

## INTRODUÇÃO

Os problemas relacionados à destinação inadequada dos resíduos sólidos urbanos estão entre os que requerem atenção dos diversos setores da sociedade. A disposição inadequada destes resíduos tem como consequências a poluição do solo, da água, do ar, além de problemas sociais e de saúde pública.

A crescente geração de resíduos sólidos urbanos é uma realidade mundial. O modelo econômico pautado na crescente produção de bens de consumo forma um contexto que exige a atenção para questões relacionadas aos resíduos sólidos, como tratamento e destinação.

A recente Lei 12.305 (BRASIL, 2010), que institui a política nacional de resíduos sólidos, determina que os municípios brasileiros devam estabelecer metas para eliminar e recuperar seus lixões e construir aterros sanitários. A questão do lixiviado gerado pelos locais de disposição final ainda é um desafio. O lixiviado promove a contaminação do solo ao atingi-lo. Os contaminantes presentes no lixiviado podem atingir não apenas a área do aterro, mas também áreas do entorno devido ao processo de migração através do solo, podendo atingir a água subterrânea. Além disso, a migração destes não se encerra com a finalização da disposição. O lixiviado continua a ser produzido, assim como a migração dos seus compostos através do solo não se interrompe.

A potencialidade dos riscos de contaminação ambiental por disposição direta no solo realça a importância de que as avaliações de contaminação se tornem práticas comuns em nosso país. Entre os contaminantes presentes nos lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos, merecem atenção o nitrogênio amoniacal e os compostos orgânicos recalcitrantes. Estes são encontrados em grandes quantidades nos lixiviados e apresentam efeito tóxico comprovado. Sendo assim, a avaliação da contaminação do solo de aterros de resíduos por essas substâncias é necessária.

No que diz respeito ao nitrogênio amoniacal, embora exista na resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011) o estabelecimento de um valor máximo para a sua presença no lançamento de efluentes, não há menção a essa substância na resolução CONAMA 420 (BRASIL, 2009), que estabelece valores orientadores para solo e águas subterrâneas. No que diz respeito aos compostos orgânicos, há na segunda resolução o estabelecimento de limites para as diferentes espécies

químicas das classes de orgânicos. Entretanto, ainda não é uma prática no Brasil a investigação em classes no solo, embora existam algumas pesquisas em que é investigada a presença de compostos orgânicos no lixiviado pelo parâmetro carbono orgânico total (COT), não diferenciando-os em classes.

O Aterro Metropolitano de Gramacho, considerado o maior da América Latina, teve suas atividades de disposição de resíduos encerradas em meados de 2012. A operação do aterro, que começou em 1978, se deu de modo que os resíduos eram dispostos diretamente sobre a argila local. Dessa forma, o lixiviado gerado promovia a contaminação do solo. A fim de impedir o contato da água do mar da Baía de Guanabara com o lixiviado, foi construído um dique de contenção com a argila local (barreira lateral) em todo o perímetro do aterro. Internamente a esse dique havia uma vala lateral de captação do lixiviado. Essa vala foi fechada e, para a uma captação do lixiviado mais adequada, foi construído um dreno com critérios de engenharia. Desta forma, avaliar a possibilidade de migração horizontal dos contaminantes, e não vertical (em profundidade), presentes no lixiviado da vala lateral, através do dique de contenção, tem relevância.

O objetivo geral deste trabalho é:

- Realizar um estudo da contaminação e da toxicidade no solo do perímetro do Aterro Metropolitano de Gramacho, um aterro controlado, no período do seu encerramento, retomando parte das investigações, envolvendo nitrogênio amoniacal, realizadas no local há cerca de 10 anos.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Investigar a contaminação no solo da barreira lateral e do mangue, com ênfase em nitrogênio amoniacal e COT, pela análise do líquido intersticial do solo;
- Comparar a contaminação atual por nitrogênio amoniacal no solo da barreira lateral e do mangue com a encontrada na pesquisa realizada por RITTER e CAMPOS (2006);

- Avaliar a toxicidade aguda no solo da barreira lateral, por meio de ensaios com o líquido intersticial do solo, utilizando como organismo-teste a espécie de bactéria marinha *Vibrio fischeri*;
- Avaliar presença de contaminantes no lixiviado e a toxicidade aguda no lixiviado bruto, utilizando como organismo-teste a espécie de bactéria marinha *Vibrio fischeri*;
- Investigar a relação entre a presença de contaminantes no lixiviado e a presença destes no solo;
- Investigar a relação entre a toxicidade aguda no lixiviado e no solo;
- Verificar a relação entre a contaminação por nitrogênio amoniacal e COT e a toxicidade aguda no solo da barreira lateral;
- Investigar os processos de interação solo-contaminante, por meio da realização de ensaio de sorção;
- Investigar o processo de transporte dos contaminantes ao longo do solo da barreira lateral, por meio da realização de ensaio de difusão.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos.

No capítulo 1 deste trabalho é apresentada uma revisão com base na literatura disponível sobre as questões relativas à contaminação do solo de aterros de resíduos sólidos por lixiviados, com enfoque nos contaminantes nitrogênio amoniacal e compostos orgânicos, além da toxicidade associada a esses compostos.

No capítulo 2 é apresentado o local de estudo, o Aterro Metropolitano de Gramacho. Informações sobre aspectos da sua história, incluindo questões relativas ao processo de recuperação do aterro, bem como resultados obtidos em pesquisas anteriores no local que se relacionam com a presente pesquisa são apresentados.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e os métodos utilizados nesta pesquisa.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as discussões acerca destes resultados.

No capítulo 5 são apresentadas algumas considerações sobre esta pesquisa e são oferecidas algumas sugestões para pesquisas futuras.

## **1 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **1.1 A problemática da destinação dos Resíduos Sólidos Urbanos**

Os problemas relacionados aos resíduos sólidos urbanos estão entre os mais graves que as cidades têm enfrentado. Poluição do solo, da água, do ar, além de problemas sociais e de saúde pública estão associados à disposição inadequada destes resíduos. Segundo dados da ABRELPE (2011), 58,1% dos municípios brasileiros dispõem resíduos em aterros sanitário, 24,2% dispõem em aterro controlado e 17,7% dispõem em lixão.

As informações da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (IBGE, 2010), evidenciam uma tendência de aumento percentual da disposição adequada realizada em aterros sanitários. Entretanto, o problema causado não cessa com a finalização dos lixões e dos aterros controlados, uma vez que o solo já foi contaminado pelo lixiviado, bem como os corpos hídricos da região (FERREIRA e RITTER, 2011)

Entre as preocupações ambientais associadas aos depósitos de resíduos sólidos urbanos, a principal diz respeito ao controle de suas emissões, especialmente, o lançamento de lixiviado. Este é um efluente produzido em grandes volumes na disposição de resíduos sólidos. Sua definição, bem como os problemas associados à sua geração serão abordados na seção 1.2.

A potencialidade dos riscos de contaminação ambiental por lixões realça a importância de que as avaliações de contaminação se tornem práticas comuns em nosso país. Essa se levanta como uma questão de urgência principalmente se considerarmos que há tanto tempo a disposição inadequada de resíduos no solo predominou e que em muitas localidades a utilização de águas subterrâneas como fonte de abastecimento é realizada sem nenhum tratamento.

Analisar, entender e determinar de forma ampla o grau de contaminação em que se apresenta o solo do sítio de disposição é importante para avaliar o processo de migração e avanço dos contaminantes presentes no lixiviado e o consequente risco de contaminação das águas subterrâneas. Dessa forma, torna-se possível

tomar decisões sobre recuperação e encerramento adequado de formas poluidoras de disposição.

De acordo com o registro da CETESB (2011) sobre áreas contaminadas, há um total de 4.131 áreas contaminadas por atividades diversas no Estado de São Paulo. Desse total, 121 são áreas contaminadas devido à disposição por resíduos. No que diz respeito ao Estado do Rio de Janeiro, esse tipo de cadastro ainda não existe.

## **1.2 Caracterização de lixiviados**

Também chamado de chorume, o lixiviado é um efluente escuro e de odor desagradável. O seu processo de geração ocorre com a infiltração da água de chuva pelas camadas do aterro e pela sua mistura aos líquidos originados no processo de degradação do resíduo. Desse modo, a água da chuva carrega sais solúveis e compostos orgânicos biodegradados presentes nos resíduos. O líquido formado pode se movimentar num fluxo descendente a partir do aterro em direção ao lençol freático, causando contaminação do solo e, conseqüentemente, da água subterrânea.

A composição dos lixiviados depende de fatores como práticas culturais de geração nos diferentes países, idade do lixiviado e práticas de operação do aterro. Na medida em que o lixiviado fica mais antigo, passando da fase acetogênica (em que o lixiviado é jovem) para a fase metanogênica (em que o lixiviado é antigo), ocorrem transformações na sua composição química. Tipicamente, na fase mais jovem o lixiviado é caracterizado por ter uma alta proporção de compostos orgânicos biodegradáveis frente aos recalcitrantes em comparação com lixiviado na fase antiga. Entretanto, num mesmo aterro, uma determinada amostra de lixiviado coletado pode ser uma mistura de lixiviado antigo e de lixiviado jovem, originados em diferentes partes da área de disposição (ROWE et al, 2004).

Na literatura, a presença de metais pesados em lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos receber bastante atenção (CALACE et al, 2001; DU e HAYASHI, 2006; SILVA FILHO et al, 2006). Entretanto, de acordo com trabalhos de CHRISTENSEN et al (2001) e GIORDANO et al (2011) sobre caracterização físico-

química de lixiviados aterros de resíduos sólidos urbanos, tanto do Brasil quanto de outros países, a presença destes elementos ocorre, em geral, abaixo dos padrões de lançamento de efluentes.

Nas Tabelas 1.1 e 1.2 está a caracterização físico-química de lixiviados oriundos de diversos outros países e de várias regiões do Brasil, apresentadas por CHRISTENSEN et al (2001) e SOUTO e POVINELLI (2007) , respectivamente.

Tabela 1.1: Caracterização físico-química de lixiviados de aterros de diversos países no mundo apresentada por CHRISTENSEN, et al (2001).

<b>Parâmetro</b>	<b>Faixa de Variação</b>
pH	4,5 - 9
DQO	140 - 5700
DBO5	20 - 57000
DBO5/DQO	0,02 – 0,8
Carbono Orgânico Total (mg/L)	30 - 29000
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	50 - 2200
Potássio (mg/L)	50 - 3700
Cálcio (mg/L)	10 - 7200
Sódio (mg/L)	70 - 7700
Magnésio (mg/L)	30 - 15000
Cloreto (mg/L)	150 - 4500
Cobre (mg/L)	0,005 - 10
Níquel (mg/L)	0,015 - 13
Cromo (mg/L)	0,02 – 1,5
Cádmio (mg/L)	0,0001 – 0,4
Chumbo (mg/L)	0,001 - 5
Zinco (mg/L)	0,03 - 1000

Fonte: Adaptado de CHRISTENSEN et al, 2001.

Tabela 1.2: Caracterização físico-química de lixiviados de aterros brasileiros apresentada em estudo realizado por SOUTO e POVINELLI (2007).

<b>Parâmetro</b>	<b>Faixa de Variação</b>
pH	5,7 – 8,6
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	0,4 - 3000
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	190 - 80000
Cloreto (mg/L)	500 - 5200
Cobre (mg/L)	0,005 – 0,6
Níquel (mg/L)	0,03 – 0,8
Cromo (mg/L)	0,003 – 0,8
Cádmio (mg/L)	0 – 0,26
Chumbo (mg/L)	0,01 – 2,8
Zinco (mg/L)	0,01 - 8

Fonte: Adaptado de SOUTO e POVINELLI, 2007.

Alguns contaminantes são passíveis de causar alterações ou de ameaçar ecossistemas ou a saúde humana devido às suas elevadas concentrações nos efluentes dos aterros de resíduos sólidos urbanos. Esse é o caso do nitrogênio amoniacal e de algumas classes de compostos orgânicos.

#### 1.2.1 A presença de orgânicos no lixiviado

Compostos orgânicos presentes no lixiviado podem ser medidos de uma forma inespecífica pelo parâmetro Carbono Orgânico Total (COT) ou Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Segundo CHRISTENSEN et al (1998), este parâmetro inclui variadas classes de orgânicos, abrangendo desde compostos orgânicos voláteis aos recalcitrantes ácidos fúlvicos e húmicos, havendo entre estes, compostos sintetizados pelo homem – compostos orgânicos xenobióticos.

Embora constituam apenas um pequeno percentual do total de carbono orgânico dissolvido, compostos orgânicos xenobióticos podem constituir um grupo muito importante entre os contaminantes de lixiviados, devido ao seu potencial tóxico (CHRISTENSEN et al, 2001).

Informações sobre classes de orgânicos xenobióticos presentes no lixiviado são reunidas no estudo de CHRISTENSEN et al (2001) e estão apresentadas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Compostos Orgânicos Xenobióticos mais frequentemente encontrados em lixiviados de aterros em diversos países no mundo apresentados no estudo de Christensen et al (2001).

<b>Compostos</b>	<b>Faixa de Variação (µg/L)</b>
<i>Hidrocarbonetos aromáticos</i>	
Benzeno	1 - 1630
Tolueno	1 - 12300
Etilbenzeno	1 - 1280
Trimetilbenzeno	4 - 250
Naftaleno	0,1 - 260
<i>Hidrocarbonetos halogenados</i>	
Clorobenzeno	0,1 - 110
1,2 - Diclorobenzeno	0,1 - 32
1,4 - Diclorobenzeno	0,1 - 16
1,1,1 - Tricloroetano	0,1 - 3810
Tricloroetileno	0,7 - 750
Tetracloroetileno	0,1 - 250
Cloreto de metileno	1 - 64
Clorofórmio	1 - 70
<i>Fenóis</i>	
Fenol	1 - 1200
Cresol	1 - 2100
<i>Pesticidas</i>	
Mecoprop (MCP)	2 - 90
<i>Outros</i>	
Acetona	6 - 4400
Dietilftalato	10 - 660
Di-n-butilftalato	5 - 15
Tetrahidrofurano	9 - 430
Tri-n-butilfosfato	1,2 - 360

Fonte: Adaptado de CHRISTENSEN et al (2001).



A determinação de compostos orgânicos, mesmo que inespecíficos como COT e COD, ainda é pouco realizada na análise de lixiviados de aterros brasileiros. Na Tabela 1.4 é apresentada a composição química de lixiviado com o COT e outros parâmetros.

Tabela 1.4: Composição química de lixiviados do Lixão de Altamira, do Aterro de Gericinó e do Aterro Sanitário de Belo Horizonte.

Parâmetro	Aterros (Faixa de Variação)		
	Altamira <sup>a</sup>	Gericinó <sup>b</sup>	Belo Horizonte <sup>c</sup>
pH	7,78 – 7,97	8,36	7,75
Cloreto (mg/L)	343 - 1719	2563	2299,2
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	280 - 686	1181	854
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	26.870 – 45.880	1.863	-
COT (mg/L)	162 - 575	616,4	242,7

Fonte: (a) RITTER et al, 2011; (b) MAIA, 2012, (c) ALVES e LANGE, 2004.

### 1.2.2 Nitrogênio amoniacal no lixiviado

O termo “nitrogênio amoniacal” é utilizado para designar a soma das formas inorgânicas ionizada (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e não ionizada volátil (NH<sub>3</sub>). Ambas as formas são tóxicas para a vida aquática, especialmente a forma não ionizada. Além disso, o nitrogênio pode causar impactos negativos aos corpos receptores ao ser oxidado por bactérias nitrificantes, causando redução do oxigênio dissolvido (SANT'ANNA JÚNIOR, 2010).

O nitrogênio amoniacal é passível de ser encontrado em elevadas concentrações no lixiviado mesmo depois de séculos, na medida em que ele não é degradado sob condições anaeróbicas. Nas Tabelas 1.1 e 1.2 (seção 1), são apresentados valores máximos encontrados dessa espécie em lixiviados em 2.200mg/L e 3.000 mg/L. Além disso, sua toxicidade é relatada por CLEMENT E BOUVET (1993); CLEMENT E MERLIN, (1995) e CLEMENT et al, (1997). Sendo assim, este é um indicador chave de contaminação causada por lixiviado e é

usualmente considerado durante a avaliação de risco de poluição para águas subterrâneas por aterros (PIVATO E RAGA, 2006).

### 1.2.3 Toxicidade Aguda

Ensaio de toxicidade aguda avaliam uma resposta rápida e severa de organismos aquáticos a um estímulo. O tempo para a manifestação da resposta nesse tipo de ensaio deve estar compreendido num período entre 0 e 96 horas (RAND e PETROCELLI, 1985).

Os efeitos observados geralmente são letalidade ou um estado de imobilidade, que antecede a letalidade. A concentração de uma substância que cause letalidade ou imobilidade a 50% dos organismos-teste é chamada de concentração efetiva (CE50) (RAND e PETROCELLI, 1985).

A amônia é apontada por ROWE et al (2004) e por CHRISTENSEN et al (2001) como causa primária de toxicidade aguda de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos e industriais. Entretanto, pouco se sabe ainda sobre a contribuição de compostos orgânicos na toxicidade de lixiviados, de modo que mais estudos envolvendo esses ensaios de toxicidade são dedicados a nitrogênio amoniacal e metais pesados, como cobre e zinco.

Ensaio de toxicidade aguda foram realizados por SILVA et al (2004) com amostras de lixiviado bruto do Aterro Metropolitano de Gramacho com os organismos-teste *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Artemia salina* e *Danio rerio*. Foi observado que as amostras foram tóxicas a todos os organismos, sendo que a maior toxicidade foi observada para o *D. rerio* e a *D. similis*, que foram os organismos mais sensíveis. Os valores de CL50 ou CE50 de cada organismo-teste a esse efluente é mostrado na Tabela 1.5.

Tabela 1.5: Valores de CL50 ou CE50 obtidos para o lixiviado bruto do Aterro Metropolitano de Gramacho.

Organismos	Faixa de CL50 ou CE50 (%)
<i>V. fischeri</i>	11,3 - 15
<i>D. similis</i>	2 – 2,3

<i>A. salina</i>	11,9 – 25,6
<i>D. rerio</i>	2,2

Fonte: SILVA, et al. (2004).

Na pesquisa de SILVA (2004), o lixiviado foi submetido a tratamentos para remoção de DQO e de nitrogênio amoniacal. Após a remoção de 50% dos valores de DQO pelo processo de ozonização, o efluente tratado apresentou uma toxicidade menor à *A. Salina* e *D. Rerio*, não havendo redução da toxicidade para *V. fischeri*. Após a remoção de amônia por stripping, os valores de CE50 aumentaram para os organismos *V. fischeri* e *D. similis*, indicando redução da toxicidade. Esse comportamento da bactéria *V. fischeri* indica uma maior sensibilidade à amônia que aos compostos orgânicos presentes no lixiviado deste aterro.

CLEMENT E BOUVET (1993), em estudo de toxicidade aguda com o vegetal *Lema minor* aplicado a 17 lixiviados de aterros municipais e industriais, observou efeito ao organismo-teste. Foi observado que amônia, metais pesados (Ag, Hg, Pb, Cd, Mn, Zn e Cu) e compostos orgânicos (taninos, lignina e fenol) podem individualmente, ou combinados, serem responsáveis pela toxicidade observada nos lixiviados de aterros.

CLEMENT E MERLIN (1995), em pesquisa com *Lema minor*, mostraram que o nitrogênio amoniacal e alcalinidade contribuem significativamente para a toxicidade aguda de lixiviados de aterros sanitários. Foi detectado que a amônia age diretamente pela sua forma não ionizada ( $\text{NH}_3$ ) em pH frequentemente encontrado no lixiviado (em torno de 8). A alcalinidade age no sentido de aumentar a toxicidade da amônia pelo controle que exerce no pH. Isso ocorre pois quanto maior é a alcalinidade, maior é o pH e, conseqüentemente, maior é a produção da forma não ionizada ( $\text{NH}_3$ ) a partir da ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ).

Em pesquisa de CLEMENT et al (1997), lixiviados de 22 aterros foram submetidos a ensaios de toxicidade aguda com organismos *Scenedesmus subspicatus* (microalga), *Lemna minor* (vegetal), *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia nubia*, *Thamnocephalus platyurus* (microcrustáceos), *Brachionus calyciflorus* (rotífero), *Spiristomum ambiguum* (protozoário) e *Vibrio fischeri* (bactéria marinha luminescente). Também foram analisados 12 parâmetros físico-químicos e com a finalidade de encontrar uma relação entre esses parâmetros e a toxicidade. Nitrogênio orgânico, amônia, alcalinidade, condutividade e DQO foram relacionados

com toxicidade, mas não foi possível realizar associação de um parâmetro particular com um resultado específico de toxicidade.

Em pesquisa realizada por BAUN et al. (2003), amostras da pluma de lixiviado do aterro de Vejen (Dinamarca) foram submetidas a um processo de separação da fração orgânica. Com essa fração foram realizados ensaios de toxicidade aguda e crônica com alga e bactéria marinha luminescente. Foi verificado que a toxicidade reduzia com o aumento da distância do aterro. Não foi verificado efeito tóxico crônico de genotoxicidade nem mesmo em amostras concentradas em mais de 120 vezes.

Alguns ensaios de toxicidade aguda podem apresentar um efeito danoso ao organismo teste, embora não permitam calcular a CE50. Nesses casos, um efeito possível de ser encontrado é Hormesis. A detecção do efeito Hormesis em um determinado ensaio indica, segundo a AZUR ENVIRONMENTAL (fabricante do equipamento Microtox SDI), que não é possível determinar a toxicidade aguda, mas que existe toxicidade crônica

Hormesis consiste em uma resposta a baixos níveis de contaminantes, principalmente orgânicos, expressa em aumento da luminescência. Essa resposta é considerada um efeito danoso, pois o aumento da luminescência está relacionado com uma aceleração do metabolismo, que pode prejudicar a sobrevivência do organismo de alguma forma (CALABRESE e BLAIN, 2005).

### **1.3 Transporte de Contaminantes**

O lixiviado produzido em aterros de resíduos pode infiltrar pelo aterro e os seus contaminantes orgânicos e inorgânicos podem ser transportados através do solo. Como consequência desse transporte de contaminantes pode ocorrer a contaminação das águas subterrâneas.

Os mecanismos de transporte de contaminantes através de um solo são a advecção e a dispersão hidrodinâmica, a qual envolve a dispersão mecânica e a difusão molecular.

- Advecção: é o deslocamento de certa quantidade de material (ar, água, solo) sob ação de forças naturais, como gravidade e pressão. O fluxo do

material está associado à velocidade do próprio material ou do meio através do qual ele é transportado.

- Dispersão Hidrodinâmica: é o espalhamento de um material através do meio. Os mecanismos englobados por esse transporte são a dispersão mecânica e a difusão molecular (LERMAN, 1979 apud RITTER, 1998).
- Dispersão Mecânica: é um tipo de espalhamento que ocorre em função dos gradientes de velocidade. Pequenas flutuações na velocidade de advecção do fluido entre um ponto e outro são causadas por dissipação de energia cinética. Essa dissipação tem como fatores os tamanhos dos poros, o atrito no interior dos poros e o comprimento da trajetória.
- Difusão Molecular: é um tipo de espalhamento que pode acontecer em qualquer direção, desde que siga o gradiente de concentração química. Diferentemente da dispersão mecânica, a difusão independe da existência de um movimento do fluido. Estão sujeitos a esse mecanismo de transporte íons, átomos e moléculas, por forças de natureza intermolecular.

A partir de evidências experimentais, foi demonstrado que em solos finos e de baixa permeabilidade, a difusão molecular predomina sobre a dispersão mecânica. Nesses casos, a velocidade de advecção tende a zero (ROWE, 1987 apud RITTER, 1998).

O transporte de contaminantes no solo resulta em interações que ocorrem entre contaminantes e os constituintes do solo. Estas incluem processos químicos, físicos e biológicos, sendo difícil identificar completamente ou categorizar a contribuição feita por cada processo para o conjunto de reações estabelecidas entre contaminantes e os constituintes do solo durante o transporte de contaminantes.

#### **1.4 Mecanismos de Interação Solo – Contaminante**

Os contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no lixiviado, ao serem transportados, interagem com os constituintes do solo por processos de sorção, precipitação e complexação, resultando na acumulação de contaminantes pelo solo. A acumulação envolve processos físicos e químicos de interação solo-contaminante,

que resultam em aprisionamento de contaminantes no solo, reduzindo ou impedindo a migração dos contaminantes para o entorno (YONG, 1992).

O grau com que processos de acumulação contribuem para o aprisionamento de contaminantes é de interesse vital nos estudos a respeito de barreiras de argila para a retenção de contaminantes. O estudo sobre como os contaminantes estão interagindo com o solo ajuda a entender o transporte e o destino de contaminantes, bem como ajuda na implementação de medidas de remediação. Essas questões estão relacionadas com a compatibilidade física e química de longo e de curto prazo entre os contaminantes presentes no lixiviado e a barreira.

Há que se ressaltar que o solo tem uma capacidade limitada para reter contaminantes. Assim, se uma contínua carga é feita, existe o perigo de que a capacidade de retenção da barreira se reduza ou cesse, de modo que a remoção destes pelas superfícies sólidas do solo não mais aconteça. Riscos ambientais e à saúde humana podem ser estabelecidos de acordo com a quantidade de contaminante contida no solo (YONG, 1992).

Segundo BAGCHI (1987), os processos naturais pelos quais a concentração de lixiviados é reduzida são mecanismos naturais de atenuação. São englobados dentro desta categoria de mecanismos, os processos de adsorção, precipitação, complexação e ação biológica.

#### 1.4.1 Adsorção

Adsorção é um dos processos mais importantes em solos. Ela determina a quantidade de nutrientes vegetais, metais, pesticidas e outros compostos orgânicos e inorgânicos retidos nas superfícies do solo e por isso é um dos processos primários que afetam o transporte de nutrientes e de contaminantes em solos. O termo sorção é usado para indicar a transferência geral de material entre interfaces (SPARKS, 2003).

As reações de adsorção são processos através dos quais solutos contaminantes em solução se aderem à superfície das partículas (sólidos) do solo através de mecanismos pelos quais buscam satisfazer as forças de atração das superfícies dos sólidos do solo. Dessa forma, a adsorção tende a reduzir as

concentrações dos contaminantes no líquido e, conseqüentemente, reduzir a taxa de migração destes.

Espécies catiônicas podem ser adsorvidas às superfícies negativamente carregadas das partículas enquanto ânions podem estar associados aos cátions como sais precipitados, podendo se solubilizar no contato com a água. Os cátions adsorvidos, no entanto, são mantidos em uma concentração maior na superfície das partículas. Apesar de haver uma tendência de difusão desses cátions, o campo elétrico formado pelas partículas limita a difusão. Sendo assim, é formado um sistema denominado “dupla-camada difusa”, em que existe uma camada formada por cátions fortemente fixados à superfície da partícula e ânions no meio adjacente.

Um parâmetro utilizado na avaliação da sorção de contaminantes por um solo é o coeficiente de adsorção. Este descreve a relação entre a concentração do soluto adsorvido pelas partículas do solo e a concentração no líquido com o qual as partículas tiveram contato. Para espécies de cátions que ocorrem em altas concentrações relativas no lixiviado, a magnitude do coeficiente de adsorção é uma função complexa de vários fatores, que incluem (MITCHELL, 1993):

- Capacidade de Troca Catiônica do solo (CTC): rede de carga negativa dos sólidos do solo;
- Valência dos cátions;
- Raio iônico dos cátions;
- Concentrações iniciais das espécies de cátions dominantes no líquido intersticial (solução presente nos poros do solo e seus solutos) e adsorvidos no solo;
- Concentração das espécies contaminantes que possam competir por sítios de adsorção.

A capacidade de adsorção tende a aumentar com o aumento da CTC e com o aumento da valência (quanto maior a valência, maior a capacidade de adsorção). As reações de troca catiônica ocorrem em vários constituintes do solo, como argilominerais e frações minerais do solo não argílicas, como as frações orgânicas. Essas reações envolvem a substituição de cátions trocáveis envolvendo cátions associados com sítios de carga negativa nos sólidos do solo argiloso através de

forças eletrostáticas. Esta troca é estimulada por um desbalanço elétrico que existe nas superfícies das partículas do solo. Tal desbalanço é neutralizado através da atração de cátions trocáveis ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  e  $\text{Na}^+$ ). Estes cátions são trocáveis, pois podem ser substituídos nos sítios dos sólidos do solo. Contaminantes iônicos como o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), por exemplo, podem substituir esses cátions e serem retidos nos solos na medida em que trocam de lugar com os íons adsorvidos  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . A capacidade de troca catiônica (CTC) é expressa em quantidade de cátions adsorvidos por unidade de material seco, como número de miligramas de cargas positivas/100g de solo (YONG, 1992).

CHRISTENSEN et al (2001) observam que a atenuação por adsorção em solos arenosos e pobres em matéria orgânica sob aterros é muito pequena.

#### 1.4.2 Precipitação

Precipitação é o inverso da dissolução, e no caso de contaminantes na fase aquosa, considera-se que a precipitação ocorre quando a transferência de solutos da fase aquosa para a interface com as partículas do solo resulta no acúmulo de substância na forma de uma nova fase sólida solúvel. Uma vez que a adsorção e a precipitação dizem respeito à remoção de substâncias da fase aquosa, a distinção entre os dois processos não é fácil. As ligações químicas formadas em ambos os processos podem ser bem similares. O pH do solo e da água do poro, assim como a concentração dos solutos são fatores importantes que controlam a precipitação (YONG, 1992).

#### 1.4.3 Complexação

Complexação ocorre quando um cátion metálico reage com um ânion que funciona como um ligante inorgânico. Os íons metálicos que podem ser complexados por ligantes inorgânicos incluem os metais de transição e os metais alcalino terrosos (YONG, 1992).



#### 1.4.4 Ação biológica

A atenuação por ação biológica é um mecanismo pelo qual microrganismos adsorvem, degradam ou retêm constituintes do lixiviado e, por isso, atenuam o lixiviado. Entre os processos mediados por microrganismos no solo há :

- Produção de vários ácidos orgânicos;
- Desnitrificação de compostos nitrogenados a gás  $N_2$ ;
- Produção de compostos orgânicos complexos;
- Produção de espécies moleculares grandes e pequenas em que os constituintes do lixiviado podem ser adsorvidos;
- Produção de detritos orgânicos coloidais que podem ocupar os poros e reduzir a permeabilidade.

A imobilização biológica é o inverso da mineralização, em que matéria orgânica, células e complexos orgânicos são convertidos a espécies inorgânicas. Dessa forma, a imobilização acontece quando elementos minerais são incorporados às células microbianas. Entretanto, para elementos que são relativamente imóveis no solo, como complexos inorgânicos, a incorporação biológica pode ser pensada como um mecanismo pelo qual eles podem migrar como partículas pequenas quando as células morrem e são decompostas. Assim, a ação biológica pode beneficiar a atenuação de alguns constituintes do lixiviado, mas podem favorecer a mobilização de alguns outros (BAGCHI, 1987).

Na medida em que a disponibilidade de nutrientes para os microrganismos se reduz no lixiviado (lixiviado mais antigo com menor carga de orgânicos biodegradáveis), a atividade microbiana tende a decair. Assim, na medida em que a população microbiana morre, os poluentes uma vez fixados nas células podem ser liberados através de processos de mineralização (BAGCHI, 1987).

## **1.5 A relação entre os contaminantes nitrogênio amoniacal e COT presentes no lixiviado e o solo**

### **1.5.1 Nitrogênio Amoniacal**

A migração do lixiviado no solo permite que as formas de nitrogênio amoniacal interajam com as partículas do solo. O íon amônio pode ficar retido nos sítios de troca nas argilas e na matéria orgânica do solo, ser convertido a nitrito (nitritação) ou a nitrato (nitratação) num processo de nitrificação, em condições oxidativas, e ser absorvido pelas plantas (NASCENTES et al, 2009).

Para que ocorra nitrificação, a demanda de oxigênio é bastante elevada, alcançando cerca de 4,5 kg de oxigênio por kg de nitrogênio amoniacal convertido, como pode ser deduzido nas Equações das etapas de nitritação (Equação 1.1) e nitratação (Equação 1.2) (SANT'ANNA JÚNIOR, 2010).



As bactérias mais comumente envolvidas no processo de nitritação e de nitratação são, respectivamente, as dos gêneros Nitrosomonas e Nitrobacter. O crescimento dessas bactérias é favorecido na faixa entre 25 e 30°C. Para temperaturas abaixo de 15°C, a nitrificação sofre queda significativa. O pH também é um fator importante, sendo a faixa ótima entre 7,2 e 8,0 (SANT'ANNA JÚNIOR, 2010).

As formas de nitrogênio amoniacal podem ser removidas do solo, caso haja a nitrificação. As formas nitrito e nitrato podem ser perdidas por lixiviação, uma vez que possuem carga negativa e por isso não são atraídas pelas frações argílicas. Na forma ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ), a chance de perda do nitrogênio amoniacal por lixiviação é baixa. A atração do  $\text{NH}_4^+$  pelas partículas de argilominerais é forte por possuírem cargas opostas (NASCENTES et al, 2009).

A remoção de nitrogênio amoniacal também pode ocorrer se houver a desnitrificação a partir da nitrificação do nitrogênio amoniacal. Nesse caso, o nitrato é convertido a nitrogênio atmosférico passando por uma sequência de reações, representadas na Equação 1.3, em que os compostos intermediários possuem grau de oxidação decrescente (SANT'ANNA JÚNIOR, 2010).



Outra forma de perda de nitrogênio amoniacal é a volatilização. Essa perda é tanto maior quanto maior for a proporção de nitrogênio amoniacal não ionizada  $\text{NH}_3$  (volátil) frente à forma ionizada  $\text{NH}_4^+$ . Em solos argilosos, em profundidade igual ou maior que 5 cm, a perda por volatilização se torna bastante reduzida (DUARTE, 2007).

A equação de relação de equilíbrio entre as formas  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4$  é apresentada na Equação 1.4:



O equilíbrio da reação é deslocado no sentido de produção de  $\text{NH}_3$  em pH acima de 7,0. A temperatura também é um fator, de modo que quanto maior for a temperatura, maiores são as quantidades de nitrogênio amoniacal volatilizadas a um mesmo valor de pH (EDEN, 2001).

#### 1.5.2 Carbono Orgânico

Os compostos orgânicos presentes no lixiviado e que podem promover contaminação do solo são apresentados na seção 1.2.1. A adsorção da matéria orgânica no solo pode acontecer por meio da substituição da água presente nas camadas interlamelares entre os argilominerais e por reações de troca catiônica nos argilominerais, onde são trocados íons inorgânicos por cátions orgânicos.

Os mecanismos de interação desenvolvidos entre os contaminantes e os constituintes do solo são grandemente influenciados pela química dos constituintes

do solo, dos contaminantes e dos grupos funcionais destes. A forma, o tamanho, polaridade e a solubilidade em água dos contaminantes orgânicos são considerações importantes no estudo da adsorção desses compostos pelas partículas do solo. Cátions orgânicos maiores são adsorvidos mais fortemente que cátions inorgânicos pelas argilas porque eles são mais longos e possuem um maior peso molecular. Entre os grupos funcionais que formam os contaminantes orgânicos há as hidroxilas, as carbonilas e as aminas (YONG, 1992).

- Hidroxila: Está presente em álcoois e fenóis. A hidroxila do álcool pode deslocar as moléculas de água da camada primária de hidratação de cátions adsorvidos na argila. O grupo funcional fenólico consiste em uma hidroxila ligada diretamente a um átomo de carbono do anel aromático, que pode combinar com outros componentes como pesticidas, álcoois e hidrocarbonetos e formar novos compostos, tais como ácido antranílico, ácido cinamínico, ácido ferúlico, ácido gálico, ácido p-hiroxi benzóico.
- Carbonila: Está presente em ácidos carboxílicos e cetonas. Estes compostos podem aceitar prótons e serem adsorvidos aos argilominerais. O grupo carbonila das cetonas é adsorvido nos argilominerais, especialmente na montmorilonita, formando dupla-camada de complexos na argila. Na presença de água, as interações eletrostáticas entre os cátions presentes no complexo da argila e a cetona são enfraquecidas pela formação de uma camada de hidratação em torno do cátion. A carboxila dos ácidos orgânicos tais como os ácido benzóico e acético interagem diretamente com o cátion presente no complexo da argila ou com as moléculas de água coordenadas ao cátion pela formação de uma ponte de hidrogênio.
- Aminas: Está presente em bases orgânicas que formam sais estáveis com ácidos fortes, podendo ser alifáticos, aromáticos ou mistos. As aminas podem ser adsorvidas às cadeias de hidrocarbonetos que estejam ligadas à superfície de argila. Como foi visto na seção 1.5.1, as aminas também podem interagir com as argilas produzindo o cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) no solo, que pode substituir cátions inorgânicos do complexo de argila por troca iônica.

Apesar da importância de se considerar as características dos compostos orgânicos contaminantes, a caracterização dos orgânicos em classes no lixiviado ainda não é uma prática no Brasil.

Segundo CHRISTENSEN (2001), o carbono orgânico dissolvido em lixiviados na fase metanogênica é bastante recalcitrante no que diz respeito à degradação biológica. O padrão de recalcitrância é relatado em ensaios de coluna (difusão) em laboratório. Entretanto, os pequenos tempos de ensaio, condições de oxidação-redução mais instáveis e tempo limitado para a adaptação microbiana podem falhar em simular as condições de campo.

Medidas de carbono orgânico em campo, no aterro Confederation Road em Sarnia, são apresentados por ROWE et al (2004). O solo de fundação do aterro é argiloso. Os resultados apontam um perfil de migração em que a concentração de carbono orgânico dissolvido na interface do solo com os resíduos é de 100 mg/L e cai para o valor do nível de referência do solo (10 mg/L) a 1 metro de profundidade dentro de 21 anos de operação.

Análises do líquido intersticial do solo mostraram apenas quantidades traço de xileno e maiores valores de fenol de 0,4 a 0,6 mg/L na interface. Nenhum outro poluente orgânico foi identificado, sugerindo que todos foram biodegradados até a profundidade de aproximadamente 1 m de argila em 21 anos de disposição.

O perfil de migração do carbono orgânico da pesquisa citada não é completamente compreendido na medida em que seus componentes não são completamente identificados. É possível que a curva não represente totalmente a migração de substâncias orgânicas, mas pode representar atividade biológica que tenha degradado substâncias orgânicas do solo e tenha produzido compostos de menor massa molar.

## **1.6 Regulamentação relativa à contaminação por disposição inadequada de resíduos sólidos**

A necessidade de estudos sobre contaminantes fica clara também quando se verifica as regulamentações sobre resíduos sólidos, solos e lançamento de efluentes

pertinentes. Tais regulamentações são implementadas no Brasil por diversas formas, por meio de leis, portarias, resoluções CONAMA etc.

Definições sobre disposição final ambientalmente adequada, áreas contaminadas, áreas órfãs contaminadas são todas dispostas na Lei 12.305 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. As definições de padrões de lançamento de certas substâncias são estabelecidas nas resoluções CONAMA 357 (BRASIL, 2005), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e condições e padrões de efluentes; CONAMA 430 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 (BRASIL, 2005) e CONAMA 420 (BRASIL, 2009), que dispõe sobre critérios orientadores para quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Embora no artigo 16 da resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), em que são estabelecidos valores máximos para lançamentos de efluentes, para o nitrogênio amoniacal seja estipulado um valor de 20mg/L, na resolução CONAMA 420/2009 (BRASIL, 2009), que estabelece valores orientadores para solo e águas subterrâneas, não há menção a essa substância.

Na resolução CONAMA 420 (BRASIL, 2009) há uma lista de valores orientadores para diversas substâncias em solos e águas subterrâneas. Entre as substâncias listadas, são estabelecidos limites para diversas classes de orgânicos, entre os quais estão hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados (clorados), fenóis e pesticidas. Entre os pesticidas, não é citado o mecoprop, que é listado na Tabela 1.3 sobre os compostos orgânicos xenobióticos frequentemente encontrados em lixiviados de aterros em diversos países. Nessa resolução não é estabelecido um valor orientador para o parâmetro inespecífico de compostos orgânicos COT.

## 2 LOCAL DE ESTUDO: O ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO

O Aterro Metropolitano de Gramacho ocupa uma área de 1,2 km<sup>2</sup> localizada no município de Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro. Situa-se junto à Baía de Guanabara e entre os rios Sarapuí e Iguaçu. Estes e outros rios afluentes da Baía de Guanabara estão poluídos, pois estão numa região densamente povoada e com problemas de saneamento básico recebendo esgoto e lixo, além de efluentes industriais. Além disso, a área é composta por muitas indústrias, terminais marítimos de produtos oleosos, dois portos comerciais, diversos estaleiros, duas refinarias de petróleo (uma atualmente desativada) e outras atividades econômicas (INEA, 2012).

A operação do aterro começou em 1978 e o encerramento da disposição aconteceu em 03 de junho de 2012. As atividades que continuam são o tratamento de lixiviado e o aproveitamento energético do gás do aterro. Até abril do mesmo ano eram dispostas diariamente 9.500 toneladas de resíduo domiciliar (RIO DE JANEIRO, 2012). Apesar de ser considerado um aterro de resíduos sólidos urbanos, até o ano de 1988 foi realizada também a disposição de resíduos industriais.

No início da operação não foi implantado nenhum sistema de coleta de lixiviado ou alguma impermeabilização do solo, sendo todo o lixo depositado diretamente sobre a argila orgânica que compõe a fundação do aterro (BARBOSA, 1994). Devido ao fato de a permeabilidade do aterro ser da ordem de 10<sup>-3</sup> cm/s e a da argila ser de 10<sup>-9</sup> cm/s, grande parte do lixiviado fluía superficial e lateralmente para os rios Sarapuí e Iguaçu, contribuindo para a poluição da Baía de Guanabara. Esta descontrolada disposição no solo, contribuiu para o prejuízo da região estuarina, sufocou a vegetação e assoreou braços de rios da área.

A partir de 1996 foram implementadas modificações na área do aterro. Essas modificações estavam previstas num projeto de recuperação ambiental elaborado pela COPPE-UFRJ e a COMLURB (BARBOSA, 1994). As Figuras 2.1 e 2.2 mostram imagens do local antes das obras de recuperação.

O processo de recuperação incluía a construção de uma barreira lateral (dique de contenção) e de uma vala lateral de captação do lixiviado que aflorava dos taludes. A Figura 2.3 mostra um esquema em seção transversal das posições dessas estruturas e a Figura 2.4, a construção da barreira lateral, cuja função é

evitar o contato da água da Baía de Guanabara com o ambiente interno do aterro. Essa barreira, preenchida com argila orgânica local, foi construída no perímetro do local.

Entre 2006 e 2010 foi iniciada a construção de outra estrutura para a drenagem do lixiviados, diferente da vala lateral de captação (Figuras 2.5 e 2.6). A diferença consiste no fato de a drenagem ter sido construída com critérios de engenharia. Essa construção foi precedida de um fechamento da vala lateral de captação (Figura 2.7). As informações aqui apresentadas foram obtidas em comunicação pessoal com BRAILE e ARANTES (informação verbal<sup>1</sup>), gestores do aterro, numa tentativa de melhor compreender os resultados obtidos durante a presente pesquisa.

As Figuras 2.8 e 2.9 apresentam o aspecto do aterro após os processos de recuperação citados. Na Figura 2.9, referente ao ano de 2010, podem ser verificadas lagoas de lixiviado adicionais à encontrada na primeira, referente ao ano de 2002. Tais lagoas estão relacionadas aos processos realizados na estação de tratamento do lixiviado.



Figura 2.1: Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 1980. Fonte: COMLURB (1980)

---

1 Informação obtida em informação verbal com Fernando Braile e Diogo Arantes na UERJ em 2013.





Figura 2.2: Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 1995. Fonte: COMLURB (1995)

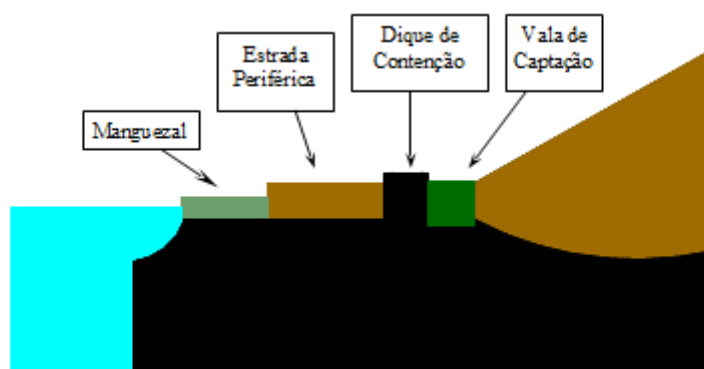


Figura 2.3: Esquema em seção transversal da posição do dique de contenção (Barreira Lateral) e da vala lateral. Fonte: RITTER et al, 2001.



Figura 2.4: Construção da barreira lateral com argila local no ano de 1996. Fonte: COMLURB



Figura 2.5: Construção da drenagem lateral. Fonte: BRAILE, 2013.



Figura 2.6: Finalização da construção da drenagem lateral. Fonte: BRAILE, 2013.



Figura 2.7: Cobertura da vala lateral. BRAILE, 2013.





Figura 2.8: Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 2002. Fonte: COMLURB.



Figura 2.9: Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 2010. Fonte: COMLURB.

## **2.1 Caracterização do solo de fundação do Aterro Metropolitano de Gramacho**

O aterro está situado em uma área de mangue e cercado pelos rios Iguaçu e Sarapuí. O solo é formado por sedimentos flúvio-marinhos dos rios ricos em matéria orgânica que fazem parte dos depósitos de argila mole da Baixada Fluminense. De acordo com classificações pedológicas, são considerados solos tiomórficos salinos, com cor que varia entre o cinza e o azul-acinzentado. A consistência do solo é muito

baixa, o que significa que a compressibilidade é alta e a resistência ao cisalhamento é baixa, favorecendo a ocorrência de recalques e rupturas (BARBOSA, 1994).

A caracterização geotécnica realizada por Barbosa (1994) em amostras de solo sob o aterro é apresentada na Tabela 2.1, na qual se observam altos limites de liquidez e de plasticidade. O percentual de matéria orgânica encontrado foi igual a 5% e a capacidade de troca catiônica (CTC) foi igual a 53 meq/100g. Desta capacidade, 50% é ocupada pelo sódio, sendo que o argilomineral predominante é a caulinita (BARBOSA, 1994).

Tabela 2.1: Caracterização geotécnica do solo.

Fração < 5 µm (%)	70
Teor de umidade (%)	140 a 170
Limite de liquidez (%)	167
Limite de plasticidade (%)	77
Porosidade	~0,70 a 0,80
Densidade dos grãos	2,41

Fonte: BARBOSA, 1994.

## **2.2 Composição do Líquido Intersticial e do Lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho**

A composição do líquido intersticial do solo do Aterro Metropolitano de Gramacho apresenta uma semelhança com a da água do mar na época da pesquisa de BARBOSA (1994), como pode ser verificado na Tabela 2.2. Essa semelhança evidencia a salinidade do solo de fundação do aterro e tem um papel decisivo no transporte de contaminantes. O sódio é o cátion mais abundante na solução intersticial, seguido do magnésio. Cloreto é o principal íon dissolvido.

Em pesquisas realizadas por RITTER et al (2001 e 2002) e RITTER e CAMPOS (2006) foram investigadas as concentrações das espécies químicas no líquido intersticial e no lixiviado. Tais concentrações se apresentaram muito variáveis

ao longo do tempo, tanto no líquido intersticial quanto no lixiviado, como pode ser verificado nas Tabelas 2.3 e 2.4, respectivamente.

Quanto à presença de metais pesados, GIORDANO et al. (2011) afirma que estes não são motivo de preocupação no lixiviado deste aterro, pois suas concentrações estão abaixo dos limites estabelecidos na regulamentação pertinente ao assunto.

Tabela 2.2: Caracterização físico-química da solução intersticial do solo e da água do mar.

<b>Parâmetros físico-químicos</b>	<b>Líquido Intersticial do Solo de Fundação<sup>a</sup></b>	<b>Água do mar<sup>b</sup></b>
pH	7,7	-
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	21700	19000
Na <sup>+</sup> (mg/L)	9700	10500
K <sup>+</sup> (mg/L)	450	380
Mg <sup>++</sup> (mg/L)	1550	1300
Ca <sup>++</sup> (mg/L)	700	400

Fonte: (a) BARBOSA, 1994, (b) MACKENZIE e GARRELS 1977 apud RITTER, 1998.

Tabela 2.3 Caracterização físico-química da solução intersticial extraída das amostras de solo.

<b>Parâmetros físico-químicos</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2003</b>
Solo	Mangue	Barreira Lateral	
pH	8,6	5,9	8,3
Condutividade (mS/cm)	-	30,8	22,1
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	8088	9047	6105
Na <sup>+</sup> (mg/L)	-	6889	4475
K <sup>+</sup> (mg/L)	-	1166	543
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	197	14	92
Ca <sup>++</sup> (mg/L)	-	-	365
Mg <sup>++</sup> (mg/L)	-	-	850

Fonte: RITTER e CAMPOS (2006).

Tabela 2.4: Caracterização físico-química de amostras de lixiviado.

<b>Parâmetros</b>	<b>1992<sup>a</sup></b>	<b>2000<sup>b</sup></b>	<b>2001<sup>c</sup></b>	<b>2003<sup>d</sup></b>
<b>físico-químicos</b>				
pH	8,2	-	8,8	7,9
Condutividade (mS/cm)	-	-	25,7	24,4
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	9090	5735	5398	4367
Na <sup>+</sup> (mg/L)	-	-	4766	3089
K <sup>+</sup> (mg/L)	-	-	3610	1682
NH <sub>3</sub> (mg/L)	-	1561	1519	1815
Ca <sup>++</sup> (mg/L)	-	-	-	203
Mg <sup>++</sup> mg/L)	150,7	-	-	92
COT (mg/L)	1290	-	-	-

Fonte: (a) BARBOSA (1994), (b, c, d) RITTER e CAMPOS (2006) .

### 2.3 Ensaios de sorção realizados com solo e lixiviado locais

Em pesquisas realizadas por RITTER et al (2001 e 2002) e RITTER e CAMPOS (2006) foram realizados ensaios de sorção. Os resultados, apresentados na Tabela 2.5 ajudam a compreender a sorção das espécies químicas investigadas no líquido intersticial e no lixiviado pela argila do aterro.

Tabela 2.5: Valores de sorção das espécies químicas investigadas.

<b>Espécies químicas</b>	<b>Valores de sorção (mg/g)</b>
	<b>2006</b>
Sódio	(-) 2 a 4
Cálcio	(-) 0,3
Potássio	(+) 2,5
Nitrogênio amoniacal	(+) 1 a 4,5

Fonte: RITTER e CAMPOS (2006).

(+): Adsorção

(-): Dessorção

## **2.4 Ensaios de difusão realizados com solos e lixiviados locais**

Ensaios de difusão foram executados nas pesquisas realizadas por RITTER et al (2001 e 2002) e RITTER e CAMPOS (2006). Os resultados ajudam a compreender o sentido e a velocidade com que as espécies químicas investigadas se difundem pelo solo. Nessas pesquisas foi determinado o coeficiente de difusão ( $D_e$ ), parâmetro relacionado com a velocidade da difusão, para cada espécie química investigada. Entretanto, os valores de  $D_e$  determinados nas pesquisas mencionadas não serão apresentados, pois não é objetivo da presente pesquisa determinar esse parâmetro.

Verificou-se que os íons cloreto, sódio e cálcio apresentavam um aumento de concentração da menor para a maior profundidade, indicando difusão desses íons para o reservatório de lixiviado acima do solo. Esse comportamento é coerente com o fato dessas espécies apresentarem maiores concentrações no líquido intersticial do solo do que no lixiviado.

Comportamento oposto foi verificado para nitrogênio amoniacal e potássio. Estes apresentavam um aumento da concentração da maior para a menor profundidade, indicando difusão desses íons do reservatório para o solo. Esse comportamento é coerente com o fato dessas espécies apresentarem maiores concentrações no lixiviado que no líquido intersticial.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Coletas e preservação das amostras de solo

Foram realizadas quatro coletas de amostras de solo, em diferentes pontos representados no mapa apresentado na Figura 3.1. Esses pontos localizam-se em três diferentes Trechos, identificados na Tabela 3.1, do perímetro do Aterro Metropolitano de Gramacho na barreira lateral e no mangue. Observa-se, no entanto, que durante as três amostragens realizadas nos três trechos, a vala lateral de captação de chorume não estava mais aparente, como estava na época das pesquisas de RITTER et al (2001 e 2002) e RITTER e CAMPOS (2006). Na época dessas amostragens, já havia sido realizado o fechamento das valas, que estavam a céu aberto, conforme relatado na seção 2.

As coletas foram realizadas nos meses de janeiro, maio, agosto e novembro de 2012. Na barreira lateral, as amostras foram coletadas em profundidades até 1,5 m. As amostras foram preservadas em câmara úmida antes de serem realizados as caracterizações e os ensaios. A forma como foram utilizadas as amostras coletadas em cada mês está descrita na Tabela 3.2.

Os resultados das investigações realizadas nesta pesquisa foram comparados aos das pesquisas anteriores realizadas por RITTER et al (2001 e 2002) e RITTER e CAMPOS (2006).

Tabela 3.1: Identificação dos pontos de amostragem de acordo com a localização.

Trechos	Barreira	Mangue	
	Pontos		
1	Barreira 1	Mangue 1.1	Mangue 1.2
2	-	Mangue 2.1	Mangue 2.2
3	Barreira 3	-	



Na primeira coleta (janeiro de 2012), foram retiradas com pá três amostras no Trecho 1 do perímetro do aterro. Das três amostras, duas foram retiradas do ponto Barreira 1 da barreira lateral (Figura 3.2), nas profundidades: 0,3 e 0,6 metro. A outra amostra foi retirada do ponto Mangue 1.1 do mangue (Figura 3.4), próximo ao local de onde foram retiradas as amostras da barreira. As amostras de líquido intersticial foram obtidas a partir das amostras de solo e foram caracterizadas de acordo com parâmetros físico-químicos.

Tabela 3.2: Utilização das amostras de acordo com os meses.

<b>Ensaio</b>	<b>Meses de coleta das amostras</b>
Caracterização físico-química	Janeiro
Caracterização físico-química	Maio
Caracterização físico química e ensaio de toxicidade aguda	Agosto
Caracterização físico química, ensaio de toxicidade aguda, ensaio de sorção e de difusão	Novembro

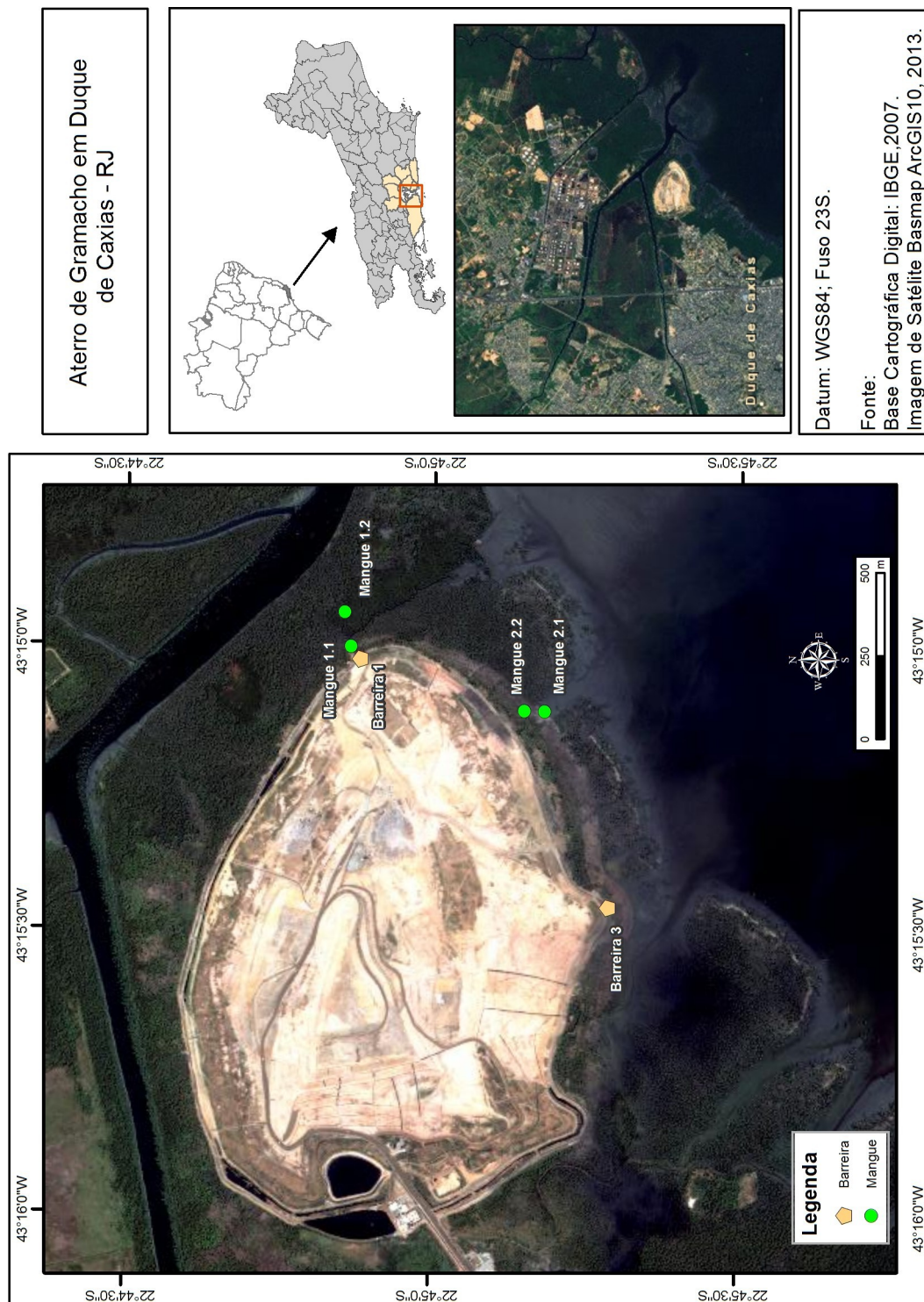


Figura 3.1: Mapa do Aterro Metropolitano de Gramacho com os pontos de coleta indicados. Fonte: IBGE, 2007.



Figura 3.2: Ponto Barreira Lateral 1, onde foram feitas as coletas em janeiro e em maio de 2012.

Em função dos primeiros resultados, que apresentaram concentrações mais baixas de nitrogênio amoniacal e COT que o esperado, optou-se por uma segunda coleta (maio de 2012), na qual seis amostras foram retiradas com trado nos Trechos 1 e 2 do perímetro do aterro e em diferentes profundidades. No ponto Barreira Lateral 1 foram retiradas duas amostras, uma em profundidade de 1,0 m e outra em 1,5 m. Ainda no Trecho 1, uma amostra foi retirada do ponto Mangue 1.1 e outra foi retirada do ponto Mangue 1.2 (Figura 3.3). No trecho 2, outras duas amostras foram retiradas, uma no ponto Mangue 2.1 e outra no ponto Mangue 2.2 (Figura 3.4). As amostras de líquido intersticial foram obtidas a partir das amostras de solo e foram caracterizadas de acordo com parâmetros físico-químicos descritos em APHA, AWWA, WEF (2005).





Figura 3.3: Aspecto da área do mangue de onde foram retiradas as amostras de solo em maio de 2012 no Trecho 1.



Figura 3.4: Aspecto da área do mangue de onde foram retiradas as amostras de solo em maio de 2012 no Trecho 2.

Na terceira coleta (agosto de 2012), foram retiradas, com retroescavadeira (Figura 3.6), nove amostras da barreira lateral ponto Barreira 3 em três profundidades: 0,6 m, 1,0 m e 1,5 m. De cada profundidade, foram retiradas amostras em triplicatas, totalizando nove amostras. Essa maior quantidade de amostras coletadas foi possível devido à ajuda conseguida com a retroescavadeira para essa amostragem. Esse trecho foi escolhido por ter sido indicado pelo gestor do aterro como um local onde ocorreu um deslocamento da barreira lateral, o que motivou uma suspeita de maior contaminação do solo. Nessa coleta, não foram retiradas amostras em pontos do mangue. As amostras de líquido intersticial extraídos das amostras de solo foram caracterizadas de acordo com parâmetros

físico-químicos e de toxicidade aguda com bactéria marinha da espécie *Vibrio fischeri*, uma vez que havia uma suspeita de se encontrar maior contaminação e, consequentemente, algum efeito tóxico nas amostras desse local.

Ainda no ponto Barreira 3, uma quarta coleta de amostra de solo foi realizada (novembro de 2012). A amostra foi utilizada para os ensaios de sorção e difusão. Amostras obtidas de porções (fatias) do solo que havia sido utilizado no ensaio de difusão também foram caracterizadas de acordo com parâmetros físico-químicos e de toxicidade aguda com bactéria marinha da espécie *Vibrio fischeri*.



Figura 3.5: Terceira coleta de amostras em solo mais profundo no Trecho 3 da barreira lateral em agosto de 2012.

### 3.2 Extração do líquido intersticial

A fim de que pudessem ser efetuadas análises e ensaios na fração líquida do solo, as amostras de solo coletadas foram submetidas à extração do líquido intersticial. Tal procedimento foi executado em prensa hidráulica apresentada na Figura 3.7, a uma pressão até 202 kgf/cm<sup>2</sup> (ou 19,8 MPa). Sendo assim, a partir de cada uma dessas amostras de solo foi gerada uma amostra de líquido intersticial.

Ao final de cada extração, os líquidos das amostras de janeiro e de maio foram armazenados a 4°C para posteriores análises. As amostras de agosto e novembro foram armazenadas a -18°C a fim de que pudessem ser realizados os ensaios de toxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri*, assim como

recomendado pela norma NBR 15411-3 (ABNT, 2006), referente ao método do ensaio.

É importante ressaltar que, segundo o relatado de BARBOSA (1994), valores de pressão entre 10 e 25 MPa não exercem efeito na composição química do líquido extraído diferente daquele exercido pelo valor de pressão 10 MPa, sendo este suficiente apenas para extrair a água e os solutos não adsorvidos. Isto ocorre pois os cátions adsorvidos estão submetidos a uma força de atração exercida pelo argilomineral grande o suficiente para tornar a extração possível somente a uma pressão de 2.000 MPa.



Figura 3.6: Prensa Hidráulica

### 3.3 Caracterização físico-química do líquido intersticial do solo

Foram realizadas determinações dos seguintes parâmetros físico-químicos: cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{++}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NH}_3$ ), carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD) de acordo com os métodos descritos em APHA, AWWA, WEF (2005), listados na Tabela 3.3.

Essas espécies foram escolhidas por causa dos seus potenciais tóxicos e por estarem presentes em grandes concentrações no lixiviado, como é o caso do  $\text{NH}_3$  e

do COT; por causa da capacidade de troca nos sítios da argila com os contaminantes, como é o caso do  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{++}$ , e por sua função como traçador, como é o caso do  $\text{Cl}^-$ , uma vez que é um íon pouco reativo.

Tabela 3.3: Parâmetros determinados e seus respectivos métodos em APHA, AWWA, WEF (2005).

Parâmetro	Método
pH	4500 - H+ A
Condutividade elétrica	2510 B
Cloreto	4500 - Cl- B
Nitrogênio Amoniacal	4500 - $\text{NH}_3$ D
Carbono Orgânico Total	5310 B
Sódio	3500 - K B
Cálcio	3500 - Na A
Potássio	3500 - Ca A

Para a determinação do COT foi verificado que as amostras de líquido do mangue apresentavam sólidos suspensos (SS). Entretanto, a amostra de líquido do solo de mangue da primeira coleta não foi submetida à filtração ( $0,45\mu\text{m}$ ) pois só enquanto foi feita a determinação de carbono orgânico dessa amostras foi percebida a presença de SS. As amostras da coleta seguinte em mangue foram todas submetidas à filtração ( $0,45\mu\text{m}$ ). Sendo assim, na primeira amostra de líquido intersticial do solo do mangue foi determinado Carbono Orgânico Total (COT) e nas seguintes, foi determinado Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

Amostras coletadas em maio nos pontos Barreira 1 (profundidade 1,0 e 1,5 m), Mangue 1.1 e Mangue 2.1 tiveram a determinação de COT no solo seco, além da determinação na fração líquida (líquido intersticial).

### 3.4 Ensaio de toxicidade aguda com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*

Esse ensaio utiliza uma suspensão de bactérias marinhas bioluminescentes da espécie *Vibrio fischeri*, que são expostas a uma amostra em diferentes diluições por diferentes intervalos de tempo (5, 15 e 30 minutos). Como amostras tóxicas têm o efeito de reduzir a emissão de luz, o decréscimo da luminescência é um critério

para se determinar a toxicidade. Para desconsiderar qualquer inibição da luminescência que não seja causada pela toxicidade da amostra, utiliza-se um controle. O ensaio de toxicidade aguda com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* foi realizado segundo método descrito na norma NBR 15411-3 (ABNT, 2006).

O ensaio de toxicidade aguda avalia uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos. No caso do *Vibrio fischeri*, de acordo com a redução da luminescência é determinada a Concentração Efetiva Média (CE50), a qual corresponde à concentração do agente tóxico que causa imobilidade a 50% dos organismos-teste. O ensaio com a bactéria *Vibrio fischeri* é realizado no equipamento Microtox SDI, modelo 500 Analyser, com o software acoplado Microtox Omni 4.1.

Ensaaios com essa bactéria foram escolhidos devido à exigência de pequenos volumes de amostra para a execução do ensaio. Essa é uma vantagem, pois os volumes obtidos com a extração de líquido intersticial são limitados.

### **3.5 Ensaio de Equilíbrio em Lote (Batch Test) - (EPA/530/SW-87/006-F, 1992)**

Esse é um ensaio importante na determinação de parâmetros de sorção, que tem por objetivo geral obter curvas isotérmicas de adsorção em que são verificadas as variações das concentrações dos solutos (espécies químicas) na solução e a sua relação com a quantidade adsorvida pelo solo com a qual a solução está em contato. Isso permite estimar a capacidade que um determinado solo (adsorvente) tem de adsorver um determinado soluto (adsorbato) presente na solução.

O ensaio foi iniciado com o preparo da amostra de solo e das soluções que foram postas em contato durante a agitação no shaker em uma frequência de 175 rpm. A agitação permite que as superfícies do soluto e das partículas de solo possam interagir com maior intensidade.

As soluções foram preparadas a partir de uma amostra de lixiviado bruto do Aterro Metropolitano de Gramacho, coletada em novembro de 2012 na estação de tratamento de lixiviado do aterro, tendo origem na lagoa de equalização de lixiviado. A amostra de solo, coletada no mesmo período no ponto Barreira 3 (Figura 3.6), foi



deixada secando ao ar livre por três semanas e foi destorroada. Apesar da intenção de coletar a amostra de lixiviado na vala lateral ao lado da barreira, a coleta nesse local não foi possível devido ao fato de a vala ter sido coberta, como relatado na seção 2.

Porções de 10 gramas da amostra do solo foram colocadas em 2 grupos de frascos: os que permaneceram em agitação por 24 horas (6 frascos) e os que permaneceram em agitação por 48 horas (6 frascos). Em cada grupo de frascos foram colocados 100 ml das soluções que foram preparadas com diluições do lixiviado a 15%, 25%, 50% e 75%, lixiviado sem diluição (100%) e água destilada (0%).

Os frascos foram submetidos a agitação pelos tempos determinados (24h e 48h). Frascos contendo apenas as soluções sem solo (Branco) também foram submetidas à agitação, tendo permanecido no shaker por 48 horas. A Figura 3.8 apresenta imagem dos frascos com as amostras sendo agitadas no shaker. A temperatura do ambiente em que estava o shaker variou numa faixa entre 29 e 30°C.



Figura 3.7: Foto dos frascos com as amostras sendo agitadas no shaker.

As misturas presentes nos frascos após a agitação (Figura 3.9) foram centrifugadas, seguindo-se as análises dos solutos investigados nos líquidos sobrenadantes. Esses solutos correspondem às mesmas espécies químicas investigadas nas amostras de líquido intersticial do solo citadas na seção 3.4

(cloreto, sódio, cálcio, potássio, nitrogênio amoniacal e COT). Também foram analisadas as soluções (soluções iniciais) que não foram submetidas à agitação.

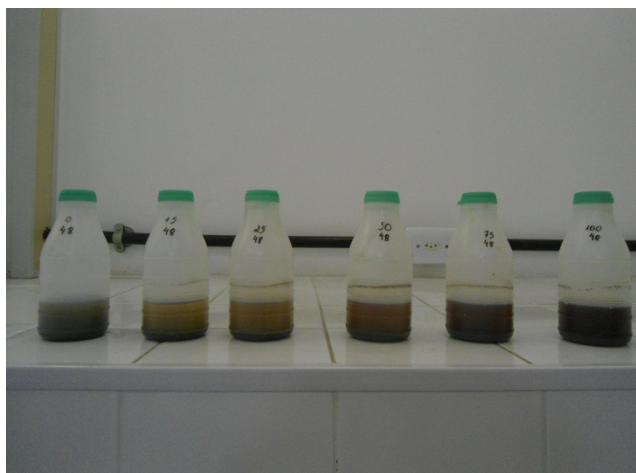


Figura 3.8: Foto dos frascos com as amostras após agitação em shaker.

### 3.5.1 Determinação da quantidade de soluto sorvido (espécie química) por massa de solo

A massa de soluto adsorvida da solução por unidade de massa de adsorvente foi determinada de acordo com a Equação 3.1.

$$S = (C_o - C_e) * (V)/M \quad (3.1)$$

Onde:

S: quantidade de soluto adsorvida por quantidade de massa de adsorvente;

M: massa de adsorvente em gramas na mistura (massa equivalente de solo seco);

C<sub>o</sub>: concentração inicial do soluto na solução (antes do contato com o adsorvente);

$C_e$ : concentração de equilíbrio do soluto na solução (após contato com o adsorvente);

V: volume de solução em contato com o adsorvente.

Com os resultados obtidos podem ser traçadas isotermas. Podem ser obtidas três modelos de isotermas: Linear, Freundlich e Langmuir. A isoterma que melhor se ajusta é determinada ao se linearizar as equações de Langmuir e Freundlich e compararmos com o modelo linear. Nessa pesquisa as isotermas não foram determinadas, pois não era objetivo realizar uma modelagem computacional.

### 3.6 Ensaio de Difusão

O ensaio de difusão molecular foi realizado em uma célula do modelo Barone et al. (1989), com um diâmetro de 10 cm e uma altura de 12 cm.

Uma porção da amostra de solo (massa de 538,69 g) da barreira que estava armazenada em câmara úmida foi moldada no interior da célula com o auxílio de uma espátula, de modo a se evitar a formação de espaços vazios, até atingir uma altura equivalente a 5,0 cm. Em seguida, foi acrescentado lixiviado até 5,0 cm acima da camada de solo e a célula foi tampada (Figura 3.10).



Figura 3.9: Célula de difusão montada.

O ensaio teve duração de 3 dias. A cada dia foram retirados 10 ml do líquido do reservatório para a posterior análise físico-química. Ao final do ensaio, a célula foi desmontada e a massa de solo foi seccionada (Figura 3.11) em 4 fatias (Figura 3.12) de alturas aproximadas.

Uma porção da amostra de solo utilizada no ensaio foi submetida à extração do líquido intersticial a fim de se determinar as concentrações das espécies químicas no solo antes do contato com o lixiviado. Essas concentrações são o nível de referência do solo (*background*).



Figura 3.10: Foto do fatiamento da massa de solo da célula de difusão.



Figura 3.11: Foto da fatia da massa de solo em plástico-filme.

Posteriormente, cada uma das fatias foi submetida à extração de líquido intersticial, como explicado na seção 3.3, para a determinação dos parâmetros físico-químicos e a realização ensaio de toxicidade aguda.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Metropolitano de Gramacho

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da caracterização físico-química das amostras de lixiviado bruto coletados entre os meses de agosto de 2011 e maio de 2012. Estes resultados evidenciam a grande variação nas características deste efluente ao longo do tempo.

Tabela 4.1: Caracterização de amostras de lixiviado entre os meses de agosto de 2011 e maio de 2012.

Parâmetros físico-químicos	08/11	09/11	10/11	01/12	02/12	03/12	04/12	05/12
pH	9	9	9	9	8	8,5	9,5	9
Condutividade (mS/cm)	19,5	18,8	18,9	9,4	10,3	17	10,9	16,8
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	4273	3982	4069	3923	3923	4168	3622	3672
NH <sub>3</sub> (mg/L)	2017	2012	1788	1320	1270	1742	1428	1777
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	3387	3401	3810	2487	2926	2745	2248	2569
COT (mg/L)	829	1237	1125	913,4	1150	660	544,3	1467

Verifica-se pelos dados expostos que o lixiviado apresenta altos valores de DQO e de nitrogênio amoniacal, sendo, por isso, considerado um efluente com alta recalcitrância.

Os valores de cloreto no lixiviado atual, entre 3.622 e 4.273 mg/L, praticamente não apresentam diferença dos valores no lixiviado das pesquisas realizadas após a remediação (ver anos 2003, 2001 e 2000 na Tabela 2.4). No que diz respeito ao nitrogênio amoniacal, há uma variação entre os valores que é condizente com as variações dos valores das medições anteriores. Os valores desses e de outros parâmetros medidos nas pesquisas anteriores são apresentados na Tabela 2.4.



## **4.2 Composição química do líquido intersticial do solo da barreira lateral**

As Figuras 4.1 a 4.6 apresentam os valores das concentrações das espécies químicas investigadas nas amostras de líquido intersticial coletadas em diferentes profundidades (0,3; 0,6; 1,0 e 1,5 m) dos pontos Barreira 1 (B1) e Barreira 3 (B3) da barreira lateral do aterro nos meses de janeiro, maio, agosto e novembro de 2012. É importante ressaltar que os valores das amostras de agosto foram obtidos a partir de uma média dos valores de triplicatas de cada uma das profundidades, como mencionado na seção 3.1.

Foram efetuadas medições do teor de umidade das amostras do solo da barreira, que variaram entre 54 e 57%. Essa faixa abrange valores muito abaixo dos da faixa apresentada na Tabela 2.1 (140 e 170%), obtidos por BARBOSA (1994).

Como pode ser observado na Figura 4,1, as concentrações de cloreto encontradas nas amostras de líquido intersticial da barreira lateral variam numa faixa entre cerca de 8.000 mg/L a 17.000 mg/L. Pode-se observar uma tendência de aumento das concentrações na medida em que as profundidades aumentam. Em termos médios, poderia ser adotado o valor de 12.000 mg/L para a concentração do cloreto no líquido intersticial da barreira lateral. Verifica-se que os valores das concentrações de cloreto encontrados são quase todos, com exceção do valor referente a novembro, maiores do que os valores analisados em pesquisas anteriores no mesmo local (Tabela 2.3).

As concentrações de cloreto no líquido intersticial são maiores que os encontrados no lixiviado (Tabela 4.1). Dessa forma, se mantém o observado por RITTER e CAMPOS (2006), de que os líquidos da barreira apresentam maiores concentrações de cloreto que o lixiviado.

Considerando-se que os valores do cloreto praticamente não sofreram alteração das medições no lixiviado de pesquisas anteriores para as mais atuais, como comentado na seção 4.1, isso indica que a fonte do aumento desse ânion no líquido não é o lixiviado, sendo a fonte mais provável a própria argila do solo de fundação.



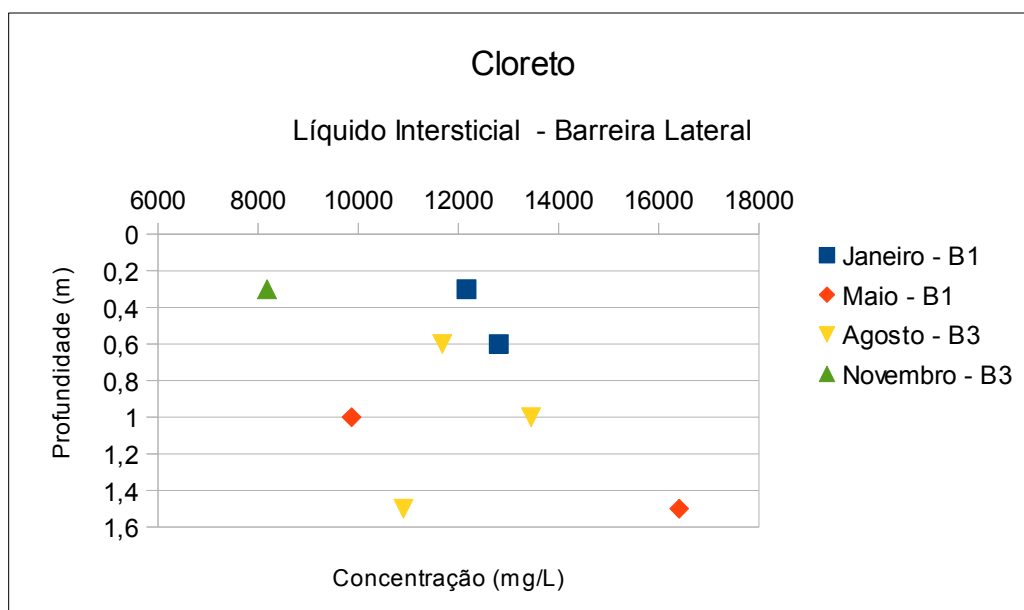


Figura 4.1: Concentrações de cloreto nos pontos B1 e B3 da barreira lateral.

De acordo com a Figura 4.2, as concentrações de sódio na barreira lateral variam numa faixa entre cerca de 5.500 mg/L e 10.500 mg/L. Pode-se observar uma tendência de aumento das concentrações na medida em que as profundidades aumentam. Em termos médios, poderia ser adotado o valor de 8.000 mg/L para a concentração do sódio no líquido intersticial da barreira lateral. Verifica-se que os valores das concentrações encontrados são maiores que os das amostras de líquido intersticial na barreira analisados em pesquisas anteriores, apresentados na Tabela 2.3.

Os valores das concentrações de sódio atuais nas amostras de líquido intersticial do solo da barreira lateral são maiores que os do lixiviado bruto, apresentado na Tabela 4.3.

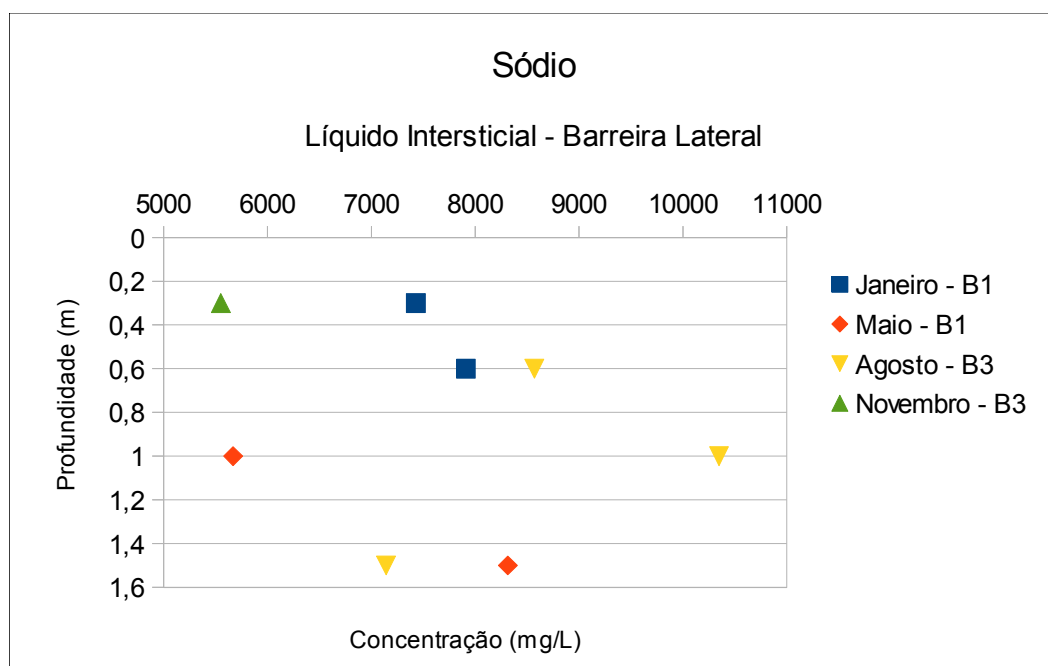


Figura 4.2: Concentrações de sódio nos pontos B1 e B3 da barreira lateral.

As concentrações de cálcio na barreira lateral apresentam uma grande variação (Figura 4.3). Entretanto pode-se observar uma proximidade entre os valores das concentrações dos meses de maio e de agosto, variando numa faixa entre 400 e 500 mg/L. Não se observa uma tendência de aumento ou de redução da concentração de acordo com a profundidade.

Verifica-se que os valores das concentrações encontrados em todos os meses são maiores que o da amostra de líquido intersticial na barreira analisados em pesquisa anterior apresentado na Tabela 2.3.

Comparados ao dado mais atual da concentração do cálcio no lixiviado, apresentado na Tabela 4.3, todos os valores são maiores. Dessa forma, se matém o observado por RITTER e CAMPOS (2006), de que os líquidos da barreira apresentam maiores concentrações de cálcio que o lixiviado.

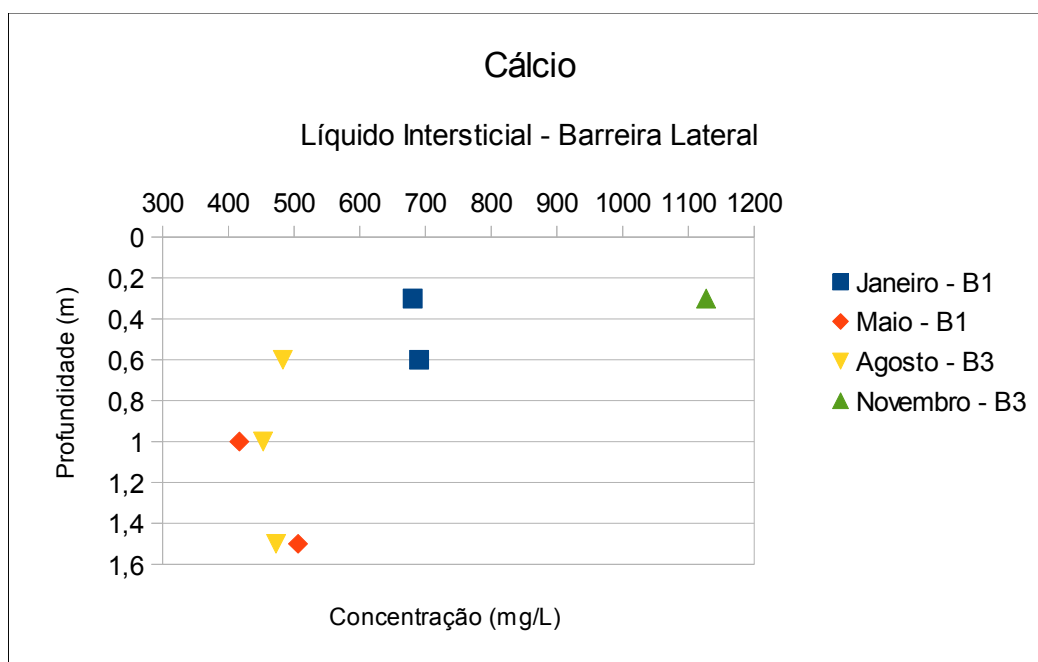


Figura 4.3: Concentrações de cálcio nos pontos B1 e B3 da barreira lateral.

Os valores das concentrações de COT (Figura 4.4) são menores que os encontrados atualmente no lixiviado do mesmo aterro, apresentados na Tabela 4.1. Não há medições anteriores no líquido intersticial do solo.

Observa-se que as concentrações de COT das amostras coletadas no ponto Barreira 1 (janeiro e maio) apresentam uma redução na medida em que a profundidade aumenta.

Verifica-se que a amostras da Barreira 3 (agosto e novembro) apresentam valores o dobro ou o triplo daqueles de outros trechos. Cabe lembrar que esse ponto havia sido indicado pela equipe do aterro como sendo possivelmente mais contaminado.

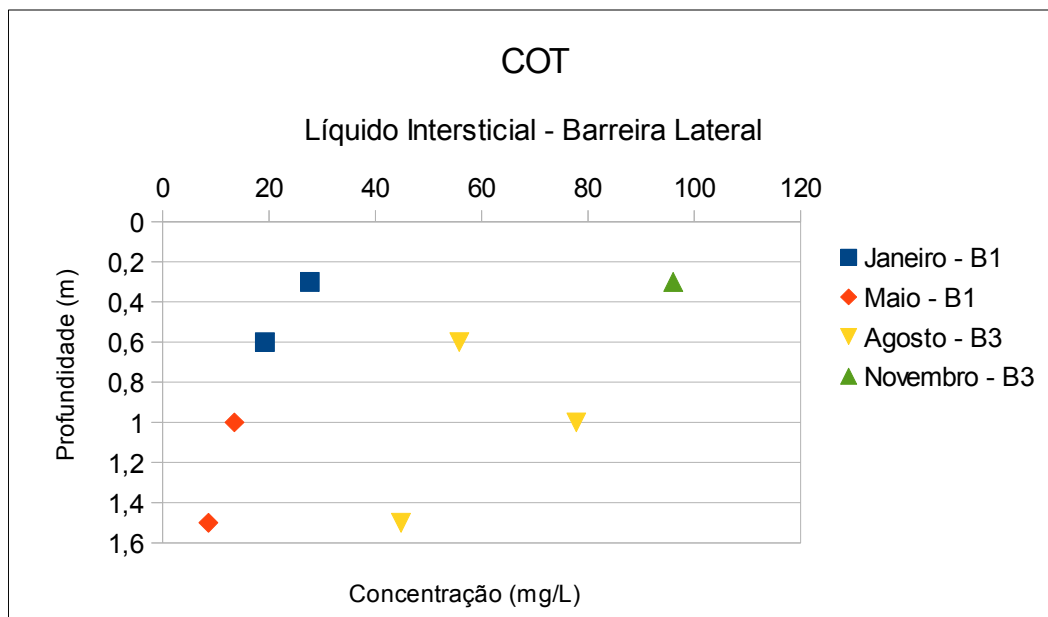


Figura 4.4: Concentrações de COT na barreira lateral.

As concentrações de nitrogênio amoniacal na barreira lateral variam numa faixa de aproximadamente 0 a 7,5 mg/L (Figura 4.5). Verifica-se que os valores das concentrações encontrados são menores que os das amostras de líquido intersticial na barreira analisados em pesquisa anterior apresentado na Tabela 2.3. As concentrações obtidas na atual pesquisa indicam a pequena migração do nitrogênio amoniacal do lixiviado para o solo, visto que as concentrações no lixiviado variam entre cerca de 1.300 e 2.000 mg/L (Tabela 4.1).

Esses resultados (concentrações abaixo de 8 mg/L) são menores que o esperado, uma vez que a barreira lateral situa-se próxima à antiga vala lateral de lixiviado e que a tendência de migração do nitrogênio amoniacal se dá no sentido da vala para a barreira devido ao gradiente químico. Esses baixos valores de concentração de nitrogênio amoniacal podem estar relacionados ao fechamento da vala lateral e construção do dreno de lixiviado com critérios de engenharia. Por outro lado, considerando a capacidade de sorção da argila orgânica, o nitrogênio amoniacal deve estar adsorvido e, por isso, não estar presente no líquido intersticial.

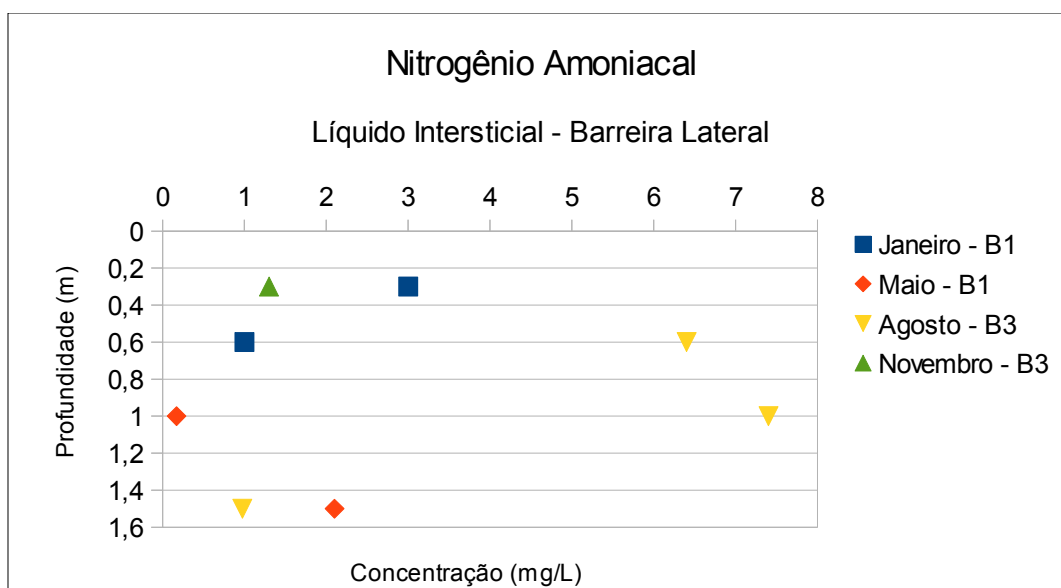


Figura 4.5: Concentrações de nitrogênio amoniacal na barreira lateral.

As concentrações de potássio na barreira lateral variam numa faixa entre cerca de 300 a 550 mg/L (Figura 4.6), estando a concentração da amostra coletada em novembro muito maior do que as concentrações das outras amostras. Não se observa uma tendência definida das concentrações ao longo das diferentes profundidades. Em termos médios, poderia ser adotado o valor de 450 mg/L para a concentração de potássio no líquido intersticial da barreira lateral. Verifica-se que os valores das concentrações encontrados são quase todos menores que os das amostras de líquido intersticial na barreira analisados em pesquisa anterior apresentado na Tabela 2.3. Esses valores são menores que os dados mais atuais do lixiviado apresentados na Tabela 4.3.

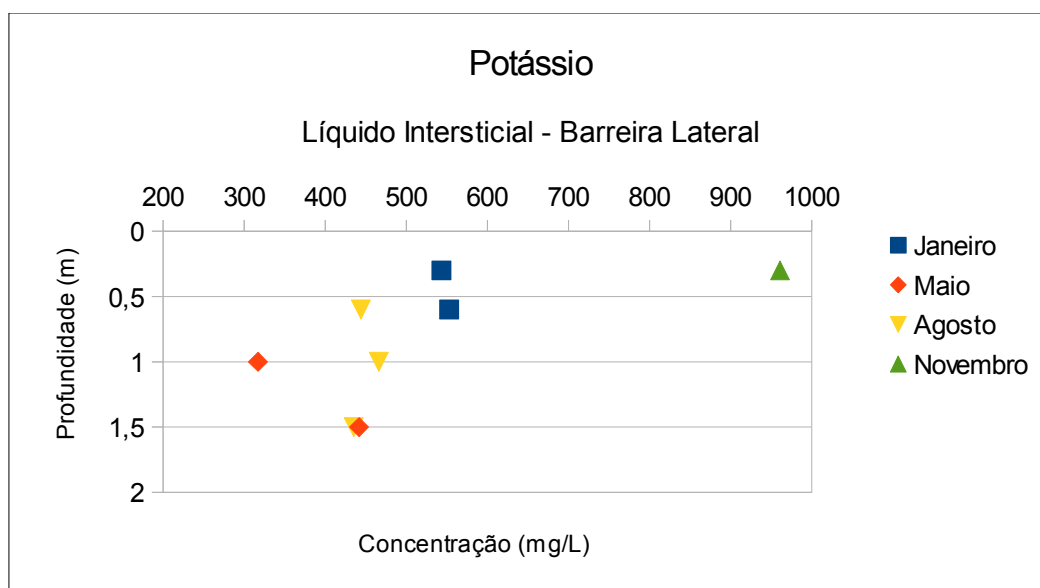


Figura 4.6: Concentrações de potássio na barreira lateral.

### 4.3 Composição química do líquido intersticial do solo do mangue

As medições no mangue podem fornecer uma ideia de como é o nível de referência (background) das espécies químicas investigadas no solo, sem a interferência ou com a mínima interferência de contaminação por lixiviado. Entretanto não há como afirmar qual seja exatamente esse nível, pois não há como encontrar naquela área algum ponto que esteja seguramente isento de contaminação. Além disso, existe a interferência das águas da Baía de Guanabara, que podem levar contaminantes para o solo do aterro e, de forma mais direta, para o mangue.

É importante ressaltar que as concentrações variam de acordo com o trecho do aterro de onde foram coletadas as amostras. Nas Figuras 4.7 a 4.11 são apresentados os resultados das medições das concentrações das espécies químicas investigadas no líquido intersticial de amostras de solo do mangue. As amostras 1, 2 e 3 foram coletadas de um ponto do mangue no Trecho 1 (Figura 3.4) e as amostras 4 e 5 foram coletadas no Trecho 2 (Figura 3.5).

Pode-se observar, na Figura 4.7, que os íons cloreto e sódio variam de forma proporcional. As concentrações de cloreto, com exceção da amostra 5, são maiores

que as encontradas na pesquisa anterior (Tabela 2.3), em torno de 8.000 mg/L. Não há dados anteriores para sódio no mangue.

Com relação ao cloreto, da mesma forma como o verificado nas amostras da barreira lateral (seção 4.2), o aumento em comparação com os valores das pesquisas anteriores foi observado e pode-se considerar que a fonte do aumento não seja o lixiviado.

Verifica-se que, de um modo geral, as maiores concentrações de cloreto e de sódio são encontradas nas amostras do Trecho 1. Essa diferença de valores de concentrações entre os Trechos pode ser devido ao fato de que no primeiro, há maior contato com a água do mar, como evidenciado na Figura 3.4, o que contribui para a maior concentração desses íons.

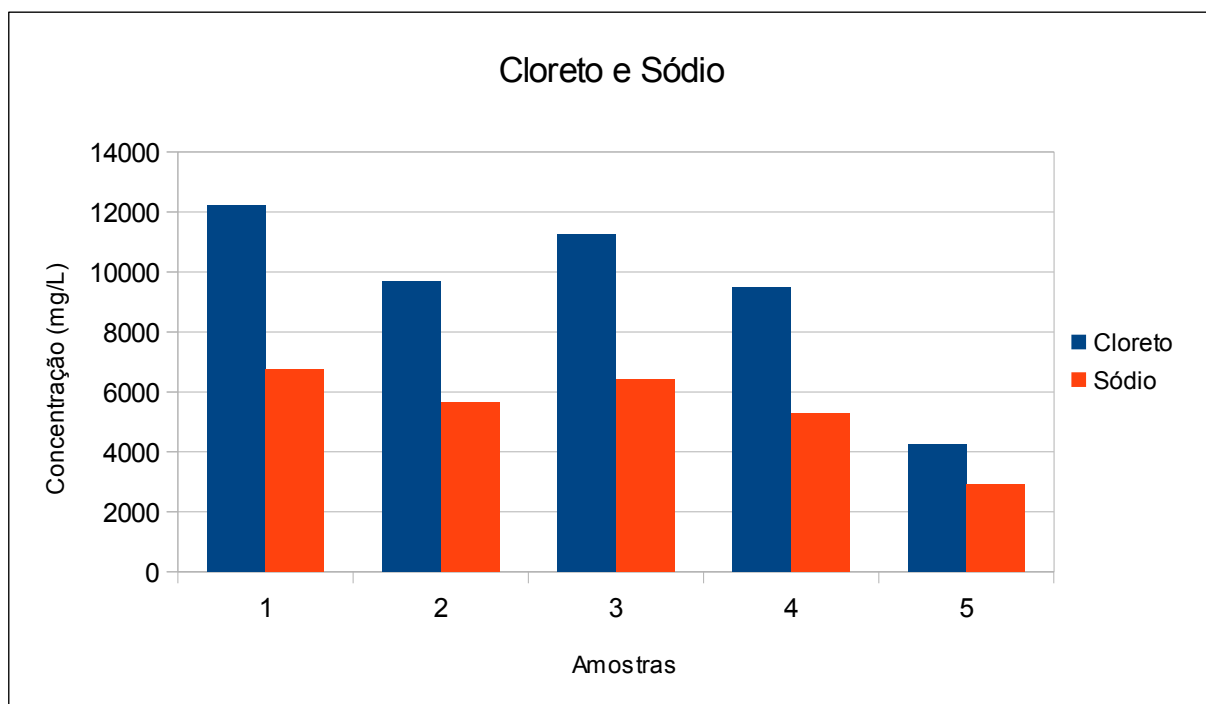


Figura 4.7: Concentrações de cloreto e de sódio nas amostras de solo de trechos do mangue.

Como exposto na Figura 4.8, as concentrações de cálcio são maiores no trecho 2 (amostras 4 e 5) que no trecho 1 (amostras 1, 2 e 3), onde há maior contato com a água do mar. Não há dados anteriores da concentração do cálcio no líquido do mangue.

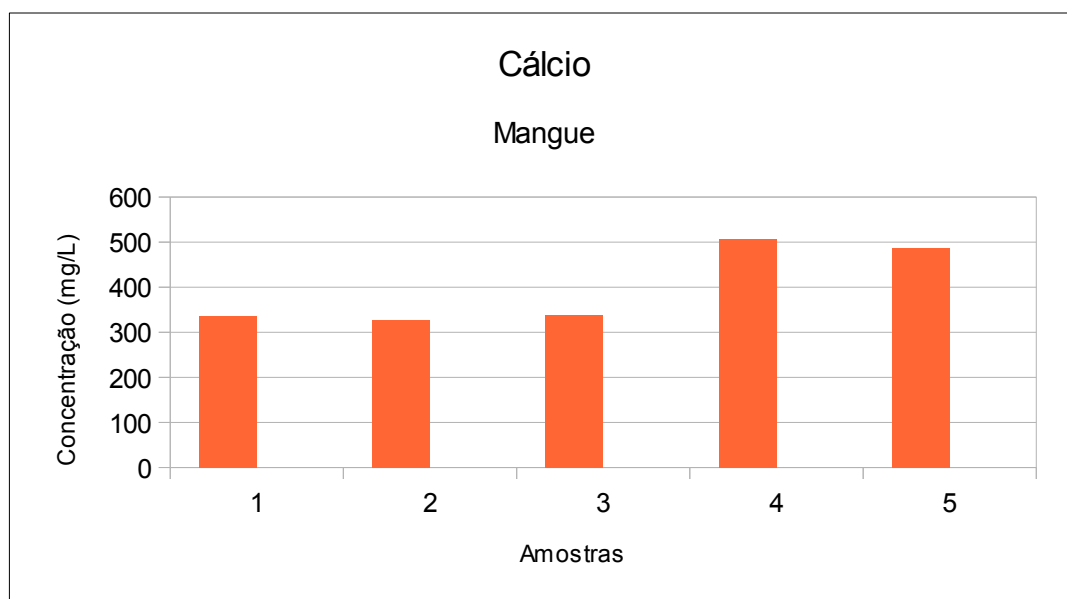


Figura 4.8: Concentrações de cálcio nas amostras de solo de trechos do mangue.

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados das medições de COT e COD no líquido intersticial do solo do mangue. A determinação de carbono orgânico nas amostras desse tipo de solo foi realizada de modo que a primeira amostra de líquido obtida (amostra 1) não foi filtrada ( $0,45\mu\text{m}$ ), resultando na determinação do COT (carbono orgânico total) e as seguintes foram filtradas ( $0,45\mu\text{m}$ ), resultando na determinação de COD (carbono orgânico dissolvido). Na amostra 1 foram medidos entre os compostos orgânicos os sólidos dissolvidos e os sólidos suspensos, enquanto que nas outras amostras foram medidos apenas os sólidos dissolvidos.

A decisão de filtrar as amostras após a primeira análise partiu da observação da presença de uma quantidade de sólidos que poderia vir a prejudicar o equipamento que faz a determinação dos compostos orgânicos.

Verifica-se que os valores de COT e COD no líquido intersticial do mangue são menores que os do lixiviado (Tabela 4.1), apesar de o mangue ser um ecossistema rico em matéria orgânica.



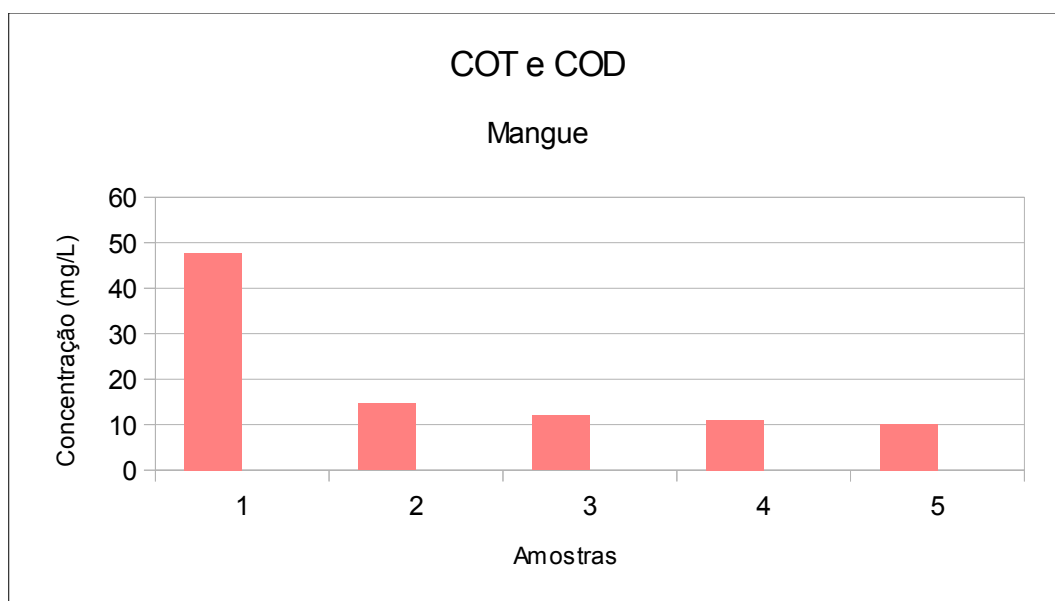


Figura 4.9: Concentrações de COD e COT nas amostras de solo de trechos do mangue

Os valores da concentração de nitrogênio amoniacal, apresentados na Figura 4.10, são todos menores que o encontrado em pesquisa anterior (Tabela 2.3). Entre as 5 medições realizadas, as amostras 2 a 5 apresentam o mesmo nível de concentração das amostras retiradas na barreira. Esses valores também são menores que os atuais no lixiviado, 1.270 e 2.017 mg/L (Tabelas 4.1).

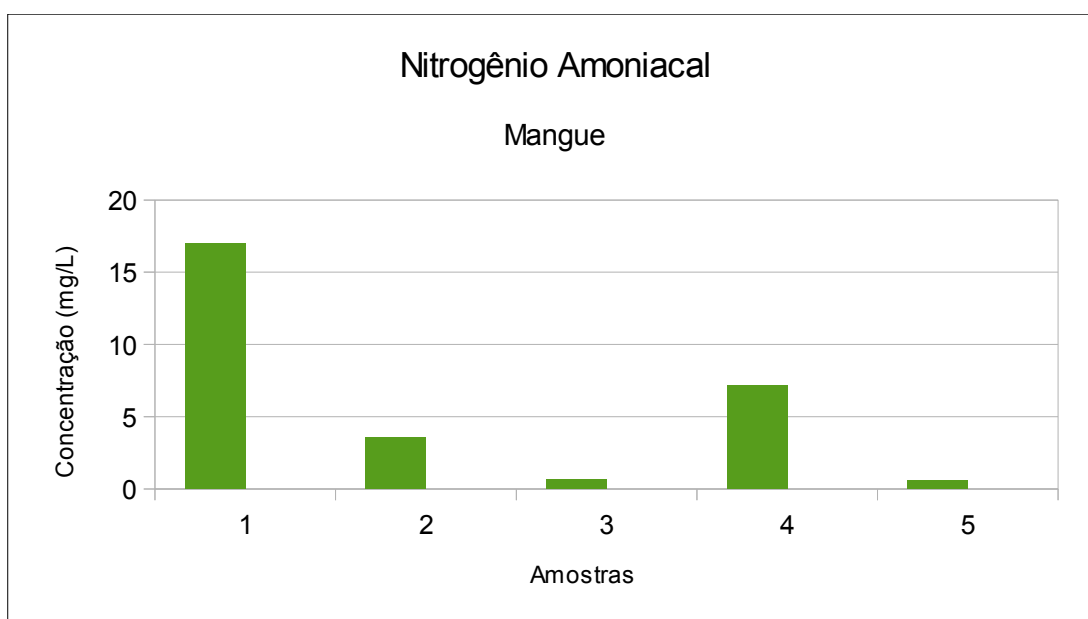


Figura 4.10: Concentrações de nitrogênio amoniacal nas amostras de solo de trechos do mangue.

Não há medições de potássio em trabalhos anteriores no mesmo solo. Os valores da concentração de potássio, apresentados na Figura 4.11, são menores que o encontrado em medição atual no lixiviado (1.693 mg/L).

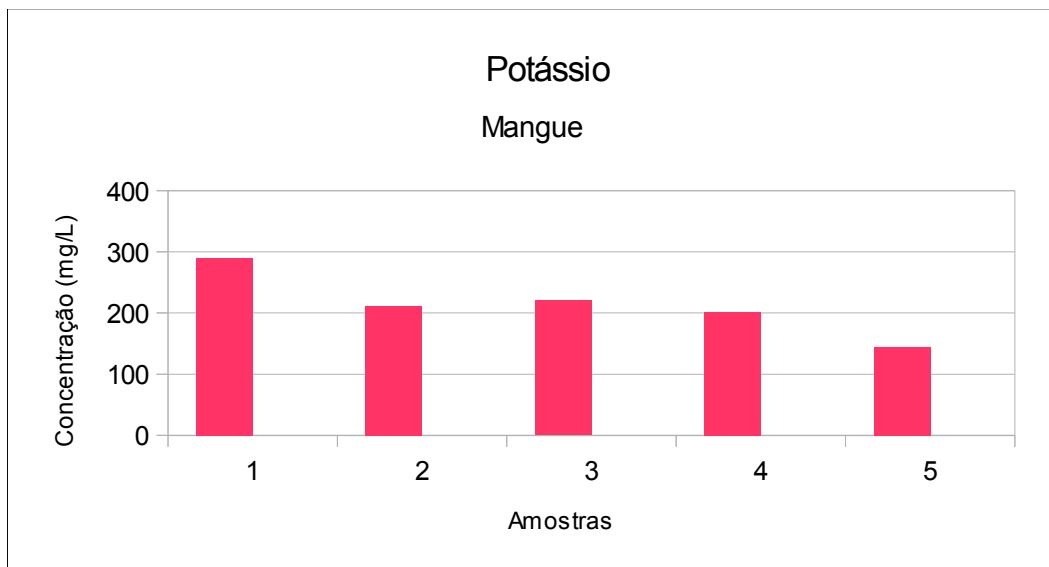


Figura 4.11: Concentrações de potássio nas amostras de solo de trechos do mangue.

#### 4.4 Medições de COT nos sólidos do solo

Foram realizadas medições de COT na fase sólida do solo das amostras Barreira 1, Manguê 1.1 e Manguê 2.1 coletadas no mês de maio (Tabela 4.2). Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de COT medidos nos sólidos de amostras de solo

Amostras	Localização	COT (%)	COT (mg/kg)
Barreira 1	Profundidade = 1m	1,80	18.000
Barreira 1	Profundidade = 1,5m	1,65	16.500
Manguê 1.1	Trecho 1	5,63	56.300
Manguê 2.1	Trecho 2	5,88	58.800

Os valores encontrados no mangue são próximos a 5%, valor relatado por BARBOSA (1994) no solo de fundação.

Todos os valores de COT são maiores, tanto no que diz respeito ao solo da barreira lateral quanto ao solo do mangue, que os encontrados em Altamira por RITTER et al (2011), que variaram entre 1.000 mg/kg e 2.700 mg/kg.

#### **4.5 Caracterização das amostras de lixiviado e de líquido intersticial utilizadas nos ensaios de sorção, difusão e toxicidade aguda.**

A Tabela 4.3 apresenta os valores das concentrações das espécies químicas investigadas no lixiviado e no líquido intersticial utilizados nos ensaios de sorção e de difusão.

A amostra de líquido intersticial foi obtida a partir de uma amostra de solo coletada na Barreira 3 no mês de novembro. A amostra de lixiviado bruto foi coletada na estação de tratamento, tendo origem na lagoa de lixiviado que chega a essa estação. Devido ao fato de a vala ter sido coberta, como relatado na seção 2, a coleta da amostra de lixiviado na vala lateral ao lado da barreira, como era pretendido, não foi possível.

Tabela 4.3: Caracterização físico-química do lixiviado e do líquido intersticial utilizado nos ensaios.

<b>Parâmetros físico-químicos</b>	<b>Lixiviado Bruto</b>	<b>Líquido intersticial</b>
pH	8,96	7,86
Condutividade elétrica (mS/cm)	17	35
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	4040	8179
Na <sup>+</sup> (mg/L)	2678	5550
K <sup>+</sup> (mg/L)	1693	961
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	1743	1,3
Ca <sup>++</sup> (mg/L)	194	1127
COT (mg/L)	1002	96,05

Observa-se o mesmo padrão encontrado nas outras amostras de solo da barreira lateral, no que diz respeito à comparação entre as concentrações dos líquidos intersticiais e a dos lixiviados. Há uma maior concentração de nitrogênio amoniacal, de COT e de potássio no lixiviado que no líquido intersticial, enquanto que os íons sódio, cálcio e cloreto encontram-se em maiores concentrações na amostra do líquido intersticial que no lixiviado. Esses gradientes de concentração atuam como fatores que direcionam o processo de difusão.

#### **4.6 Ensaio de Sorção**

Os resultados dos ensaios de sorção realizados são apresentados da Figura 4.12 à Figura 4.16, incluindo os valores de sorção ( $S$ ) e os valores das concentrações de equilíbrio ( $C_e$ ) para as espécies químicas investigadas respectivamente: sódio, cálcio, COT, nitrogênio amoniacal e potássio.

Os cátions sódio e cálcio são dessorvidos pelo solo. Ambos apresentam maiores concentrações no líquido intersticial que no lixiviado. Observa-se uma dessorção do cátion sódio pelo solo entre 10 e 6 mg/g (Figura 4.12). O padrão de dessorção do sódio também foi verificado nas pesquisas de RITTER et al (2002) e RITTER e CAMPOS (2006). Segundo BARBOSA (1994), 50% da CTC da argila é ocupada pelo sódio, também justificando a grande liberação dessa espécie.

A dessorção do cálcio ocorreu em torno de 1 mg/g (Figura 4.13). A dessorção encontrada é compatível com a diferença de concentração desse cátion na amostra de líquido intersticial e o lixiviado. Essa dessorção é menor que a apresentada pelo sódio, o que pode ser justificado pelo fato de haver um menor gradiente químico entre o líquido intersticial e o lixiviado para o cálcio que para o sódio. A valência, um dos fatores que influenciam na sorção segundo MITCHELL (1993), do cálcio é maior, o que contribui para a sua maior fixação ao solo, se comparada à do sódio, e sua menor dessorção pelo solo.

Um padrão de dessorção de cálcio também foi verificado na pesquisa de RITTER e CAMPOS (2006), em que a maior dessorção também foi apresentada pelo sódio, entre 2 e 4 mg/g, e a menor foi apresentada pelo cálcio, aproximadamente 0,3 mg/g.

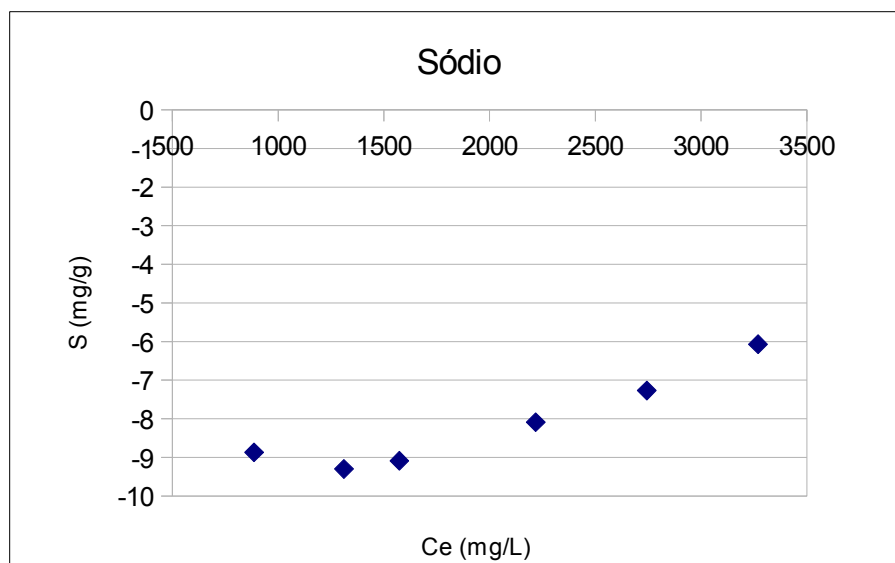


Figura 4.12: Sorção do sódio

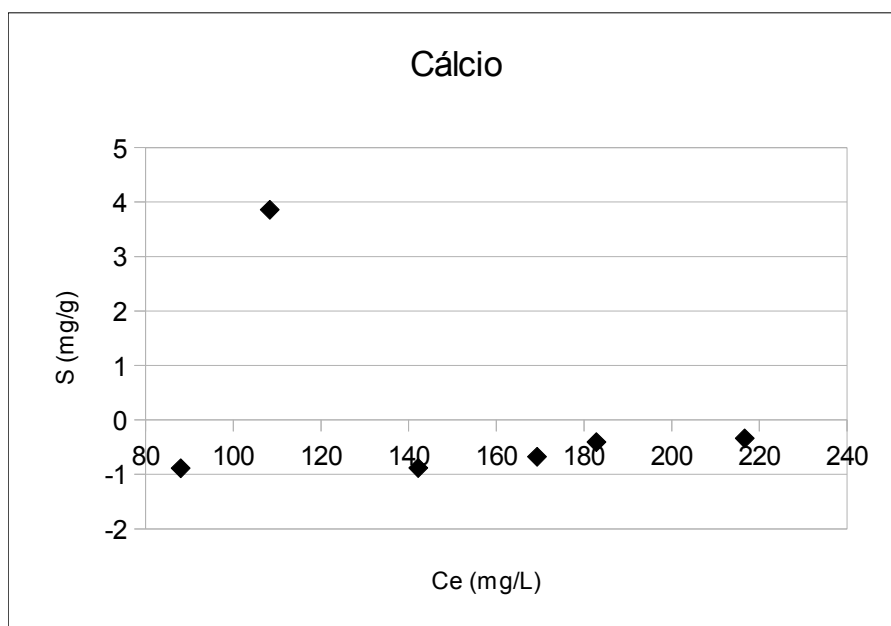


Figura 4.13: Sorção do cálcio.

O COT, o nitrogênio amoniacal e potássio apresentaram adsorção, como é apresentado nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, respectivamente. Estas espécies químicas estão mais concentradas no lixiviado que no líquido intersticial. Verifica-se que em qualquer nível de concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) o nitrogênio amoniacal e o COT são adsorvidos. O mesmo não acontece com o potássio.

No que diz respeito ao potássio, verifica-se uma tendência de isoterma linear

até 2 mg/g, entretanto nas amostras com menores concentrações (0%, 15% e 25%), há dessorção. Isso pode ser explicado pelo fato de que nessas diluições, as concentrações de potássio no líquido intersticial são maiores que no lixiviado. A partir da diluição 50%, as concentrações passam a ser maiores no lixiviado, justificando valores positivos de sorção. Resultado semelhante foi encontrado por RITTER e CAMPOS (2006), onde foi observada uma sorção até 2,5 mg/g.

O nitrogênio amoniacal apresentou valores de adsorção até um patamar de 2,5 mg/g, apresentando uma tendência de isoterma de Langmuir. Nas pesquisas anteriores RITTER et al (2001 e 2002) e RITTER e CAMPOS (2006), também são encontrados valores positivos para a sorção do amônio. Estes resultados evidenciam a capacidade que a argila da barreira lateral possui de reter, por adsorção, este contaminante. Dessa forma, pode-se considerar que esta capacidade seja uma possível causa para as baixas concentrações do nitrogênio amoniacal, como observado na Figura 4.5.

Quanto ao COT, verifica-se uma adsorção com comportamento disperso. Assim como o nitrogênio amoniacal, o COT é adsorvido em qualquer nível, diferentemente do potássio, que sofre dessorção em baixas concentrações de lixiviado.

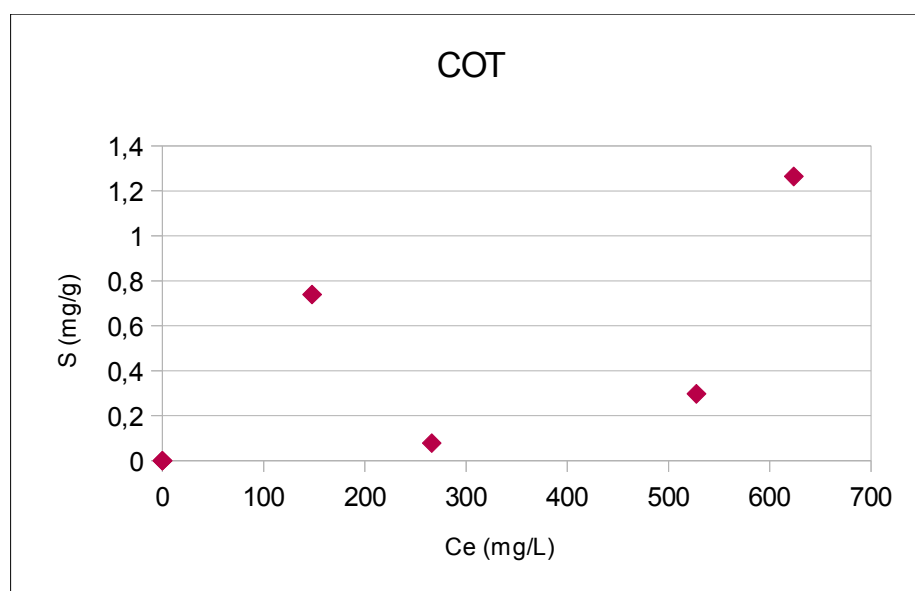


Figura 4.14: Sorção do carbono orgânico total.

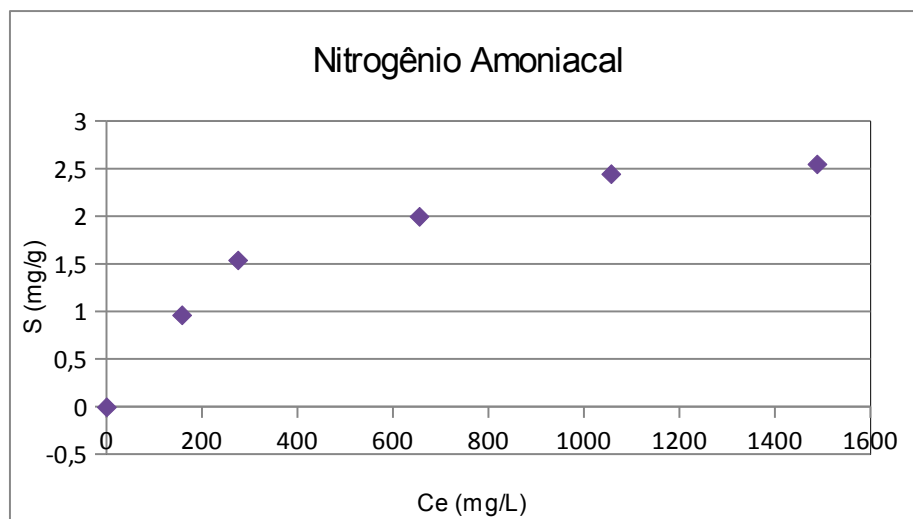


Figura 4.15: Sorção do nitrogênio amoniacal.

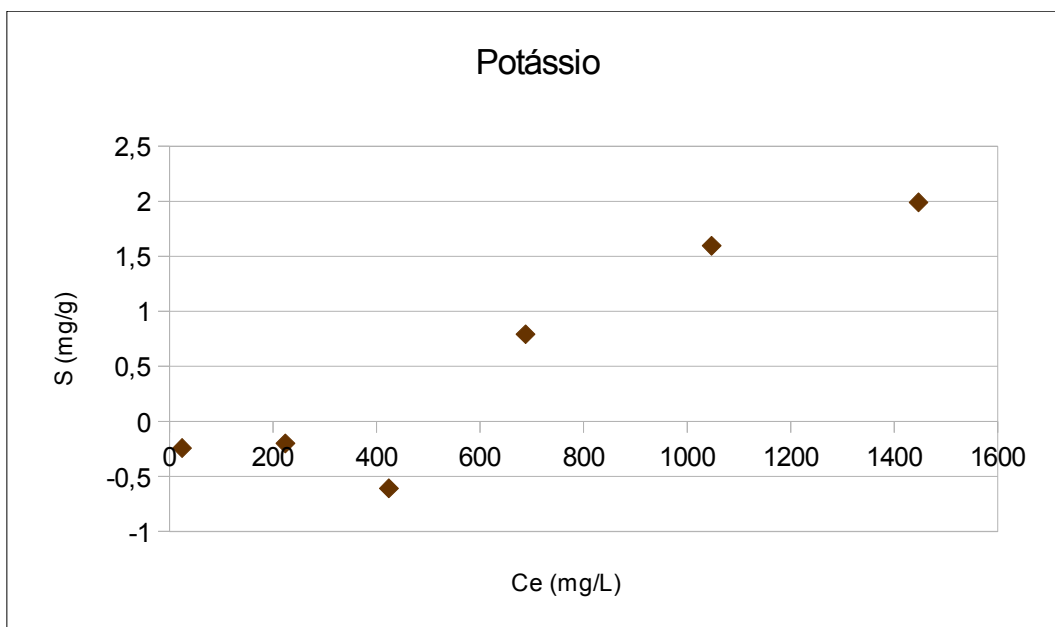


Figura 4.16: Sorção do potássio.

#### **4.7 Difusão**

Os perfis de concentração dos ensaios de difusão no solo para cloreto, sódio, cálcio, nitrogênio amoniacal, COT e potássio, bem como a evolução das concentrações dessas espécies químicas no reservatório estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.17 a 4.27.

Os íons cloreto (Figuras 4.17 e 4.18), sódio (Figuras 4.19 e 4.20) e cálcio (Figuras 4.21 e 4.22) apresentam uma diminuição da concentração da maior para a menor profundidade, indicando difusão desses íons do solo para o reservatório. Esse comportamento é coerente com o fato dessas espécies apresentarem maiores concentrações no líquido intersticial que no lixiviado.



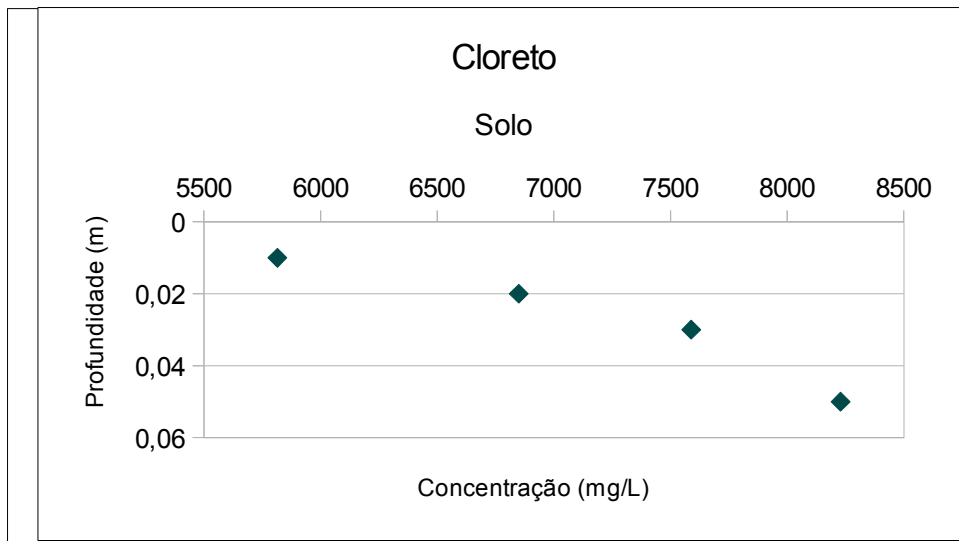


Figura 4.18: Perfil das concentrações do cloreto no solo

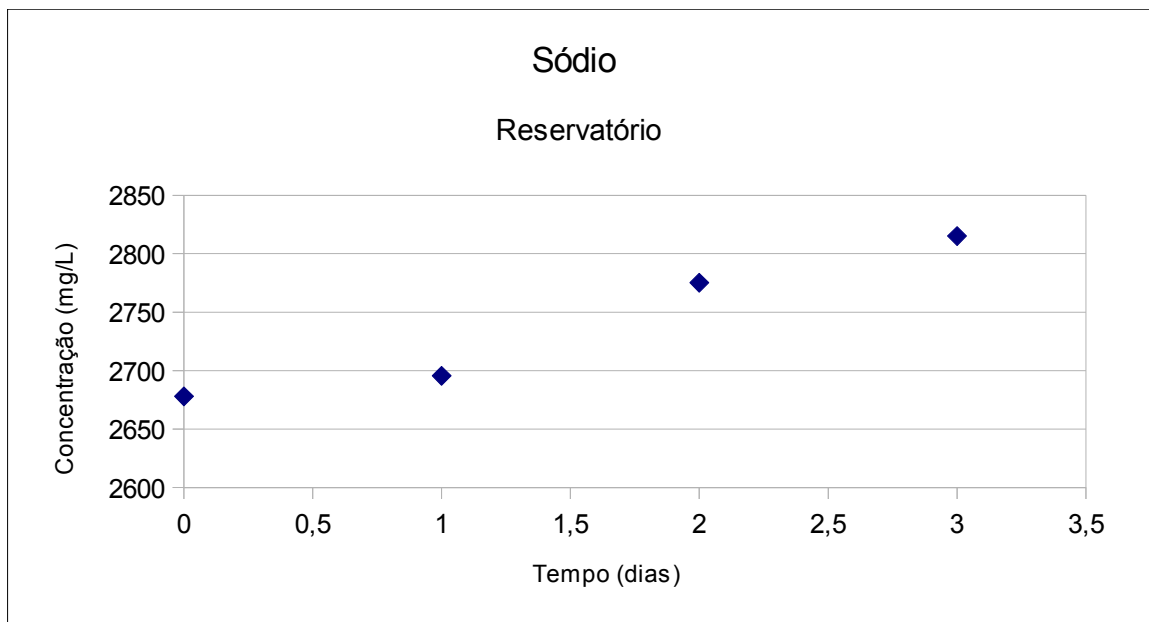


Figura 4.19: Evolução da concentração do sódio no reservatório

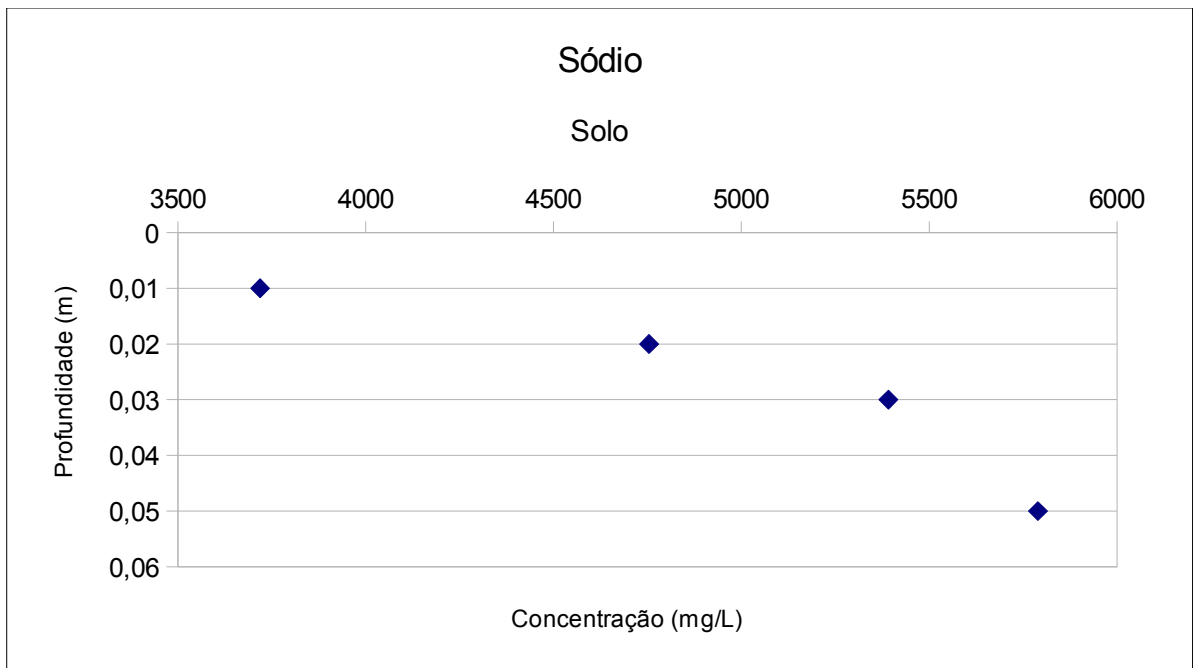


Figura 4.20: Perfil das concentrações do sódio no solo.

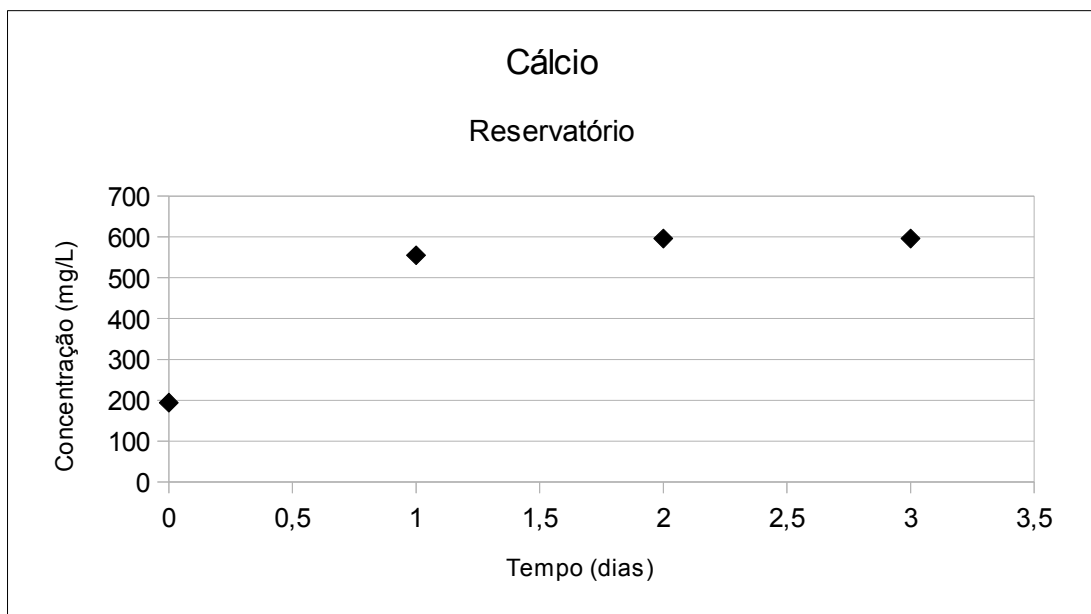


Figura 4.21: Evolução da concentração do cálcio no reservatório

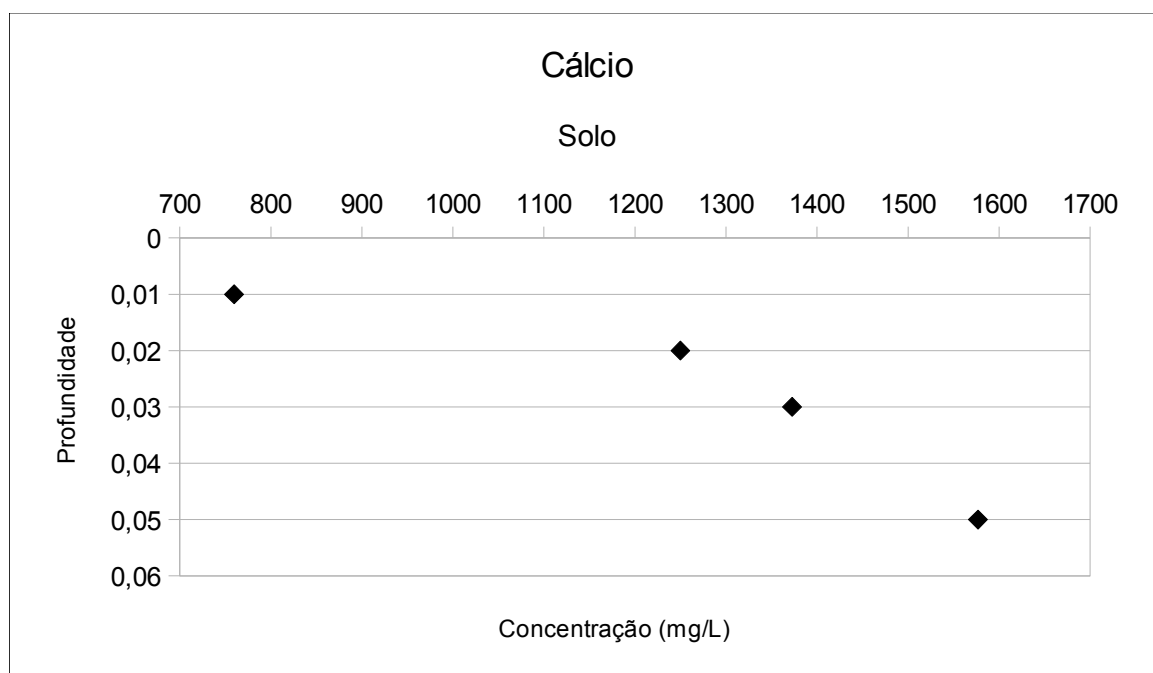


Figura 4.22: Perfil das concentrações do cálcio no solo.

As espécies químicas COT (Figura 4.23), nitrogênio amoniacal (Figura 4.24 e 4.25) e potássio (Figura 4.26 e 4.27) apresentam maiores concentrações na medida em que a profundidade diminui, indicando que há uma migração dessas espécies do reservatório para o solo. O comportamento do COT no ensaio de difusão é similar ao observado nas amostras de campo, apresentado na seção 4.2.

Observa-se que na fatia mais próxima à base (Fatia 4), o valor de COT encontrado está próximo ao do nível de referência, que é cerca de 15% do valor encontrado na fatia mais próxima ao reservatório (Fatia 1). No que diz respeito ao nitrogênio amoniacal, o valor encontrado na Fatia 4 é menor que 1 % do valor encontrado na Fatia 1, coerente com os maiores valores de sorção para esse elemento.

É importante ressaltar que a migração do COT não pode ser considerada como igualitária para todos os constituintes da fração orgânica. Os diferentes

compostos orgânicos apresentados na Seção 1.2.1 podem migrar a taxas muito diferentes.

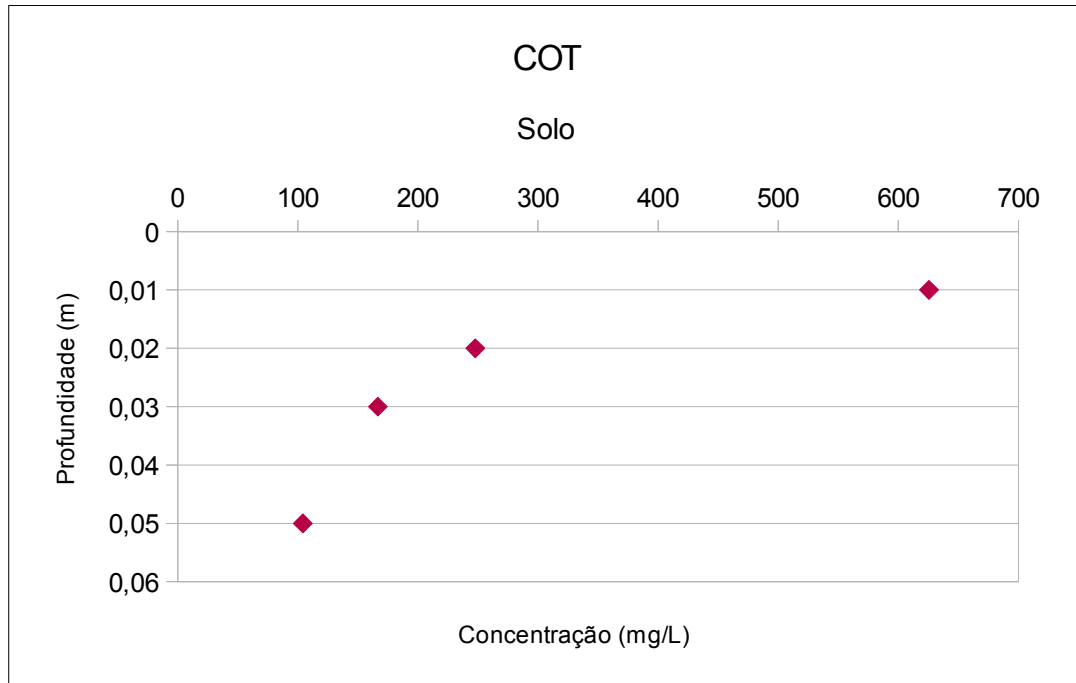


Figura 4.23: Perfil das concentrações do no solo.

Não foi possível determinar as concentrações de COT no reservatório devido a problemas com o equipamento.

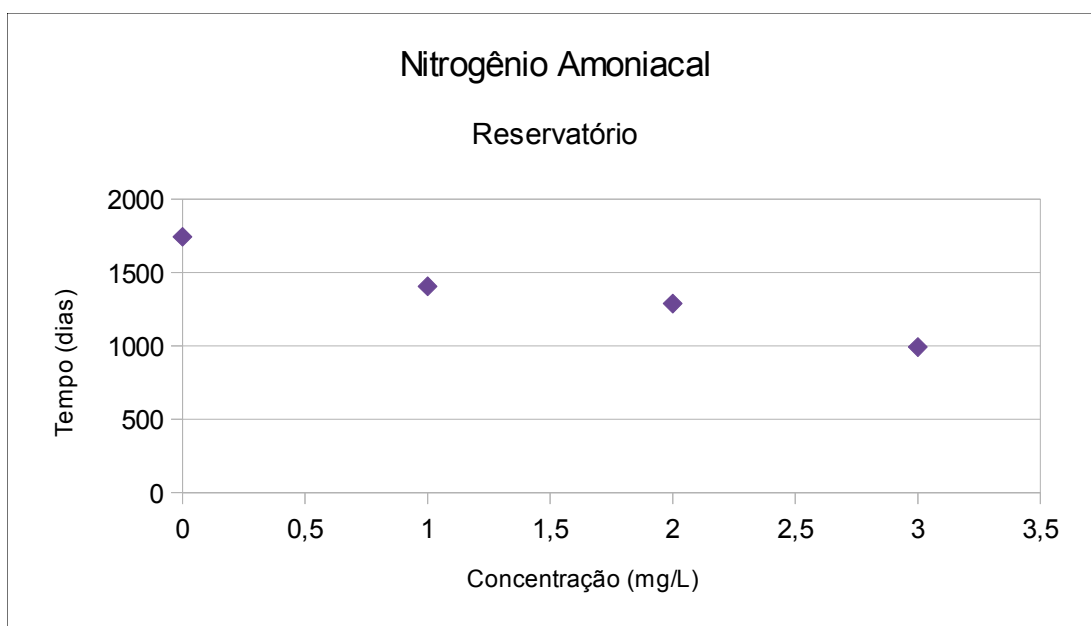


Figura 4.24: Evolução da concentração do nitrogênio amoniacal no reservatório

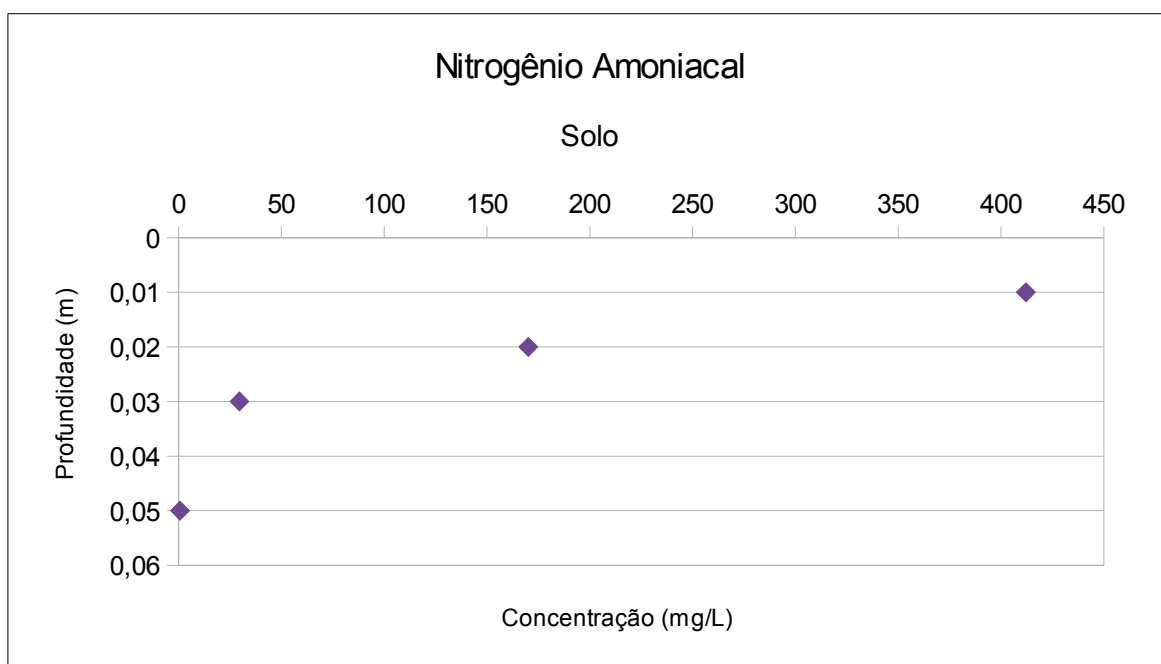


Figura 4.25: Perfil das concentrações do nitrogênio amoniacal no solo.

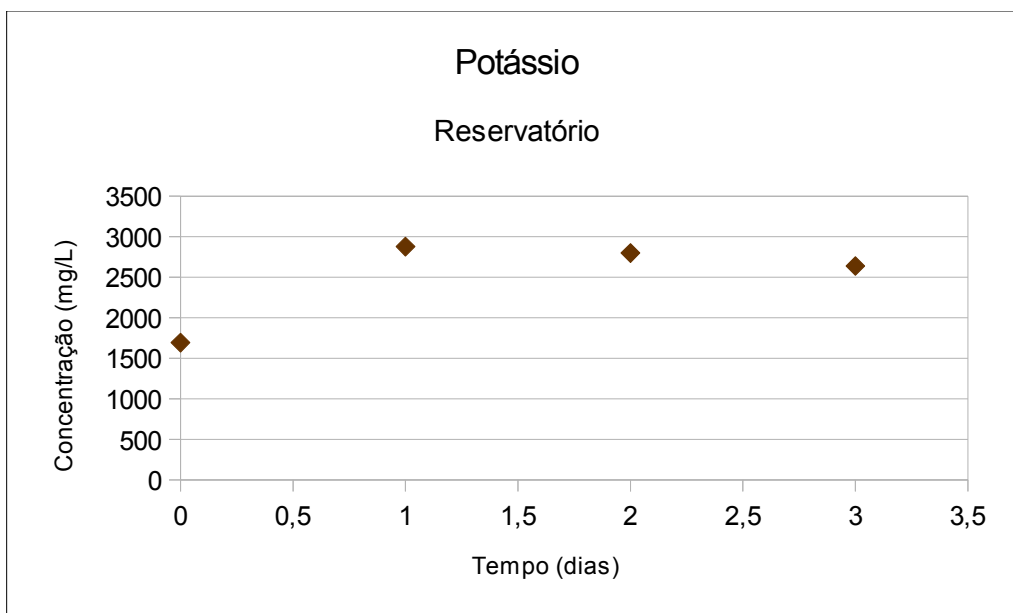


Figura 4.26: Evolução da concentração do potássio no reservatório.

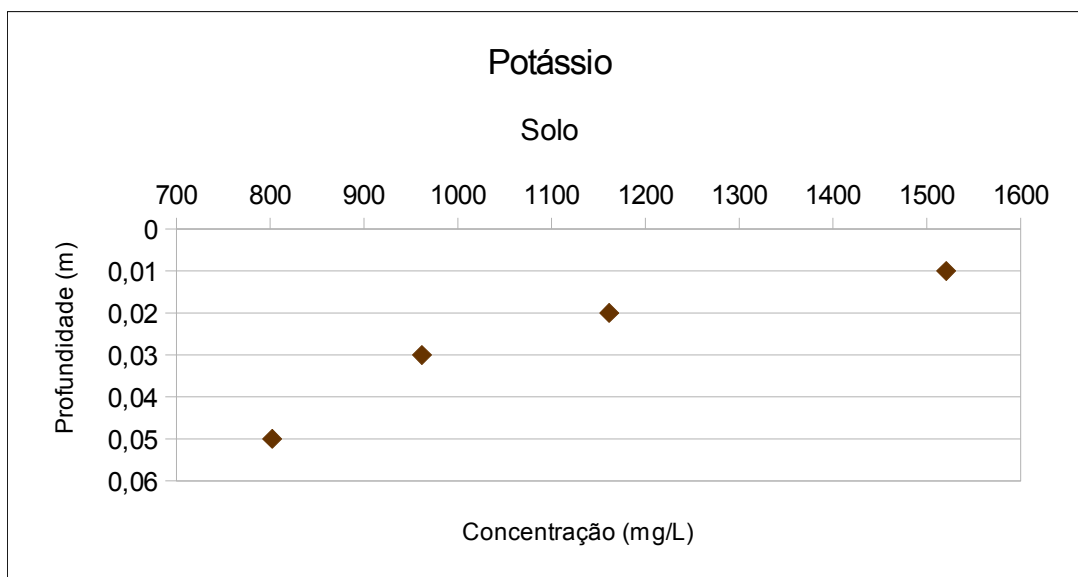


Figura 4.27: Perfil das concentrações do potássio no solo.

## **4.8 Toxicidade aguda: *Vibrio fischeri***

### **4.8.1 Lixiviado e ensaios de difusão**

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios de toxicidade aguda com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* realizados no lixiviado bruto e nas amostras do ensaio de difusão. Ensaios com essa bactéria foram escolhidos devido à necessidade de pequenos volumes de amostra para a execução do ensaio.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores de COT, nitrogênio amoniacal (contaminantes normalmente relacionados com efeitos tóxicos) e o valor de CE50 para as amostras do lixiviado bruto, dos líquidos intersticiais das 4 fatias de solo do ensaio de difusão realizado e do líquido intersticial do solo utilizado no ensaio.

Para o lixiviado bruto, foi encontrado um valor de CE50 de 22,94%. Em estudos realizados por SILVA et al. (2004) com o mesmo organismo-teste e lixiviado do mesmo aterro foram encontrados valores de CE50 de 11%, confirmando a alta toxicidade deste lixiviado.

Com relação ao líquido intersticial das amostras do solo utilizado no ensaio, foi encontrado o efeito hormesis.

Tabela 4.4: Valores de CE50, COT e NA (Nitrogênio Amoniacal) das amostras do lixiviado bruto, dos líquidos intersticiais das 4 fatias de solo do ensaio de difusão e do líquido intersticial do solo utilizado no ensaio.

<b>Amostras</b>	<b>COT (mg/L)</b>	<b>NA (mg/L)</b>	<b>EC50 (%)</b>
Lixiviado	1002	1743	22,54
Líquido Intersticial	96,5	1,3	*
Fatia 1	625,5	412,1	62,82
Fatia 2	247,8	170,1	*
Fatia 3	166,7	29,6	*
Fatia 4	104,2	0,7	*

\*Produziu efeito, embora não tenha sido possível determinar o valor de CE50.

Para ensaio de difusão, apenas foi possível calcular CE50 para a amostra do líquido extraído da Fatia 1. No que diz respeito às outras amostras, não foi possível calcular CE50 pois, nas condições do ensaio, a amostra não causou efeito tóxico em 50% dos organismos-teste. Entre os efeitos observados no ensaio com a bactéria marinha foi detectado o efeito Hormesis, que indica que embora a amostra não possua toxicidade aguda, pode possuir toxicidade crônica. Portanto, esses resultados não indicam ausência de toxicidade. Como explicado pela AZUR ENVIRONMENTAL, fabricante do equipamento Microtox, esses resultados apontam para a necessidade de que ensaios com outros organismos-teste sejam efetuados.

Segundo CALABRESE e BLAIN (2005), o efeito Hormesis é relacionado a pequenas quantidades de compostos orgânicos, sendo possível que, entre os compostos orgânicos detectados nas amostras, estejam presentes aqueles causadores de efeito tóxico. Entretanto, assim como relatado por CLÉMENT et al (1997), não foi possível estabelecer uma relação direta entre as espécies químicas investigadas e a toxicidade detectada.

Sendo assim, as amostras apresentaram efeito tóxico, mas os resultados não foram conclusivos. Ensaios de toxicidade aguda e crônica com outros organismos-teste deverão ser realizados para elucidar melhor a toxicidade da mistura de compostos presentes no solo. Além disso, a separação dos compostos orgânicos em classes pode ajudar a entender a contribuição destas para a toxicidade.



#### 4.8.2 Amostras de líquido intersticial das amostras do solo coletadas em agosto.

Os ensaios de toxicidade aguda realizados com as amostras de líquido intersticial das amostras de solo coletadas em agosto também não apresentaram resultados conclusivos. Em nenhuma das profundidades (0,6; 1,0 e 1,5 m) as amostras apresentaram valores de CE50. Embora não tenham sido encontrados valores de CE50, o efeito tóxico hormesis também foi detectado nessas amostras.

Para essas amostras, assim como para as do ensaio de difusão, é demonstrada a necessidade de ensaios de toxicidade crônica a fim de que seja melhor compreendida a toxicidade dos compostos presentes nas amostras.

Apesar de vários estudos com ensaios de toxicidade aguda e crônica em lixiviados de aterros, não foram relatados na literatura ensaios de toxicidade em amostras de líquido intersticial de solo de aterro.

## 5 CONCLUSÕES

A pesquisa possibilitou algumas observações significativas:

- As concentrações de nitrogênio amoniacal e COT no líquido intersticial do solo da barreira lateral e do mangue apresentaram valores muito abaixo dos encontrados no lixiviado, tendo a sorção apresentada pelo solo para estes elementos possivelmente contribuído para estes baixos valores;
- A toxicidade aguda, relacionada a espécie *Vibrio fischeri*, presente no líquido intersticial do solo não pode ser medida em CE50 pois, nas condições do ensaio, as amostras não causam efeito tóxico em 50% dos organismos-teste. Entretanto, foi observado o efeito tóxico Hormesis, que indica que, embora a amostra não possua toxicidade aguda, pode possuir toxicidade crônica;
- A toxicidade presente no lixiviado é alta para a espécie *Vibrio fischeri*, com baixo valor de CE50 (22,54%);
- Entre as amostras de líquido intersticial das fatias do ensaio de difusão, apenas a Fatia 1 (mais próxima ao lixiviado do reservatório) apresentou toxicidade com um valor calculado de CE50, que foi igual a 62,82%. Para as fatias mais distantes do lixiviado, foi encontrado o efeito Hormesis;
- O lixiviado pode causar toxicidade ao entrar em contato com o solo, promovendo a transferência de contaminantes com efeito tóxico;
- Não foi possível estabelecer uma relação direta entre nenhuma das espécies químicas investigadas e a toxicidade;
- Os resultados das medidas das amostras de campo da barreira lateral e os do ensaio de difusão mostraram que as concentrações de COT apresentam uma tendência de redução ao longo da profundidade do solo, passando por processos de atenuação. Entretanto, não há como considerar que a difusão dos constituintes da fração orgânica aconteça de forma igualitária, pois estes podem migrar a taxas muito diferentes no solo;
- Como sugestões para a sequência do trabalho, podem-se apontar:
  - A retirada de amostras em profundidades maiores que 1,5 m na barreira lateral,

- A realização de ensaios de toxicidade aguda com outros organismos-teste além da bactéria *Vibrio fischeri* e ensaios de toxicidade crônica;
- A identificação de classes de compostos orgânicos

## REFERÊNCIAS

ALVES, J. F. e LANGE, L. C. Avaliação da eficiência da remoção de matéria orgânica de líquidos lixiviados de aterros sanitários utilizando reagente de fenton. XI SILUBESA, 2004.

APHA, AWWA, and WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. American Public Health Association, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2011* [acesso em 15 de julho de 2012]. Disponível em: [http://www.abrelpe.org.br/panorama\\_apresentacao.cfm](http://www.abrelpe.org.br/panorama_apresentacao.cfm).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15411-3. *Ecotoxicologia aquática* - Determinação de efeito inibitório de amostras de água sobre emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente). Rio de Janeiro. 2006. 15 p.

BAGCHI, A. Natural Attenuation Mechanisms of landfill leachate and effects of various factors on the mechanisms. *Waste Management and Research*, Copenhagen, Dinamarca, nº. 5, pp. 453-463, 1987.

BAIRD, C. e CANN, M. *Química ambiental*. 4ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2011.

BARBOSA, M. C. *Investigação Geoambiental do Depósito de Argila sob o Aterro de Gramacho*. 1994. 328 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

BARONE, F.S. et al. Effect of multiple contaminant migration on dif-fusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*. Ottawa, Canada. nº. 26, pp. 189-198, 1989.

BAUN, A. et al. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology*. Vejen, Dinamarca. nº. 65. pp. 269-291, 2003.

BRAILE, F. [Sem título]. [Sem data]. 1 fotografia. Cedido por BRAILE, F. Arquivo pessoal. 2013.

BRASIL, lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. *Diário Oficial da União*. nº 249, 03 ago. 2010.

CALABRESE, E. e J.; BLAIN, R. The occurrence of hormetic dose responses in the toxicological literature, the hormesis database: an overview. *Toxicology and Applied Pharmacology*, nº 202. pp. 289-301, 2005.

CALACE, N. et al. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution*. Roma, Italia. nº. 113, pp. 331-339. 2001.

CHRISTENSEN, J. B. et al. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research*. vol. 32. nº 1, pp. 125-135, 1998.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*. vol. 16. Pp. 659-718, 2001.

CLEMENT, B. e BOUVET, Y. Assessment of landfill leachate toxicity using the duckweed *Lemna minor*. *The science of the total environment*, pp, 1179-1190, 1993.

\_\_\_\_\_. e MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. *The Science of Total Environment*, nº 170, pp. 71- 79, 1995.

\_\_\_\_\_. et. al., 1997. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. *Chemosphere*, vol.35, nº. 11. pp. 2783–2786.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas [homepage na internet]. São Paulo: CETESB, 2011. [Acesso em 28/02/2013]. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacoes-de-areas-contaminadas/15-publicacoes>.

COMPANHIA MUNICIPAL DE LIMPEZA URBANA. [Sem título]. 1980. 1 fotografia. Cedido por RITTER, E. Arquivo pessoal. 2012.

\_\_\_\_\_. [Sem título]. 1995. 1 fotografia. Cedido por RITTER, E. Arquivo pessoal. 2012.

\_\_\_\_\_. [Sem título]. 1996. 1 fotografia. Cedido por RITTER, E. Arquivo pessoal. 2012.

\_\_\_\_\_. [Sem título]. 2002. 1 fotografia. Cedido por RITTER, E. Arquivo pessoal. 2012.

\_\_\_\_\_. [Sem título]. 2010. 1 fotografia. Cedido por RITTER, E. Arquivo pessoal. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial da União*. nº 053, 18 mar. 2005, p. 58-63.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. *Diário Oficial da União*. nº 249, 30 dez. 2009, p. 81-84.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da União*. nº 92, 16 mai. 2011, p. 89.

DU, Y. J. e HAYASHI, S. A study on sorption properties of Cd<sup>2+</sup> on Ariake clay for evaluating its potential use as a landfill barrier material. *Applied Clay Science*. nº 32. pp. 14-24, 2006.

DUARTE, D. S. A. *Perdas por volatilização em solo tratado com uréia na presença de resíduos culturais*. 2007. 64 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

EDEN, R. Removal of ammonia from leachate in Hong Kong. Organics Ltd, The Barclay Centre, University of Warwick Science Park, Coventry, CV4 7EZ, United Kingdom, 2001.

FERREIRA, J. A. e RITTER, E. *Contaminação de solo por disposição de resíduos urbanos: estudo de casos* (Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental - Volume 2). Rio de Janeiro: COAMB / FEN / UERJ. 2011. 70 p.

GIORDANO, G. et al. *Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos* (Série Temática: Tecnologias Ambientais - Volume 4). Rio de Janeiro: COAMB / FEN / UERJ. 2011. 178 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Base cartográfica digital, 2007. Imagem de satélite Basmap, ArcGIS10, 2013.

\_\_\_\_\_. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008*. Rio de Janeiro, 2010 [acesso em 15 de julho de 2012]. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB\\_2008.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf).

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. Baía de Guanabara [homepage da internet]. Rio de Janeiro, 2012. [Acesso em 14/02/2013]. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/fma/baia-guanabara.asp>.

LERMAN, A. *Geochemical Processes in Water and Sediments Environments*, 1ª Edição, Nova Iorque, John Wiley e Sons. 1979 *apud* RITTER, E. *Efeito da Salinidade na Difusão e Sorção de Alguns Íons Inorgânicos em um Solo Argiloso Saturado*. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

MACKENZIE, F., e GARRELS, R.M. Chemicals mass balance between rivers and oceans in Sea Water – Cycles of major elements, ed. James I. Drever, pp. 97 – 115, Stroudsboung, Pennsylvania, Dowden, Hutchinson and Ross, INC., 1977 apud RITTER, E. *Efeito da Salinidade na Difusão e Sorção de Alguns Íons Inorgânicos em um Solo Argiloso Saturado*. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

MAIA, L.S. *Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterro de resíduos*. 177 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MITCHELL, J.K. *Fundamentals of Soil Behavior*. 2ª ed. Nova York: John Wiley e Sons, 1993, 452 p.

NASCENTES, R. et al. Coeficiente de difusão de nitrato e potássio em solo fertirrigado com vinhaça. *Revista Geotecnia*. Sociedade Portuguesa de Geotecnia/Associação Brasileira de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. nº 117. pp. 43 – 70, 2009.

PIVATO, A. e RAGA, 2006. Tests for the evaluations of ammonium ettenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Management*, nº 26. pp. 123-132, 2006.

RAND, G.M. e PETROCELLI, S.R. *Fundamentals of aquatic toxicology*. Washington: Hemisphere Publ. Corp, 1985, 666p.

RIO DE JANEIRO. *Diário Oficial do Município*. Ano XXVI. No 54. Rio de Janeiro, 04 de Junho de 2012. [Acesso em 14/02/2013]. Disponível em: [www.doweb.rio.rj.gov.br](http://www.doweb.rio.rj.gov.br).

RITTER, E, et al. Diagnóstico de Contaminação do Subsolo do Depósito de Lixo de Altamira. Anais do VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e VI Simpósio



Brasileiro de Geossintéticos REGEO/Geossintéticos 2011. Belo Horizonte, MG, Brasil, 21 a 24 de novembro de 2011.

\_\_\_\_\_, e CAMPOS, J. C. Avaliação da sorção e difusão molecular de íons inorgânicos do lixiviado e da argila orgânica do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ). *Solos e Rochas: Revista Latino-americana de Geotecnia*, Vol.29 (1), 2006, p. 77-88.

\_\_\_\_\_. *Efeito da Salinidade na Difusão e Sorção de Alguns Íons Inorgânicos em um Solo Argiloso Saturado*. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

\_\_\_\_\_ et. al. Avaliação da capacidade de mitigação da argila orgânica presente na fundação e nas valas de contenção lateral para o chorume gerado no Aterro Metropolitano de Gramacho - Rio de Janeiro. In: *XXVII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. João Pessoa, 2001, 9 p.

\_\_\_\_\_ et. al. Sorption of inorganic ions from leachate and organic soil of M.S.W. Gramacho Landfill. In: IV International Congress on Environmental Geotechnics. Rio de Janeiro, 2002, p. 165-170.

ROWE, R. et al. *Systems for Waste Disposal Facilities*. 2ª edição. Spon Press, 2004.

\_\_\_\_\_. Pollutant transport through barriers. In: *Geotechnical Practice for Waste Disposal*. Edited by David E. Daniel. Published in 1993 by Chapman e Hall, London, 1987 apud RITTER, E. *Efeito da Salinidade na Difusão e Sorção de Alguns Íons Inorgânicos em um Solo Argiloso Saturado*. 216p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

SANT'ANNA JUNIOR, G.L. *Tratamento biológico de efluentes: Fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SILVA et al, Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*. nº 55. pp. 207-214, 2004.

SILVA FILHO, E. V. et al. Mercury, zinc, manganese, and iron accumulation in leachate pond sediments from a refuse tip in Southeastern Brazil. *Microchemical Journal*, nº 82. pp. 196–200, 2006.

SOUTO, G.B. e POVINELLI, J.. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte. CD-ROM, 2007, 10 p.

SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. 2ª edição. Elsevier science course content delivery, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. Washington, Technical Resource Document, EPA/530-SW-87-006-F, 1992. 99p.

YONG, R. N. et. al. *Principles of contaminant transport in soils*. Elsevier: Amsterdam, 1992.