{4+} e Mn^{3+} (reação 4);
- oxidação da matéria orgânica com redução do Fe^{3+} (reação 5)

A redução do Mn^{4+} e Mn^{3+} é corroborada pela possível dissolução da manganita e pirolusita, as quais possuem índices de saturação negativos em PM-

104 e positivos em PM-107, uma vez que ambos os poços estão situados nos sedimentos aluvionares. O Mn^{2+} produzido por meio desta reação está possivelmente relacionado com a rodocrosita, que, por sua vez, está em condições de equilíbrio químico com o aquífero. Ademais é interessante notar que o Mn^{2+} nos PMs-103, 104 e 106 possui concentrações até um pouco superiores que as encontradas na zona metanogênica. Esta condição é esperada segundo o esquema representativo de distribuição das zonas redox apresentado por Christensen et al. (2001). As concentrações detectadas em PM-104 indicam que o manganês atinge o rio das Araras em concentração superior ao limite de intervenção da Cetesb (São Paulo, 2005), porém inferior ao padrão de lançamento em corpos d'água estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – Conama (Brasil, 2011b), que é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

A redução do Fe^{3+} é mais evidente em PM-106, onde a concentração de Fe^{2+} (3 mg.L^{-1}) é superior à maior parte daquelas encontradas junto à zona metanogênica. O Fe^{2+} produzido nesse poço está provavelmente relacionado com a siderita que, por sua vez, está em condições de equilíbrio com a siderita. Assim como para o manganês, essa condição é esperada para zonas de redução de ferro, segundo Christensen et al. (2001).

Os resultados obtidos indicam que as amostras coletadas em PM-102, PM-105 e PM-108 estão próximas às bordas das plumas. Nesses poços não foram identificadas concentrações superiores aos valores de referência consultados, ainda que tenham a qualidade das suas águas alteradas composicionalmente pela presença do aterro. As águas em PM-102 foi classificada como pertencente à zona de redução do ferro e manganês em função da detecção de manganês e, principalmente, pela elevada concentração de metano e pela presença do íon amônio.

As águas em PM-105 e PM-108 estão na borda da pluma e infere-se que estejam em zona de desnitrificação. PM-108 está localizada na lateral da pluma, o que é coerente com a sua classificação. PM-105 é par multinível de PM-104; devido à pequena distância entre os filtros entre esses dois poços (cerca de 0,7 m) e o fluxo ascendente constatado no local, a principal hipótese utilizada para explicar a classificação da amostra coletada em PM-105 seria a presença de difusão de íons

de PM-104 (de maior condutividade elétrica) para PM-105 (de menor condutividade elétrica).

A não ocorrência de amônio em PM-105 e PM-108 pode estar relacionada à adsorção desse íon antes de atingir a região desses poços e/ou à ocorrência sequencial das seguintes reações (Christensen et al., 2001):

- oxidação do amônio (nitrificação):

- desnitrificação:

O modelo hidrogeológico e geoquímico obtido, resultado de um processo iterativo de interpretação dos resultados obtidos até o momento, deve servir de base para estudos e atividades futuras a serem desenvolvidos no Aterro Araras, na medida em que novos dados forem sendo obtidos ou técnicas de análise forem sendo desenvolvidas.

5 CONCLUSÕES

A revisão bibliográfica realizada indicou que os estudos associados a geoquímica de águas subterrâneas impactadas por resíduos sólidos devem ser pautados no conhecimento da fase em que se encontra o aterro e nas características básicas do meio físico local. Nesse sentido são praticamente ausentes na literatura trabalhos que abordem o impacto do lixiviado em fase ácida na água subterrânea. Foi observado também que virtude da complexidade dos processos ocorrentes e as diversas fontes de substâncias presentes no interior do aterro, os lixiviados podem apresentar uma larga gama de substâncias, os quais podem ser agrupados em matéria orgânica dissolvida, íons maiores, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos.

Os resultados do tratamento dos dados de campo e laboratório indicaram que o aterro de Araras está em fase metanogênica e que promove a alteração da qualidade das águas subterrâneas locais, propiciando a formação de zonas redox características de áreas impactadas por este tipo de fonte de contaminação.

A geometria da pluma que abrange as zonas redox resultantes do impacto do lixiviado possui importante controle imposto pelo arcabouço geológico e pelos fluxos superficiais e subterrâneos.

Do ponto de vista da geologia são destaques: (a) a camada de solos argilosos de alteração do sill de diabásio que, no setor onde está presente, protege o aquífero subjacente; (b) a camada contendo a fácies arenosa da base do aluvião que propicia maior fluxo subterrâneo no sentido do rio das Araras; e (c) o dique de diabásio que provavelmente impede o fluxo subterrâneo local sob o rio das Araras.

Do ponto de vista do fluxo subterrâneo é destaque a ocorrência do fluxo descendente constatado no setor da encosta e ascendente no setor da planície de inundação do rio das Araras. Esta condição propicia, para os poluentes que tem contato com as águas subterrâneas no setor de encosta, maior tempo de trânsito, de tal forma a não atingirem o rio das Araras. O fluxo superficial de maior destaque é o

de lixiviado por sobre a planície de inundação. Esse lixiviado é formador da pluma com maior potencial de atingir o rio das Araras.

As zonas-redox identificadas, com base em critérios desenvolvidos especificamente para este aterro, foram: a montante do aterro, uma zona aeróbia; junto do aterro, uma zona metanogênica (corroborando com a fase do aterro); e a jusante do aterro uma zona de redução de ferro e/ou manganês. Contornando a zona de redução de ferro /ou manganês foi inferida a existência de uma zona de desnitrificação.

Na zona aeróbia não foram identificadas alterações na qualidade das águas em decorrência do aterro estudado; nessa zona as águas possuem baixa condutividade elétrica. Existe capacidade de oxidação principalmente pela presença de NO_3 e O_2 (em fase dissolvida) e Fe^{3+} e Mn^{4+} (na fase sólida). A montante do aterro estas águas são bicarbonatadas cálcio magnesianas e contém nitrato. No poço de background em aluvião as águas são bicarbonatadas sódico-potássicas.

Na zona metanogênica ocorre um aumento exponencial de condutividade elétrica e um aumento das concentrações de sódio, potássio e cloreto em relação às águas de montante. As principais reações redox identificadas são oxidação da matéria orgânica associadas a: geração de CO_2 , NH_4^+ e CH_4 e redução do SO_4^- , Mn^{4+} , Mn^{3+} e, possivelmente, Fe^{3+} . Os seguintes parâmetros, associados ao lixiviado, são encontrados em desacordo com os valores de referência: amônio, bário, boro, cobalto, cádmio, ferro II, manganês II, sódio, cloreto, sólidos totais dissolvidos, DBO e metano. Embora tenham sido detectados alguns XOCs no lixiviado e a jusante dele, nenhum desses compostos atingiu concentrações superiores aos limites de intervenção considerados.

A jusante do aterro as águas são classificadas, como no setor de montante, como bicarbonatadas cálcio-magnesianas devido à precipitação do potássio junto ao aterro. As principais reações redox identificadas na zona de redução do ferro e/ou do manganês são relacionadas à oxidação da matéria orgânica com redução do Fe^{3+} , Mn^{4+} e Mn^{3+} . As ocorrências dessas reações são corroboradas pela possível dissolução da manganita e pirolusita e a condição de equilíbrio químico com a rodocrosita e a siderita. Co, Mn^{2+} , Fe^{2+} foram identificados nessa zona em concentrações acima dos limites de potabilidade. Apenas Mn^{2+} , acima do limite de potabilidade e abaixo do limite de lançamento de efluentes foi identificado.

identificado no poço de monitoramento localizado junto ao rio das Araras. A zona de nitrificação foi inferida considerando a existência de águas pouco impactadas na borda da zona de redução do ferro ou manganês. Nessa zona não foram poluentes acima dos limites de potabilidade.

Além das reações redox características destas zonas, outros processos contribuem para a atenuação das concentrações dos contaminantes detectados. Para o lixiviado que escoar sobre a planície de inundação ocorrem: (a) diluição em águas superficiais que sazonalmente atingem a planície inundação; (b) evapotranspiração dos lixiviados que atingem as águas superficiais; (c) oxidação por contato com a atmosfera; (d) degradação pela ação de microorganismos em superfície. Em subsuperfície ocorrem os seguintes processos: (a) diluição por águas subterrâneas provenientes de montante; (b) dispersão; (c) troca iônica do Fe(II) e Al(III) por K e Na; (d) formação de complexos orgânicos e inorgânicos; (e) dissolução e (f) precipitação.

Por fim é possível afirmar que os métodos de investigação empregados permitiram a elaboração de um modelo conceitual hidrogeológico e geoquímico que explicasse os principais processos que controlam o comportamento das substâncias oriundas do lixiviado que alteram a qualidade das águas subterrâneas locais. Entretanto, persistem algumas lacunas que poderiam ser preenchidas por meio de novas investigações e estudos ambientais como por exemplo, aqueles que possibilitem o melhor entendimento dos fluxos de partículas e transportes de contaminantes a jusante do aterro.

Assim, o modelo hidrogeológico e geoquímico obtido deve servir de base para estudos e atividades futuras a serem desenvolvidos no Aterro Araras, na medida em que novos dados forem sendo obtidos ou técnicas de análise forem sendo desenvolvidas.

6 REFERÊNCIAS

ABU-RUKAH, Y.; AL-KOFAHI, O. The assessment of the effect of landfill leachate on ground-water quality—a case study. El-Akader landfill site—north Jordan. **Journal of Arid Environments**, v. 49, n. 3, p. 615-630, 2001.

ALLISON, J. D.; BROWN, D. S.; NOVO-GRADAC, K. J. **Minteqa2/Prodefa2**, A Geochemical Assessment Model For Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual; U. S. Environmental Protection Agency EPA/600/3-91/021: Athens, Georgia, 1991.

ALVES, C. F. C.; BERTOLO, R. A. Geoquímica de águas subterrâneas impactadas por aterros de resíduos sólidos. **Águas Subterrâneas**. Submetido.

APPELO, C. A.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. A.A. Balkema:, Leiden, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.484**: Solo – Sondagens de Simples Reconhecimento – Método de Ensaio. Rio de Janeiro. 2001. 17 p

_____. **NBR 10.004**: Classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004a. 21 p.

_____. **NBR 15.495-1**: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados – Parte 1: Projeto e construção. Rio de Janeiro. 2007b. 25 p.

_____. **NBR 15.495-2**: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados – Parte 2: Desenvolvimento. Rio de Janeiro. 2008. 24 p.

_____. **NBR 15492**: Sondagens de reconhecimento para fins de qualidade ambiental - Procedimento. Rio de Janeiro, 2007a. 31 p.

_____. **NBR 15847**. Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Método de purga. Rio de Janeiro. 2010. 15 p.

_____. **NBR 15935**: Investigações ambientais - Aplicação de métodos geofísicos. Rio de Janeiro, 2011. 22 p.

_____. **NBR ISO/IEC 17025**. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro. 2005.

BAEDECKER, M. J.; APGAR, M. A. **Hydrogeochemical Studies at a Landfill in Delaware**. In: G. S. Committee; Groundwater Contamination. p.127-138. Washignton, DC: National Academic Press, 1984.

BAEDECKER, M. J.; BACK, W. Modern marine sediments as a natural analog to the chemically stressed environment of a landfill. **Journal of Hydrology**, v. 43, p. 393-414. 1979b.

BAEDECKER, M. J.; BACK, W. Hydrogeological Process and Chemical Reactions at a Landfill. **Ground water**, v. 17, n. 5, p. 429-445, 1979a.

BARBOSA, R.; OTERO, O. Caracterização da pluma de poluição originada por depósito de lixo urbano. **Geochimica Brasiliensis**, v. 13, n. 1, p. 51-65, 1999.

BARCELONA, M. J.; HOLM, T. R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1565-1572, 1991.

BARNES, K.; CHRISTENSON, S.; KOLPIN, D.; et al. Pharmaceuticals and other organic waste water contaminants within a leachate plume downgradient of a municipal landfill. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 24, n. 2, p. 119-126, 2004.

BAUN, A.; LEDIN, A.; REITZEL, L. A.; BJERG, P. L.; CHRISTENSEN, T. H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills--chemical analysis and toxicity tests. **Water research**, v. 38, n. 18, p. 3845-58. doi: 10.1016/j.watres.2004.07.006, 2004.Li et al. (2009).

BAUN, A.; REITZEL, L. A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. L. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, p. 269-291, 2003.

BAUN, D.; CHRISTENSEN, T. Speciation of Heavy Metals in Landfill Leachate: A Review. **Waste Management & Research**, n. 22, p. 3-23, 2004.

BENSON, R. C.; GLACCUM, R. A.; NOEL, M. R. **Geophysical Techniques for Sensing Buried Wastes and Waste Migration**. EPA-600/7-84-064. Las Vegas: 1982. USEPA.

BJERG, P. L.; KJELDSEN, P.; CHRISTENSEN, T. H.; COZZARELLI, I. The Groundwater Geochemistry of Waste Disposal Facilities. In: H. D. Holland; K. K. Turekian; **Treatise on Geochemistry**. 1ª ed., p.579-612. Amsterdam: Elsevier, 2003.

BJERG, P.; CHRISTENSEN, T. A field experiment on cation exchange-affected multicomponent solute transport in a sandy aquifer. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 12, p. 269-290, 1993.

BJERG, P.; RUGGE, K.; PEDERSEN, J.; CHRISTENSEN, T. Distribution of Redox-Sensitive Groundwater Quality Parameters Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 5, p. 1387-1394, 1995.

BOCANEGRA, E.; MASSONE, H.; MARTÍNEZ, D.; CIVIT, E.; FARENGA, M. Groundwater contamination: risk management and assessment for landfills in Mar del Plata, Argentina. **Environmental Geology**, v. 40, n. 6, p. 732-741, 2001.

BRAGA, A. C. **Geofísica Aplicada**. Módulo: Métodos Geoeletricos Aplicados nos Estudos de Captação e Contaminação das Águas Subterrâneas IGCE/ Unesp. p.79. Rio Claro: IGCE/Unesp, 2007.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 mai.2011. 2011b. Disponível em: < www.mma.gov.br/port/conama > Acesso em 18 jan.2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 dez.2011. 2011a. Disponível em: < http://portal.saude.gov.br/portal/svs/visualizar_texto.cfm?idtxt=21227 >. Acesso em 18 jan.2012.

BRUN, A.; ENGESGAARD, P.; CHRISTENSEN, T. H.; ROSBJERG, D. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: Vejen landfill, Denmark. **Journal of Hydrology**, v. 256, n. 3-4, p. 228-247, 2002.

CAMPOS H. C. N. S. **Caracterizacao e cartografia das provincias hidrogeoquimicas do Estado de Sao Paulo**. 1993. 177 f. + 1 mapa. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CAMPOS, H. C. N. S. Águas subterrâneas na Bacia do Paraná. **Geosul**, v. 19, n. 37, p. 47-65, 2004.

CARNEIRO, C. D.; CUNHA, C. A.; CAMPANHA, G. A. A teoria e a prática em geologia e o eterno retorno. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 23, n. 4, p. 339-346, 1993.

CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA. **Clima dos Municípios Paulistas**. Disponível em: [www.cpa.unicamp.br /outras-informacoes/clima_muni_038.html](http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_038.html) > Acesso em 17 jan.2012.

CHEN, P. Assessment of leachates from sanitary landfills: Impact of age, rainfall, and treatment. **Environment International**, v. 22, n. 2, p. 225-237, 1996.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P. Basic biochemical process in landfills. In: Christensen, T. H., Cossu, R., Stegmann, R. Sanitary landfilling process technology and environmental impacts. Academic Press: London, 1989

CHRISTENSEN, T.; KJELDSEN, P.; JENSEN, D.; ET AL. Biogeochemistry of landfill leachate plumes: review. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659-718. doi: 10.1016/S0883-2927(00)00082-2, 2001.

CHRISTENSON, S. C.; COZZARELLI, I. M. U.S. **The Norman Landfill Environmental Research Site: What Happens to the Waste in Landfills?**; USGS: Oklahoma, 2003.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MOGI GUAÇU - CBH-MOGI – **Diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu**. Relatório Zero. Mogi-Guaçu: 1999. 219 pp + anexos. Disponível em < http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/sigrh_home_colegiado.exe?TEMA=RELATORIO&COLEGIADO=CRH/CBH-MOGI&lwgactw=273792 >. Acesso em 10 jan.2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. São Paulo, **Decisão de Diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005**. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo

– 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em < www.cetesb.sp.gov.br >. Acesso em 17 jan.2012.

COZZARELLI, I. M.; BÖHLKE, J. K.; MASONER, J.; ET AL. Biogeochemical Evolution of a Landfill Leachate Plume, Norman, Oklahoma. **Ground water**, v. 49, n. 5, p. 663-687, 2011.

COZZARELLI, I. M.; SUFLITA, J. M.; ULRICH, G. A.; ET AL. Geochemical and Microbiological Methods for Evaluating Anaerobic Processes in an Aquifer Contaminated by Landfill Leachate. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 18, p. 4025-4033, 2000.

CRITTO, A.; CARLON, C.; MARCOMINI, A. Characterization of contaminated soil and groundwater surrounding an illegal landfill (S. Giuliano, Venice, Italy) by principal component analysis and kriging. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 122, n. 2, p. 235-44, 2003.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater geochemistry**. Fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers: New York, 1997.

Ehrig, H. J. **Water and elements balances of landfills**; Baccini, P. ed. Springer: Berlin, 1988.

EHRIG, H-J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 53-68, 1983.

ELIS V. R. **Avaliação da aplicabilidade de métodos elétricos de prospecção geofísica no estudo de áreas utilizadas para disposição de resíduos**. 264 p. Tese (Doutorado em Geociências). – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1999.

ERSKINE, A. Transport of ammonium in aquifers: retardation and degradation. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, v. 33, p. 161-170, 2000.

FANNIN, C. A.; ROBERTS, R. D. Mature land II waste geochemical characteristics and implications for long-term secondary substance release. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 6, p. 369-377, 2006.

FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. 2nd ed. Prentice Hall: New Jersey. 1999.

FILHO, I. D.; MÜHLEN, C. V.; CARAMÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

FREEZE, R. A. E CHERRY, J. A. **Groundwater**. Englewoods Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1979. 604 p.

FREITAS, J. G.; FLETCHER, B.; ARAVENA, R.; BARKER, J. F. Methane production and isotopic fingerprinting in ethanol fuel contaminated sites. **Ground water**, v. 48, n. 6, p. 844-57, 2010.

GALLAS, J. D.; TAIOLI, F.; MALAGUTTI FILHO, W. Induced polarization, resistivity, and self-potential: a case history of contamination evaluation due to landfill leakage. **Environmental Earth Sciences**, v. 63, p. 251-261. doi: 10.1007/s12665-010-0696-y, 2011.

GIBBONS, R. D., DOLAN, D. G., MAY, H. et al. Statistical Comparison of Leachate from Hazardous, Codisposal, and Municipal Solid Waste Landfills. **Groundwater monitoring remediation**, v. 19 n 4, p. 57-72, 1999

GOOGLE EARTH. Imagens de satélite de 2004 e 2010 da região de Araras, SP, Brasil. 2012. Acesso em 17 jan.2012.

GRIEKEN R.E.V., MARKOWICZ A.A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. Marcel Dekker, New York, 983 pp. Pennsylvania, USA. 2002.

HEM, D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics** of Natural WaterText. 3 th ed. Dallas: USGS, 1989. 263 p.

HERON, G.; BJERG, P.; GRAVESEN, P.; LUDVIGSEN, L.; CHRISTENSEN, T. Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 29, p. 301-317, 1998.

HERON, G.; CHRISTENSEN, T. H. Impact of Sediment-Bound Iron on Redox Buffering in a Landfill Leachate Polluted Aquifer (Vejen, Denmark). **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 187-192. doi: 10.1021/es00001a024, 1995.

HERON, G.; CHRLSTENSEN, T. H.; TJELL, J. C. Oxidation Capacity of Aquifer Sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 153-158, 1994.

ICDD - International Centre for Diffraction Data. **Powder Diffraction File**, PDF2. 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008**. 1ª ed., IBGE: Rio de Janeiro, 2010.

INSTITUTO GEOGRÁFICO E CARTOGRÁFICO – IGC (São Paulo, SP). **Projeto Macro Metrópole**: carta topográfica. São Paulo, 1979. 1 carta topográfica. Escala 1:10.000. Folha 63-94.

INTERSTATE TECHNOLOGY REGULATORY COUNCIL - ITRC. **Characterization, Design, Construction, and Monitoring of Bioreactor Landfills**; ITRC: Washington DC, 2006.

JAGER E, XANDER L, RUBEN H.(1989) Medical waste. 1. Microbiologic studies of various specialists at a large and small hospital in comparison to housekeeping waste. **Zentralblatt fur Hygiene und Umweltmedizin**. v. 188, 343–364.

JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, T. H. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2139-2147, 1999.

JORSTAD, L. B.; JANKOWSKI, J.; ACWORTH, R. I. Analysis of the distribution of inorganic constituents in a landfill leachate-contaminated aquifer Astrolabe Park, Sydney, Australia. **Environmental Geology**, v. 16, p. 263-272, 2004.

KAMATA, R.; SHIRAISHI, F.; NAKAJIMA, D.; KAGEYAMA, S. Estrogenic effects of leachates from industrial waste landfills measured by a recombinant yeast assay and transcriptional analysis in Japanese medaka. **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 101, n. 2, p. 430-7, 2011.

KEHEW, A. E. **Applied chemical hydrogeology**, 1st ed., Prentice-Hall: Upper Saddle River, 2001.

KJELDSEN, P., PEDERSEN, O. F., SCHMIDT, C. U., LINDHARDT, B. Delineation of a landfill leachate plume by soil gas surveying. In: Fifth International Landfill Symposium. **Proceedings...** Sardinia : CISA, Univ. of Cagliari, 1995, p. 575-582.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; ET AL. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336. doi: 10.1080/10643380290813462, 2002.

KJELDSEN, P.; CHRISTENSEN, T. Soil attenuation of acid phase landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 2, p. 247-263, 1984.

KJELDSEN, P.; CHRISTOPHERSEN, M. Composition of leachate from old landfills in Denmark. **Waste Management & Research**, n. 19, p. 249-256, 2001.

KLINCK, B. A.; STUART, M. E. **Human health risk in relation to landfill leachate quality**; Overseas G. ed.; British Geological Survey: Keyworth, UK, 1999.

LAGO, A. L.; ELIS, V. R.; GIACHETI, H. L. Aplicacao integrada de métodos geofísicos em uma área de disposicao de resíduos sólidos urbanos em Bauru-SP. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 24, n. 3, p. 357-374, 2006.

LANDIM, P.M.B; COTTAS, L.R.; FIORI, P. et al. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. Rio Claro, 1982. 1 mapa. Escala: 1:250.000. Folha Campinas.

LEE, J.; CHEON, J.; KWON, H.; ET AL. Attenuation of landfill leachate at two uncontrolled landfills. **Environmental Geology**, v. 51, n. 4, p. 581-593, 2006.

LI, R.; YUE, D.; LIU, J.; NIE, Y. Size fractionation of organic matter and heavy metals in raw and treated leachate. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 29, n. 9, p. 2527-33, 2009.

LINDBERG, R. D.; RUNNELLS, D. D. Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modelling. **Science**, v. 225, p. 925-927, 1984.

LOIZIDOU, M.; KAPETANIOS, E. Effect of leachate from landfills on underground water quality. **The Science of The Total Environment**, v. 128, n. 1, p. 69-81, 1993.

LØNBORG, M. J.; ENGESGAARD, P.; BJERG, P. L.; ROSBJERG, D. A steady state redox zone approach for modeling the transport and degradation of xenobiotic organic compounds from a landfill site. **Journal of contaminant hydrology**, v. 87, n. 3-4, p. 191-210. doi: 10.1016/j.jconhyd.2006.05.004, 2006.

LOPES M.G.A.; CONDE M.C. O aterro sanitário como bioreactor: desafios geotécnicos. **Geotecnia**. v. 114, p. 47-70, 2008.

LORAH, M. M.; COZZARELLI, I. M.; BÖHLKE, J. K. Biogeochemistry at a wetland sediment-alluvial aquifer interface in a landfill leachate plume. **Journal of contaminant hydrology**, v. 105, n. 3-4, p. 99-117, 2009.

LUDVIGSEN, L.; ALBRECHTSEN, H.; RINGELBERG, D.; EKELUND, F.; CHRISTENSEN, T. Distribution and Composition of Microbial Populations in a Landfill Leachate Contaminated Aquifer (Grindsted, Denmark). **Microbial Ecology**, v. 37, n. 3, p. 197-207, 1999.

LYNGKILDE, J.; CHRISTENSEN, T. H. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 10, n. 4, p. 291-307. doi: 10.1016/0169-7722(92)90012-4, 1992.

LYNGKILDE, J.; CHRISTENSEN, T. H. Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 10, p. 273-289, 1992a.

MACFARLANE, D. S.; CHERRY, J. A.; GILLHAM, R. W.; SUDICKY, E. A. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study. 1 Groundwater Flow and Plume Delineation. **Journal of Hydrology**, v. 63, p. 1-29, 1983.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 6th Ed., Boca Raton, Lewis Publishers, 811p., 1994.

MARTINEZ, D.; MASSONE, H.; CERÓN GARCIA, J.; FARENGA, M.; FERRANTE, A. Hidrogeoquímica del área de disposición final de residuos de Mar del Plata, Argentina. **Boletín Geológico y Minero**, n. 114, p. 237-246, 2003.

MATTOSO, V. D.; SCHALCH, V. Hospital waste management in Brazil: A case study. **Waste Management & Research**, v. 19, p. 567-572, 2001.

MCBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1995.

MCLAREN, R. G.; CAMERON, K. C. **Soil science**. Sustainable production and environmental protection. Oxford University Press, Auckland, 1996.

MCMAHON, J HEATHCOTE, M. C. **Guide to Good Practice for the Development of Conceptual Models** and the Selection and Application of Mathematical Models of Contaminant Transport Processes in the Subsurface National Groundwater & Contaminated Land Centre. National G ed., p.121. Bristol: Environment Agency, 2001.

MURRAY, J.; ROUSE, J. V.; CARPENTER, A. B. Groundwater contamination by sanitary landfill leachate and domestic wastewater in carbonate terrain: Principal source diagnosis, chemical transport characteristics and design implications. **Water Research**, v. 15, n. 6, p. 745-757, 1981.

NICHOLSON, R.; CHERRY, J.; REARDON, E. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study 6. Hydrogeochemistry. **Journal of Hydrology**, v. 63, n. 1-2, p. 131-176. doi: 10.1016/0022-1694(83)90226-3, 1983.

OMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates--400 parameters and compounds. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 28, n. 10, p. 1876-91. doi: 10.1016/j.wasman.2007.06.018, 2008.

PARISOT, E. H.; GUIGUER, N.; REBOUÇAS, A. C.; CABRAL, D.; DUARTE, U. Monitoramento das águas subterrâneas adjacentes ao aterro sanitário de Taubaté (SP) - primeiros resultados. **Boletim IG-USP: Série Científica**, v. 16, p. 32-45, 1985.

PARKHURST, B. D.; APPELO, C. A. **User' s guide to Phreeqc (version 2)** - a computer program for speciation, and inverse geochemical calculations. Report 99-4259. Denver, Colorado: U.S. Geological Survey, 1999. 326 p.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Sciences Discussions**, v. 4, n. 2, p. 439-473, 2007.

PERROTA M.M., SALVADOR E.D., LOPES R.C., et al. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: CPRM, 2005. Escala 1:750.000.

POHLAND, F.; HARPER, S. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills**. p.165. Washington DC, 1985.

PONÇANO, W.L., CARNEIRO, C.D.R., BISTRICHI, CA., et al. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1981. 94p.

RAPTICAPUTO, D.; VACCARO, C. Geochemical evidences of landfill leachate in groundwater. **Engineering Geology**, v. 85, n. 1-2, p. 111-121, 2006.

REGATTIERI, S. M.; CECCATO, M.; BERTOLO, R. A. Cobalto em Águas Subterrâneas: poluição , anomalia geoquímica, erro analítico ou padrão ambiental

restritivo? II Congresso Internacional de meio ambiente subterrâneo, **Anais...** p. 2-5, 2011.

REGEA GEOLOGIA E ESTUDOS AMBIENTAIS – REGEA LTDA. Relatório de avaliação ambiental preliminar e investigação confirmatória de contaminação dos solos e águas subterrâneas para o aterro de resíduos sólidos de Araras. **Relatório 1420R/08 Rev1**. São Paulo: 2008. Prefeitura do Município de Araras.

ROLIM, G.S.; SENTELHAS, P.C. **Balanço Hídrico Normal por Thornthwaite & Mather (1955) para o Estado de São Paulo**. 1999. Departamento de Física e Meteorologia ESALQ-USP. 1 CD-ROM. BHnorm V5.0.

ROLING, W. F.; VAN-BREUKELEN, B. M.; BRASTER, M.; LIN, B.; VAN-VERSEVELD, H. W. Relationships between Microbial Community Structure and Hydrochemistry in a Landfill Leachate-Polluted Aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 10, p. 4619-4629, 2001.

ROSE, S.; LONG, A. Monitoring Dissolved Oxygen in Ground Water: Some Basic Considerations. **Ground Water Monitoring & Remediation**, p. 93-97, 1988.

SANDER, R. **Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry**. Version 3. Max-Planck Institute of Chemistry. 99 p. Mainz, Germany. 1999.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977**. dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, e dá providências correlatas. Disponível em <http://www.mp.sp.gov.br/portal/page/portal/cao_urbanismo_e_meio_ambiente/legislacao/leg_estadual/leg_est_decretos/Decreto%20n%C2%BA%2010755-77.htm>. Acesso em 10 jan.2012.

SCHWARZENBACH, R.; WESTALL, J. Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies. **Environmental Science & Technology**, , n. 8, p. 1360-1367, 1981.

SHEPARD F. P. Revised Nomenclature for Depositional Coastal Features. **American Association of Petroleum Geologists**, 36:1902-1912. 1954.

SHEPHERD, R. G. Correlation of permeability and grain size. **Ground water**, v. 27, n. 5, p. 633-638, 1989.

SINGH, U. K.; KUMAR, M.; CHAUHAN, R.; JHA, P. K. Assessment of the impact of landfill on groundwater quality: A case study of the Pirana site in western India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 141, p. 309-321, 2008.

SOUTO, G. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros** - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping"). 371 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SUFLITA, J. M.; GERBA, C. P.; HAM, R. K.; PALMISANO, A. C. The world' s largest landfill. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 8, p. 1486-1495, 1992.

TUXEN, N.; ALBRECHTSEN, H.; BJERG, P. L. Identification of a reactive degradation zone at a landfill leachate plume fringe using high resolution sampling and incubation techniques. **Journal of contaminant hydrology**, v. 85, n. 3-4, p. 179-94. doi: 10.1016/j.jconhyd.2006.01.004, 2006.

TUXEN, N.; EJLSKOV, P.; ALBRECHTSEN, H.; ET AL. Application of natural attenuation to ground water contaminated by phenoxy acid herbicides at an old landfill (Sjoelund, Denmark). **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 23, n. 4, p. 48-58, 2003.

VAN BREUKELEN, B. M. Natural Attenuation of Landfill Leachate: a Combined Biogeochemical Process Analysis and Microbial Ecology Approach. **Vrije Universiteit Amsterdam**, 2003.

VAN BREUKELEN, B. M.; ROLING, W.; GROEN, J.; GRIFFIOEN, J.; VERSEVELD, H. W. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume ". **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, p. 245 - 268. doi: 10.1016/S0169-7722(03)00003-2, 2003.

VIDAL, A. C. **Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo**. 2002. 122 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1993.

WEISS, J. V.; COZZARELLI, I. M. Biodegradation in contaminated aquifers: incorporating microbial/molecular methods. **Ground water**, v. 46, n. 2, p. 305-22, 2008.

WILHELM, S. R.; SCHIFF, S. L.; CHERRY, J. A. Biogeochemical evolution of domestic waste water in septic systems: 1. conceptual model. **Ground water**, v. 32, n. 6, p. 905-916, 1994.

ZHANG, H.; CHANG, C.; LÜ, F.; ET AL. Estrogenic activity of fractionate landfill leachate. **The Science of the total environment**, v. 407, n. 2, p. 879-86, 2009.

ZUME, J. T.; TARHULE, A.; CHRISTENSON, S. Subsurface Imaging of an Abandoned Solid Waste Landfill Site in Norman, Oklahoma. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 26, n. 2, p. 62-69, 2006.

APÊNDICE 1 – PERFIS LITOLÓGICOS DAS SONDAGENS E CONSTRUTIVOS DOS POÇOS DE MONITORAMENTO

LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE INVESTIGAÇÃO

LEGENDA

HOLOCENO

- Qt - Depósitos tecnogênicos
- Qt-1-Aterro de lixo
- Aterro de solo

Qa - Depósitos aluvionares

- Qa-1-Aluvião argiloso
- Qa-2-Aluvião arenoso

CRETÁCIO INFERIOR

- Ksg - Intrusivas básicas
- Ksg-1-Solo de alteração de rocha (sill de diabásio)

CARBONÍFERO-PERMIANO

- CPI - Grupo Iitaré
- CPI-1-Solos de alteração de rocha sedimentares (argilas e areias)
- CPI-2-Rocha alterada mole (siltitos e arenitos)

Perfis Litológicos de Sondagens e Construtivos de Poços de Monitoramento

CPi - Grupo Itararé

CPi-1-Solos de alteração de rocha sedimentares (argilas e areias)

CPi-2-Rocha alterada mole (siltitos e arenitos)

APÊNDICE 2 – DADOS DE ENTRADA DO SOFTWARE PHREEQC PARA MODELAÇÃO GEOQUÍMICA

SOLUTION 1 PM-101

temp 25.2
 pH 6.2
 pe 1.5
 redox pe
 units ug/l
 density 1
 Al 0
 Alkalinity 26000 as HCO₃
 B 6.48
 Ba 27.8
 Ca 4654
 Cl 1500
 Cu 0
 F 0
 K 739
 Mg 3217
 Na 3000
 Pb 0
 P 0
 S(6) 0
 Si 22700
 Zn 40.9
 N(5) 200 as NO₃
 Br 0
 Cr 0
 Ni 0
 Mo 0
 O(0) 5800
 Sr 20
 Fe 10
 Mn 10
 N(-3) 78
 -water 1 # kg

SOLUTION 2 PM-102

temp 27.9
 pH 6.53
 pe 4
 redox C(-4)/C(4)
 units ug/l
 density 1
 Al 0
 Alkalinity 198000 as HCO₃
 B 3.13
 Ba 219.7
 Ca 13568
 Cl 6900
 Cu 0.22
 F 300
 K 2864
 Mg 14248
 N(-3) 1167
 Na 8337
 Pb 0
 P 0
 Si 38300
 Zn 4.92
 N(5) 0
 Br 34
 Cr 0
 Ni 0
 Mo 0
 C(-4) 4500
 S(6) 2800
 Mn 20
 -water 1 # kg

SOLUTION 3 PM-103

temp 29
 pH 6.33
 pe 4
 redox C(-4)/C(4)
 units ug/l
 density 1
 Al 1.76
 Alkalinity 270000 as HCO₃
 B 0
 Ba 418.8
 Ca 16518
 Cl 40600

Cu 0
 F 0
 K 4295
 Mg 25558
 N(-3) 1789
 Na 10988
 Pb 0
 P 0
 S(6) 0
 Si 25600
 Zn 2.4
 N(5) 0
 Br 145
 Cr 0
 Ni 0
 Mo 0
 C(-4) 131
 Sr 220
 Fe 570
 Mn 1740
 -water 1 # kg

SOLUTION 4 PM-104

temp 23.8
 pH 6.94
 pe 4
 redox C(-4)/C(4)
 units ug/l
 density 1
 Al 0
 Alkalinity 240000 as HCO₃
 B 2.12
 Ba 326.2
 Ca 21598
 Cl 74900
 Cu 0
 F 0
 K 5286
 Mg 23048
 N(-3) 1322
 Na 30008
 Pb 0
 P 0
 S(6) 0
 Si 42600
 Zn 0
 N(5) 0
 Br 165
 Cr 0
 Ni 0
 Mo 0
 C(-4) 20
 Sr 260
 Fe 770
 Mn 990
 -water 1 # kg

SOLUTION 5 PM-105

temp 22.4
 pH 6.84
 pe 3.8
 redox pe
 units ug/l
 density 1
 Al 0
 Alkalinity 153000 as HCO₃
 B 0
 Ba 133.7
 Ca 14348
 Cl 24300
 Cu 0
 F 0
 K 1808
 Mg 12878
 Na 7687
 Pb 0
 P 0
 S(6) 0
 Si 34200
 Zn 0
 Br 0

Cr	0	Alkalinity	160000 as HCO ₃
Ni	0	B	0
Mo	0	Ba	172.6
Sr	170	Ca	17978
O(0)	1200	Cl	11100
Fe	40	Cu	0
-water	1 # kg	F	700
		K	225.1
SOLUTION 6 PM-106		Mg	23708
temp	24.8	Na	11938
pH	6.55	Pb	0
pe	4	P	0
redox	C(-4)/C(4)	S(6)	2700
units	ug/l	Si	39100
density	1	Zn	15.1
Al	0	N(5)	0
Alkalinity	110000 as HCO ₃	Br	70
B	0	Cr	0
Ba	139.7	Ni	0
Ca	26860.5	Mo	0
Cl	27300	C(-4)	750
Cu	0	Sr	100
F	0	Fe	30
K	3918.3	Mn	20
Mg	22380.9	-water	1 # kg
N(-3)	856		
Na	15029	SOLUTION 9 PM-109	
Pb	0	temp	28.1
P	0	pH	6.86
S(6)	0	pe	4
Si	12000	redox	C(-4)/C(4)
Zn	50.6	units	ug/l
N(5)	0	density	1
Br	188	Al	16.3
Cr	0	Alkalinity	800000 as HCO ₃
Ni	0	B	132.8
Mo	0	Ba	3824
C(-4)	460	Ca	91478
Sr	100	Cl	345000
Fe	3000	Cu	0
Mn	520	F	0
-water	1 # kg	K	106798
		Mg	55498
SOLUTION 7 PM-107		Na	141998
temp	22.9	Pb	0
pH	6.79	P	0
pe	15.4	S(6)	0
redox	O(-2)/O(0)	Si	38300
units	ug/l	Zn	6.87
density	1	N(5)	0
Al	5.9	Br	1410
Alkalinity	69000 as HCO ₃	Cr	5
B	0	Ni	15.8
Ba	114.5	Mo	0
Ca	3298	C(-4)	60
Cl	13700	Sr	520
Cu	0	Fe	1220
F	0	Mn	2660
K	1164	N(-3)	26133
Mg	2247	-water	1 # kg
N(-3)	467		
Na	16598	SOLUTION 10 PM-110	
Pb	0	temp	25.9
P	0	pH	6.4
S(6)	6900	pe	1.3
Si	35600	redox	pe
Zn	5.23	units	ug/l
N(5)	0	density	1
Br	0	Al	1.23
Cr	2.6	Alkalinity	60000 as HCO ₃
Ni	0	B	0
Mo	0	Ba	34.3
O(0)	4600	Ca	7777.6
Sr	40	Cl	1300
Fe	2010	Cu	0
Mn	820	F	100
-water	1 # kg	K	617.5
		Mg	8476
SOLUTION 8 PM-108		N(-3)	0
temp	22.7	Na	4184.1
pH	7.04	Pb	0
pe	4	P	0
redox	C(-4)/C(4)	S(6)	0
units	ug/l	Si	38300
density	1	Zn	24.3
Al	23	N(5)	600 as NO ₃

Br	0
Cr	0
Ni	0
Mo	0
O(0)	4500
Sr	50
Fe	0
Mn	0
-water	1 # kg
SOLUTION 11 PM-111	
temp	24.6
pH	6.03
pe	1.6
redox	pe
units	ug/l
density	1
Al	0
Alkalinity	32000 as HCO3
B	0
Ba	69.5
Ca	2876.8
Cl	1400
Cu	0
F	0
K	67
Mg	4807.5
N(-3)	0
Na	2880.8
Pb	0
P	0
S(6)	0
Si	14100
Zn	24.6
N(5)	600 as NO3
Br	0
Cr	1
Ni	0
Mo	0
O(0)	4200
Sr	20
Fe	0
Mn	110
-water	1 # kg
SOLUTION 12 PMJ-01	
temp	32.4
pH	6.97
pe	4
redox	C(-4)/C(4)
units	ug/l
density	1
Al	94.1
Alkalinity	1700000 as HCO3
B	717.7
Ba	441
Ca	125198
Cl	543000
Cu	0
F	2000
K	491598
Mg	86268
N(-3)	82444
Na	208398
Pb	0
P	0
Si	31100
Zn	0
N(5)	0
Br	2700
Cr	21.3
Ni	15.7
Mo	0
C(-4)	9090
S	3000
Sr	740
Fe	3600
Mn	820
-water	1 # kg
SOLUTION 13 PMJ-02	
temp	26.7
pH	6.3
pe	4
redox	C(-4)/C(4)
units	ug/l
density 1	
Al	9.33
Alkalinity	850000 as HCO3
B	256.8
Ba	308.4
Ca	94788
Cl	335000
Cu	0
F	0
K	210798
Mg	48328
N(-3)	37489
Na	156998
Pb	0
P	0
S(6)	0
Si	30600
Zn	0
N(5)	0
Br	870
Cr	3.4
Ni	3.01
Mo	0
C(-4)	3040
Fe	190
Mn	470
-water	1 # kg
SOLUTION 14 PMJ-03	
temp	28
pH	6.48
pe	4
redox	C(-4)/C(4)
units	ug/l
density	1
Al	56.3
Alkalinity	2080000 as HCO3
B	888.2
Ba	123.4
Ca	30758
Cl	628000
Cu	64.1
F	0
K	625198
Mg	113298
N(-3)	94111
Na	384198
Pb	3.89
P	400
S(6)	0
Si	17400
Zn	59.1
N(5)	0
Br	0
Cr	11.2
Ni	55.7
Mo	6.36
C(-4)	20
Sr	570
Fe	1180
Mn	610
-water	1 # kg
SOLUTION 15 PMM-01	
temp	25.2
pH	6.41
pe	0.7
redox	pe
units	ug/l
density	1
Al	0
Alkalinity	62000 as HCO3
B	0.65
Ba	37.9
Ca	10930
Cl	1800
Cu	0
F	200
K	494.9
Mg	6126.8
N(-3)	0
Na	2656.1
Pb	0
P	0
S(6)	1400
Si	37700

Zn	24.5	Cl	795000
N(5)	700 as NO3	Cu	10
Br	0	F	0
Cr	0	K	740800
Ni	0	Mg	70050
Mo	0	Na	387000
O(0)	1.1	Pb	0
Sr	30	P	2900
-water	1 # kg	S(6)	0
		Si	39000
		Zn	0
		N(5)	0
		Br	1950
		Cr	20
		Ni	52
		Mo	0
		C(-4)	5300
		Sr	980
		Fe	1660
		Mn	290
		N(-3)	155556
		-water	1 # kg

SOLUTION 16 PMJ-AT-01

temp	24.6
pH	5.8
pe	13.9
redox	pe
units	ug/l
density	1
Al	0
Alkalinity	19000 as HCO3
B	0
Ba	24.2
Ca	2104.1
Cl	7400
Cu	0
F	0
K	614.3
Mg	3096
Mn	4.43
N(-3)	0
Na	2747
Pb	0
P	0
S(6)	1200
Si	15300
Zn	35.8
N(5)	800 as NO3
Br	0
Cr	0
Ni	0
Mo	0
O(0)	2.4
Sr	10
Fe	10
-water	1 # kg

SOLUTION 17 Lixiviado

temp	31.6
pH	7.5
pe	4
redox	C(-4)/C(4)
units	ug/l
density	1
Al	50
Alkalinity	2900000 as HCO3
B	622
Ba	136
Ca	113000

SELECTED_OUTPUT

-file

C:\Users\Carlos\Desktop\Dissertação\phreeqC\final3

-reset false

-simulation true

-solution true

-ph true

-pe true

-reaction true

-percent_error true

-totals N(-3)

-molalities Fe+2 Fe+3 Fe2(OH)2+4

Fe3(OH)4+5

NH3 NH4+ Mn+2 Mn+3

MnCO3 MnOH+ NO3- MnHCO3+

NO2- HCO3- SO4-2 CH4

-saturation_indices Calcite Dolomite Goethite

CH4(g)

H2S(g) NH3(g) CO2(g) Pyrite

Rhodochrosite Siderite Fe(OH)3(a)

FeS(ppt)

Illite Kaolinite Gibbsite Al(OH)3(a)

Witherite Barite K-mica Pyrolusite

Manganite

-gases CH4(g) H2S(g) NH3(g) CO2(g)

end

ALVES, C. F. C. **Geoquímica das Águas Subterrâneas de um Aterro de Resíduos Sólidos em Araras, SP.** 2012. 102 fls. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ERRATA

Página	Parágrafo	Linha	Onde se lê	Leia-se
13	5	2	SO ₄ ²⁺	SO ₄ ²⁻
35	3	1	fonte contaminação	fonte de contaminação
37	3	8	Regea (2011)	Regea (2008)
40	4	7	Regea (2008, 2011)	Regea (2008)
41	2	2	dezembro de 2011	dezembro de 2010
44	6	1	Durante a das sondagens	Durante a realização das sondagens
44	7	2	lixiviao	lixiviado
44	3		bakground	background
47	6	3	e tal.	et al.
52	5	9	Tabela 3	Tabela 4.2
53	2	4	Tabela 2	Tabela 4.2
53	3	4	condutivade hidráulica hidráulica	condutividade hidráulica
53	3	5	enontrada	encontrada
55	1	4	zona aeróbia em PM-105	possível zona de desnitrificação em PM-105
55	3	5	PM-104	PM-105
55	3	2	demonstrada a seguir	(apresentada no item de composição de águas subterrâneas e lixiviado deste trabalho)
73	4	4	classifcação	classificação
68	6	4	Tabela 5	Tabela 4.4
80	2	4	em zona aeróbia	possivelmente em zona de desnitrificação
81	4	2	PM-101, PMM-AT-01	PM-101 e PMM-AT-01
84	1	1	Tabela 5	Tabela 4.4
85	2	4	a siderita	o aquífero
93	1	1	Caracterização e cartografia das provincias	Caracterização e cartografia das províncias
94	10	1	land II	landfill
95	11	1	CHRLSTENSEN	CHRISTENSEN
98	9	1	sciende	science