



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciência

Faculdade de Engenharia

Quézia Sant´Ana da Silva


**Estudo da contaminação e da toxicidade do solo do Aterro  
Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias – RJ**

Rio de Janeiro

2013

Quézia Sant'Ana da Silva

**Estudo da contaminação e da toxicidade do solo do Aterro Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias – RJ**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental: Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisabeth Ritter

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Maia Bila

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Quézia Sant'Ana da.  
Estudo da contaminação e da toxicidade do solo do  
Aterro Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias – RJ  
/ Quézia Sant'Ana da Silva. - 2013.  
101fl.: il.

Orientador Elisabeth Ritter.  
Coorientadora: Daniele Maia Bila.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Aterro sanitário -  
Dissertações. 3. Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) -  
Dissertações. I. Ritter, Elisabeth. II. Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 628.472.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Quézia Sant´Ana da Silva

**Estudo da contaminação e da toxicidade do solo do Aterro Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias – RJ**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental: Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovada em: 11 de abril de 2013.

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisabeth Ritter (Orientadora)  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Maia Bila (Coorientadora)  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Celina Aída Bittencourt Schmidt  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Claudia Barbosa  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE

Rio de Janeiro

2013

**Aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e acreditando em mim.**

## Agradecimentos

A minha orientadora, Elisabeth Ritter, e a minha coorientadora, Daniele Maia Bila, por toda a orientação e grande atenção dispensadas;

Aos professores Camille Manarinho e João Alberto Ferreira, por terem contribuído de forma decisiva para o meu despertar para a problemática dos resíduos sólidos, pelos ensinamentos em aula e em conversas informais;

Às professoras Celina Schmidt e Maria Cláudia Barbosa, por terem aceitado o convite para fazerem parte da banca;

À COMLURB, pela colaboração na coleta das amostras;

A Fernando Braile e Diogo Arantes, pela ajuda na compreensão das modificações pelas quais o local de estudo passou;

Aos técnicos Rita de Cássia Fernandes e Sidney Gomes, por todos os ensinamentos e ajuda nas análises físico-químicas realizadas em laboratório;

À Jarina Couto, pela ajuda na determinação de carbono orgânico total;

À Ana Dalva Santos e Marília Nascimento, pela ajuda na construção do mapa;

À Raquel Orem, por me ensinar e ajudar com os ensaios de toxicidade aguda;

Aos alunos de Iniciação Científica, especialmente Patrícia Constantino, Karina Mota e Patrícia Maciel, por todo trabalho de apoio que realizaram, pela responsabilidade e presteza;

A João Carlos Escosteguy Filho, meu namorado, por ter me dado um apoio incondicional em todos os momentos da execução deste trabalho, inclusive me acompanhando nas idas ao campo e tendo paciência nos meus momentos difíceis;

Aos meus pais, Romilda Campos e Helcio Batista, que me apoiaram e acreditaram em mim sempre;

Ao professor Vitor Quintanilha, por todos os ensinamentos escolares, pelas reflexões para além dos conhecimentos escolares e por toda a ajuda;

A Deus, por ter estado comigo em todo o tempo, tornando tudo possível.

Vi ontem um bicho  
Na imundície do pátio  
Catando comida entre os detritos.

Quando achava alguma coisa,  
Não examinava nem cheirava:  
Engolia com voracidade.

O bicho não era um cão,  
Não era um gato,  
Não era um rato.

O bicho, meu Deus, era um homem  
**Manuel Bandeira, "O Bicho".**

## RESUMO

SILVA, Quézia Sant'Ana da. **Estudo da contaminação e da toxicidade do solo do Aterro Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias – RJ.** 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

O Aterro Metropolitano de Gramacho, considerado o maior da América Latina, teve encerradas as suas atividades de disposição de resíduos em meados de 2012. A disposição de resíduos no local foi realizada diretamente sobre o solo de fundação desde o início de sua operação (1978). Considerando-se que os contaminantes presentes no lixiviado podem migrar por difusão através da argila organo-salina do aterro e atingir o entorno, foi feita uma investigação da contaminação do solo no perímetro do aterro. Essa investigação foi realizada no líquido intersticial do solo e foi pautada em dois tipos de contaminantes: nitrogênio amoniacal e compostos orgânicos, medidos pelo parâmetro carbono orgânico total (COT). Além disso, foram também realizados ensaios de toxicidade aguda com a espécie *Vibrio fischeri* para avaliar a toxicidade no solo. Ensaios de sorção e difusão foram executados a fim de melhor compreender o comportamento dos contaminantes investigados. Os resultados apontaram baixos valores de nitrogênio amoniacal e de COT no solo. Os valores de nitrogênio amoniacal são considerados baixos, pois mesmo em amostras de solo da barreira lateral, que é situada próxima à antiga vala de drenagem de lixiviado, estes são menores que 1% do encontrado no lixiviado, indicando a adsorção do solo. Os ensaios de toxicidade aguda apontaram o efeito Hormesis nas amostras de líquido intersticial, indicando a possibilidade de presença de toxicidade crônica.

Palavras-chave: Contaminação do solo; Lixiviado; Nitrogênio amoniacal; Carbono Orgânico Total; Toxicidade aguda.



## ABSTRACT

SILVA, Quézia Sant'Ana da. **Study of contamination and toxicity of Gramacho metropolitan landfill soil, Duque de Caxias - RJ.** 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The Gramacho Metropolitan Landfill, considered the largest in Latin America, had closed their waste disposal activities in mid 2012. The waste disposal was performed directly on the foundation soil since the beginning of its operation (1978). Considering that the contaminants present in the leachate can migrate by diffusion through the organo-saline clay of the landfill and reaches surroundings, an soil contamination investigation was made at the perimeter of the landfill. This research was conducted in the interstitial liquid of the soil and was based on two types of contaminants: ammoniacal nitrogen and organic recalcitrant compounds, parameter measured by total organic carbon (TOC). Moreover, acute toxicity assays was also performed with the species *Vibrio fischeri* to assess toxicity in the soil. Sorption and diffusion assays were performed to better understand the behavior of contaminants investigated. The results showed low levels of ammoniacal nitrogen and TOC in the soil. Ammoniacal nitrogen values are surprisingly low, because even in soil samples from the side barrier, which is situated adjacent to the drainage ditch leachate, these are less than 1% that found in leachate, indicating the soil adsorption. The acute toxicity assays showed the effect Hormesis in interstitial liquid samples, indicating the possibility of the presence of chronic toxicity.

Keywords: Soil contamination; Leachate; Ammoniacal nitrogen; Total organic carbon. Acute toxicity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 1980. Fonte: COMLURB (1980) .....	39
Figura 2.2	Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 1995. Fonte: COMLURB (1995) .....	40
Figura 2.3	Esquema em seção transversal da posição do dique de contenção (Barreira Lateral) e da vala lateral. Fonte: RITTER et al, 2001. ....	40
Figura 2.4	Construção da barreira lateral com argila local no ano de 1996. Fonte: COMLURB .....	40
Figura 2.5	Construção da drenagem lateral. Fonte: BRAILE, 2013. ....	41
Figura 2.6	Finalização da construção da drenagem lateral. Fonte: BRAILE, 2013.....	41
Figura 2.7	Cobertura da vala lateral. BRAILE, 2013.....	41
Figura 2.8	Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 2002. Fonte: COMLURB.....	42
Figura 2.9	Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 2010. Fonte: COMLURB.....	42
Figura 3.1	Mapa do Aterro Metropolitano de Gramacho com os pontos de coleta indicados. Fonte: IBGE, 2007. ....	49
Figura 3.2	Ponto Barreira Lateral 1, onde foram feitas as coletas em janeiro e em maio de 2012. ....	50
Figura 3.3	Aspecto da área do mangue de onde foram retiradas as amostras de solo em maio de 2012 no Trecho 1. ....	51
Figura 3.4	Aspecto da área do mangue de onde foram retiradas as amostras de solo em maio de 2012 no Trecho 2. ....	51
Figura 3.5	Terceira coleta de amostras em solo mais profundo no Trecho 3 da barreira lateral em agosto de 2012. ....	52
Figura 3.6	Prensa Hidráulica .....	53
Figura 3.7	Foto dos frascos com as amostras sendo agitados no shaker. ....	56
Figura 3.8	Foto dos frascos com as amostras após agitação em shaker. ....	57
Figura 3.9	Célula de difusão montada. ....	58
Figura 3.10	Foto do fatiamento da massa de solo da célula de difusão. ....	59
Figura 3.11	Foto da fatia da massa de solo em plástico-filme.....	59
Figura 4.1	Concentrações de cloreto nos pontos B1 e B3 da barreira lateral.....	61
Figura 4.2	Concentrações de sódio nos pontos B1 e B3 da barreira lateral. ....	62

Figura 4.3	Concentrações de cálcio nos pontos B1 e B3 da barreira lateral. ....	63
Figura 4.4	Concentrações de COT na barreira lateral. ....	64
Figura 4.5	Concentrações de nitrogênio amoniacal na barreira lateral. ....	65
Figura 4.6	Concentrações de potássio na barreira lateral. ....	67
Figura 4.7	Concentrações de cloreto e de sódio nas amostras de solo de trechos do mangue. ....	68
Figura 4.8	Concentrações de cálcio nas amostras de solo de trechos do mangue. ....	69
Figura 4.9	Concentrações de COD e COT nas amostras de solo de trechos do mangue	70
Figura 4.10	Concentrações de nitrogênio amoniacal nas amostras de solo de trechos do mangue. ....	71
Figura 4.11	Concentrações de potássio nas amostras de solo de trechos do mangue. ....	71
Figura 4.12	Sorção do sódio .....	74
Figura 4.13	Sorção do cálcio. ....	75
Figura 4.14	Sorção do carbono orgânico total. ....	76
Figura 4.15	Sorção do nitrogênio amoniacal. ....	76
Figura 4.16	Sorção do potássio. ....	77
Figura 4.17	Evolução da concentração do cloreto no reservatório .....	78
Figura 4.18	Perfil das concentrações do cloreto no solo .....	78
Figura 4.19	Evolução da concentração do sódio no reservatório .....	79
Figura 4.20	Perfil das concentrações do sódio no solo. ....	79
Figura 4.21	Evolução da concentração do cálcio no reservatório .....	80
Figura 4.22	Perfil das concentrações do cálcio no solo. ....	80
Figura 4.23	Perfil das concentrações do no solo. ....	81
Figura 4.24	Evolução da concentração do nitrogênio amoniacal no reservatório .....	82
Figura 4.25	Perfil das concentrações do nitrogênio amoniacal no solo. ....	82
Figura 4.26	Evolução da concentração do potássio no reservatório. ....	83
Figura 4.27	Perfil das concentrações do potássio no solo. ....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	- Caracterização físico-química de lixiviados de aterros de diversos países no mundo apresentada por CHRISTENSEN, et al (2001). ....	21
Tabela 1.2	- Caracterização físico-química de lixiviados de aterros brasileiros apresentada em estudo realizado por SOUTO e POVINELLI (2007). ....	22
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).....	23
Tabela 1.4	- Composição química de lixiviados do Lixão de Altamira, do Aterro de Gericinó e do Aterro Sanitário de Belo Horizonte. ....	24
Tabela 1.5	- Valores de CL50 ou CE50 obtidos para o lixiviado bruto do Aterro Metropolitano de Gramacho. ....	25
Tabela 2.1	- Caracterização geotécnica do solo.....	43
Tabela 2.2	- Caracterização físico-química da solução intersticial do solo e da água do mar.....	44
Tabela 2.3	- Caracterização físico-química da solução intersticial extraída das amostras de solo. ....	44
Tabela 2.4	- Caracterização físico-química de amostras de lixiviado. ....	45
Tabela 2.5	- Valores de sorção das espécies químicas investigadas. ....	45
Tabela 3.1	- Identificação dos pontos de amostragem de acordo com a localização. ....	47
Tabela 3.2	- Utilização das amostras de acordo com os meses. ....	48
Tabela 3.3	- Parâmetros determinados e seus respectivos métodos em APHA, AWWA, WEF (2005).....	54
Tabela 4.1	- Caracterização de amostras de lixiviado entre os meses de agosto de 2011 e maio de 2012. ....	60
Tabela 4.2	- Valores de COT medidos nos sólidos de amostras de solo.....	71
Tabela 4.3	- Caracterização físico-química do lixiviado e do líquido intersticial utilizado nos ensaios. ....	72
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. ....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
Ag	Prata
C <sub>0</sub>	Concentração inicial
Ca	cálcio
Cd	Cádmio
C <sub>e</sub>	Concentração de equilíbrio
CE50	Concentração Efetiva Média que causa imobilidade a 50% dos organismos-teste
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cl <sup>-</sup>	cloreto
CL50	Concentração que causa letalidade a 50% dos organismos-teste
COD	Compostos Orgânicos Dissolvidos
COMLURB	Companhia Municipal de Limpeza Urbana
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPPE / UFRJ	Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro
COT	Carbono Orgânico Total
CTC	capacidade de troca catiônica
Cu	Cobre
D <sub>e</sub>	Coefficiente de difusão molecular
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency
H	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
Hg	Mercúrio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K	potássio
LES	Laboratório de Engenharia Sanitária
M	Massa

Mg	magnésio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
NA	Nitrogênio Amoniacal
Na	sódio
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
NH <sub>3</sub>	Amônia volátil
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Amônio
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrato
O <sub>2</sub>	Oxigênio
Pb	Chumbo
S	Quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente
SS	Sólidos Suspensos
V	volume
Zn	Zinco

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
1.1	<b>A problemática da destinação dos Resíduos Sólidos Urbanos</b> .....	19
1.2	<b>Caracterização de lixiviados</b> .....	20
1.2.1	<u>A presença de orgânicos no lixiviado</u> .....	22
1.2.2	<u>Nitrogênio amoniacal no lixiviado</u> .....	24
1.2.3	<u>Toxicidade Aguda</u> .....	25
1.3	<b>Transporte de Contaminantes</b> .....	27
1.4	<b>Mecanismos de Interação Solo – Contaminante</b> .....	28
1.4.1	<u>Adsorção</u> .....	29
1.4.2	<u>Precipitação</u> .....	31
1.4.3	<u>Complexação</u> .....	31
1.4.4	<u>Ação biológica</u> .....	31
1.5	<b>A relação entre os contaminantes nitrogênio amoniacal e COT presentes no lixiviado e o solo</b> .....	32
1.5.1	<u>Nitrogênio Amoniacal</u> .....	32
1.5.2	<u>Carbono Orgânico</u> .....	34
1.6	<b>Regulamentação relativa à contaminação por disposição inadequada de resíduos sólidos</b> .....	36
2	<b>LOCAL DE ESTUDO: O ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO</b> .....	38
2.1	<b>Caracterização do solo de fundação do Aterro Metropolitano de Gramacho</b> .....	42
2.2	<b>Composição do Líquido Intersticial e do Lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho</b> .....	43
2.3	<b>Ensaio de sorção realizados com solo e lixiviado locais</b> .....	45
2.4	<b>Ensaio de difusão realizados com solos e lixiviados locais</b> .....	46
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
3.1	<b>Coletas e preservação das amostras de solo</b> .....	47
3.2	<b>Extração do líquido intersticial</b> .....	52
3.3	<b>Caracterização físico-química do líquido intersticial do solo</b> .....	53
3.4	<b>Ensaio de toxicidade aguda com a bactéria marinha <i>Vibrio fischeri</i></b> .....	54

3.5	<b>Ensaio de Equilíbrio em Lote (Batch Test) - (EPA/530/SW-87/006-F, 1992)</b> .....	55
3.5.1	<u>Determinação da quantidade de soluto sorvido (espécie química) por massa de solo</u> .....	57
3.6	<b>Ensaio de Difusão</b> .....	58
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	60
4.1	<b>Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Metropolitano de Gramacho</b> .....	60
4.2	<b>Composição química do líquido intersticial do solo da barreira lateral</b> .....	61
4.3	<b>Composição química do líquido intersticial do solo do mangue</b> .....	67
4.4	<b>Medições de COT nos sólidos do solo</b> .....	71
4.5	<b>Caracterização das amostras de lixiviado e de líquido intersticial utilizadas nos ensaios de sorção, difusão e toxicidade aguda</b> .....	72
4.6	<b>Ensaio de Sorção</b> .....	73
4.7	<b>Difusão</b> .....	77
4.8	<b>Toxicidade aguda: Vibrio fischeri</b> .....	84
4.8.1	<u>Lixiviado e ensaios de difusão</u> .....	84
4.8.2	<u>Amostras de líquido intersticial das amostras do solo coletadas em agosto</u> .....	86
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	87
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	89



## 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 algu-

mas 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).

Parâmetro	Faixa de Variação
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 (MCPP)	2 - 90
<i>Outros</i>	
Acetona	6 - 4400
Diethyltalato	10 - 660
Di-n-butiltalato	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 ( $\text{NH}_4^+$ ) e não ionizada volátil ( $\text{NH}_3$ ). 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 me-

canismos 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 (nitratção) 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 nitratção (Equação 1.2) (SANT`ANNA JÚNIOR, 2010).



As bactérias mais comumente envolvidas no processo de nitritação e de nitratção 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).

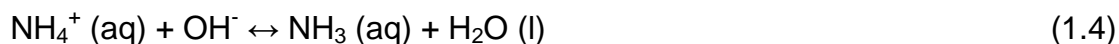
A remoção de nitrogênio amoniacal também pode ocorrer se houver a desnitrificação a partir da nitrificação do nitrogênio amoniacal. Nesse caso, o nitrato é convertido a nitrogênio atmosférico passando por uma sequência de reações, representadas na Equação 1.3, em que os compostos intermediários possuem 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  $\text{NH}_3$  (vo-

látil) 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 argilo-minerais, 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 poluen-

te 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 es-

tão 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 Iguaçú. 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  $10^{-3}$  cm/s e a da argila ser de  $10^{-9}$  cm/s, grande parte do lixiviado fluía superficial e lateralmente para os rios Sarapuí e Iguaçú, 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



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

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.

---

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





Figura 2.4: Construção da barreira lateral com argila local no ano de 1996. Fonte: COMLURB  
Figura 2.2: Aterro Metropolitano de Gramacho no ano de 1995. Fonte: COMLURB (1995)