

**UNIVERSDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

JOELMA ADRIANE WIESINIESKI

**ESTUDO DE MECANISMOS DE RETENÇÃO DE ESPÉCIES
METÁLICAS NO SEDIMENTO DAS LAGOAS DE DECANTAÇÃO
DO ATERRO CONTROLADO DO BOTUQUARA**

**PONTA GROSSA
2009**

JOELMA ADRIANE WIESINIESKI

**ESTUDO DE MECANISMOS DE RETENÇÃO DE ESPÉCIES
METÁLICAS NO SEDIMENTO DAS LAGOAS DE DECANTAÇÃO
DO ATERRO CONTROLADO DO BOTUQUARA**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau em
Mestre em Química Aplicada, Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada, Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador:
Prof. Dr. Wilson Costa

**PONTA GROSSA
2009**

Ticha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

W651e Wiesimieski, Joelma Adriane
Estudo de mecanismos de retenção de espécies metálicas no sedimento das lagoas de decantação do aterro controlado do Botuquara. / Joelma Adriane Wiesimieski. Ponta Grossa, 2009. 115f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração : Química). Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa
1. Resíduos sólidos. 2. Espécies metálicas. 3. Lagoas de decantação. 4. Sedimento. I. Costa, Wilson. II.T

CDD: 628.44

Ao meu Senhor Jesus, no qual me conduz pelo caminho da vida, estendendo sua mão.

Aqueles que são responsáveis pelo meu caráter, meus pais, Alfredo e Nina.

Dedico em especial ao meu amado, Ariomar.

Obrigada pela sua paciência e seu amor. Por ser meu alicerce durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor Jesus por conceder esta grande benção em minha vida.

Aos meus pais por todas as orações, incentivos.

Ao Ariomar pelo amor, incentivo, e presença em todos os momentos.

Ao meu orientador e Prof. Dr. Wilson Costa, pela oportunidade, orientação e ajuda nesta dissertação.

Ao Prof. Dr. Adriel F. da Fonseca pelo apoio e acompanhamento durante análise.

A Talita Martins e Elisandra Carolina Martins pelo apoio e ajuda durante a realização do trabalho.

Aos funcionários dos Laboratórios de Tecnologia da Fermentação, Laboratório de Fertilidade de Solos, o Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais e Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Ponta Grossa, e ao Laboratório de Espectroscopia - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) São Carlos, SP. Ao José Luiz Ferrari e Uzires Dutra da Silva, pela paciência, ajuda e companhia durante as análises.

Aos funcionários do CIPP.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“O que aprendemos na presença de Deus não pode ser aprendido na presença dos homens.”

John Bevere

RESUMO

A disposição final do lixo da cidade de Ponta Grossa-Pr teve início em 1969, com a criação de um lixão na região do Botuquara, que em 2001 passa a aterro controlado. A formação de lixiviado neste tipo de aterro é atualmente, objetivo de vários estudos, principalmente no que se refere à veiculação de doenças e aos danos ambientais. Este estudo tem por objetivo avaliar as características dos sedimentos das lagoas de decantação que recebem o percolado do Aterro Controlado do Botuquara, e do solo próximo ao local onde a última lagoa libera para o meio ambiente o percolado, a fim de avaliar se está ocorrendo a retenção dos metais pesados, como é esta retenção, e também, se a área próxima está recebendo estas espécies metálicas. Foram realizadas análises de pH, carbono orgânico, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, nitrogênio total, relação carbono: nitrogênio, potássio, fósforo, teor de argila, areia e silte, assim como determinadas as concentrações de Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Ag, Pb e Zn ligados a carbonatos, matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e os facilmente trocáveis nas amostras dos sedimentos. Os resultados mostram que o sedimento possui teores elevados de Mn, Fe, Cr, Ag, Ni, Cu, em algumas frações dos pontos de coleta, principalmente na fração total. As lagoas de tratamento não estão sendo eficientes, para retenção total de metais presentes no lixiviado do aterro, se este for lançado em corpos de águas, poderá alterar suas propriedades e comprometer sua qualidade.

Palavras-chave: resíduos sólidos, espécies metálicas, lagoas de decantação, sedimento.

ABSTRACT

The final disposition place of trash at Ponta Grossa city started out in 1969, in an appearance of garbage in the Botuquara's region, and became the controlled garbage earthwork in 2001. The leach forming in this kind of landfill is, currently, the purpose of many studies principally in the vehicular of diseases and damages to the environment. The aim in this paper is to evaluate the characteristics of the sediments of the decantation lagoons that receive the percolato from the "Aterro Controlado do Botuquara" and of the soil next to the place where the last lagoon liberates to the environment this percolato, in order to evaluate if it is occurring retention of weighty metals, how is this retention, and also if the near area is receiving these metallic species. It were done accomplishing analyses of pH, OM, organic carbon, total nitrogen, C:N relation, CEC, K^+ , phosphates and sand contents, clay and silt to the sediments, as well as determined the concentrations of Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Ag, Pb and Zn the carbonates, organic substance, oxides of iron and manganese and the easily exchangeable ones in the samples of the sediments. The results show that the sediment possess high texts of Mn, Fe, Cr, Ag, Ni, Cu, in some fractions of the collection points, mainly in the total fraction. The treatment lagoons are not being efficient, because of the total metal found in the landfill's leach, when it is launched in the water will be able to modify its properties and to compromise its quality.

Key words: solid residues, metallic species, lagoons of decantation, sediments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Fluxograma: Fases de Degradação dos Resíduos Sólidos.....	21
--	----

FIGURA 2 -	Lixão do Botuquara.....	24
FIGURA 3 -	Aterro Controlado do Botuquara.....	25
FIGURA 4 -	Aterro Sanitário Botuquara que está sendo implantado ao lado do aterro controlado (antigo lixão).....	26
FIGURA 5 -	Esquema simplificado de uma Lagoa Facultativa.....	32
FIGURA 6 -	Estrutura proposta para os ácidos húmicos.....	45
FIGURA 7 -	Lixão Botuquara: vista do morro de lixo e chorume acumulado escoando pela área do aterro.....	54
FIGURA 8 -	Lixão Botuquara: catadores fazendo a seleção de material Reciclável.....	55
FIGURA 9 -	Lixão do Botuquara: lagoas de tratamento do lixiviado.....	56
FIGURA 10 -	Aterro Controlado do Botuquara: vista do depósito de resíduos, agora com cobertura de argila.....	56
FIGURA 11 -	Aterro Controlado do Botuquara: Sistema de drenagem de emissões gasosas.....	57
FIGURA 12 -	Aterro Controlado do Botuquara: poços de monitoramento construídos no local.....	57
FIGURA 13 -	Aterro Controlado do Botuquara: portão para controle da entrada de pessoas.....	58
FIGURA 14 -	Aterro Controlado do Botuquara: lagoas de tratamento do lixiviado.....	58
FIGURA 15 -	Aterro Sanitário: impermeabilização do solo.....	59
FIGURA 16 -	Pontos de coleta das lagoas de decantação.....	60
FIGURA 17 -	Ponto de coleta onde o chorume é liberado.....	61
FIGURA 18 -	Esquema do método de Tessier et al., modificado, aplicado ao sedimento do aterro controlado do Botuquara.....	73
FIGURA 19 -	Gráfico: Relação entre pH, MO e CTC.....	78
FIGURA 20 -	Gráfico: Relação entre os valores de CTC, argila e MO.....	80
FIGURA 21 -	Gráfico: Relação do teor de areia e silte entre relação à CTC.....	81
FIGURA 22 -	Gráfico: Relação entre os teores de C, N, MO e C:N.....	82
FIGURA 23 -	Gráfico: Relação entre a CTC e a soma dos metais	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Valores orientadores para solo no estado de São Paulo de acordo com a CETESB.....	74
TABELA 2 -	Determinação dos teores de nitrogênio total, carbono orgânico, C: N, M.O, pH, CTC, potássio, fósforo, argila, areia e silte e grau humificação dos pontos analisados do sedimento do Aterro Controlado do Botuquara.....	76
TABELA 3 -	Metais encontrados nas frações das amostras em mg/kg.....	85

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CTC	Capacidade de Troca Catiônica.
AIA	Avaliação de Impacto Ambiental.
IAP	Instituto Ambiental do Paraná.
IBAMA	Instituto Nacional do Meio Ambiente.
IBDF	Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal.
ITCF	Instituto de Terras, Cartografia e Florestas.
MMA	Ministério do Meio Ambiente.
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente
SUDHEVEA	Superintendência da Borracha.
SUDEPE	Superintendência da Pesca.
SUREHMA	Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente.
MO	Matéria Orgânica.
NBR	Norma Brasileira.
PGA	Ponta Grossa Ambiental.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS.....	14
1.1.1	Objetivo geral.....	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
1.2.1	Aspectos legais e Normativos.....	15
1.2.2	Classificação dos resíduos sólidos	17
1.2.3	Processo de Degradação dos Resíduos Sólidos.....	20
1.2.4	Disposição final dos resíduos sólidos.....	24
1.2.5	Formação de poluentes	27
1.2.6	Lagoas de Estabilização.....	29
1.2.7	Sedimentos.....	32
1.2.8	Espécies Metálicas.....	34
1.2.9	Fosfato	41
1.2.10	Potássio... ..	41
1.2.11	Nitrogênio.....	42
1.2.12	Matéria Orgânica.....	42
1.2.13	Substâncias Húmicas.....	44
1.2.14	Carbono Orgânico.....	45
1.2.15	Relação carbono: nitrogênio (C:N).....	45
1.2.16	Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	46
1.2.17	pH.....	47
1.2.18	Análise textural ou granulométrica.....	48
1.2.19	Espectrofotometria de Absorção Atômica	49
1.2.20	Extração Seqüencial pelo Método de Tessier.....	50

1.2.21	Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL).....	53
2	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	54
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1	Coleta e preparação das amostras.....	62
3.1.1	Coleta e preparo das amostras do sedimento.....	62
3.2	ANÁLISE DO SEDIMENTO.....	62
3.2.1	pH	62
3.2.2	Carbono orgânico	62
3.2.3	MO	63
3.2.4	Nitrogênio total	64
3.2.5	Relação C:N	65
3.2.6	Capacidade de troca catiônica (CTC).....	65
3.2.7	Fosfato.....	66
3.2.8	Potássio.....	68
3.2.9	Análise textural.....	68
3.2.10	Espécies metálicas.....	72
3.2.11	Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL)	74
4	REULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1	Análises do sedimento.....	76
4.1.1	Análises químicas e textural do sedimento.....	76
4.1.2	Determinação de espécies metálicas no sedimento.....	83
5.	CONCLUSÕES.....	94
6.	REFERÊNCIAS.....	95

ANEXO I

1. Introdução

O homem, desde a sua origem apropria-se da natureza a fim de transformá-la e adaptá-la às suas necessidades. Quando nômade, o homem não se preocupava com os restos produzidos em suas atividades devido à capacidade de assimilação do meio ambiente ser superior à geração. Porém, com o passar do tempo, o homem foi se fixando em determinados lugares, que posteriormente tornaram-se centros populacionais. Com o crescimento da população e o desenvolvimento urbano, a geração dos restos tanto alimentares quanto das atividades humanas, aumentou e diversificou. A convivência com tais restos, denominados popularmente de lixo e tecnicamente de resíduos sólidos e, as suas conseqüências epidemiológicas, estéticas e ambientais são fontes de inevitáveis preocupações¹.

No Brasil, o serviço sistemático de limpeza urbana foi iniciado oficialmente em 25 de novembro de 1880, na cidade de São Sebastião do Rio de Janeiro, então capital do Império. Nesse dia, o imperador D. Pedro II assinou o Decreto nº 3024, aprovando o contrato de "limpeza e irrigação" da cidade, que foi executado por Aleixo Gary e, mais tarde, por Luciano Francisco Gary, de cujo sobrenome origina-se a palavra gari, que hoje denomina os trabalhadores da limpeza urbana em muitas cidades brasileiras².

Na cidade de Ponta Grossa a coleta dos resíduos sólidos urbanos teve início em 1969, sendo a coleta realizada pela prefeitura municipal e os resíduos armazenados em "lixões" na região do Botuquara. A maioria das leis e normas sobre o meio ambiente ainda não estavam em vigor, não havia cuidado em relação à disposição do resíduo no local. Em 2001 o lixão foi transformado em aterro^{3;4}, o que permite a eliminação de problemas decorrentes do acesso de vetores e a poluição visual, mas, permanece o percolado, que em trabalho anterior⁵ teve determinada a presença de alguns metais pesados em concentrações acima do permitido pela legislação¹²³.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho objetivou o estudo dos sedimentos das Lagoas de Decantação que recebem o percolado do Aterro Controlado do Botuquara, e do solo próximo ao local onde a última lagoa o libera para o meio ambiente, a fim de verificar se há retenção dos metais pesados, como é esta retenção, e também se área próxima está recebendo estas espécies metálicas, através de análises físico-químicas do material de amostragem do sedimento dispostos nas Lagoas de Decantação e também do solo que recebe o efluente da última lagoa.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar análises físico-químico de pH, CO, MO, CTC, teor de argila, areia e silte, N total, relação C:N, K, fosfato do sedimento das lagoas de decantação do aterro controlado do Botuquara a fim de verificar se há contaminação tanto do ponto de vista qualitativa quanto quantitativamente.
- Analisar: Ag, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni e Zn nas amostras do sedimento por espectroscopia de absorção atômica utilizando o método de Tessier para fracionamento ;
- Comparar os dados obtidos com a legislação vigente.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 Aspectos legais e normativos

A Constituição Federal, promulgada em 1988, estabelece em seu artigo 23, inciso VI, que “compete à União, aos Estados, ao Distrito Federal e aos Municípios proteger o meio ambiente e combater a poluição em qualquer das suas formas”. No artigo 24, estabelece a competência da União, dos Estados e do Distrito Federal em legislar concorrentemente sobre “(...) proteção do meio ambiente e controle da poluição” (inciso VI) e, no artigo 30, incisos I e II, estabelece que caiba ainda ao poder público municipal “legislar sobre os assuntos de interesse local e suplementar a legislação federal e a estadual no que couber”⁶.

Em 1989 é criado o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) através da lei nº 7.735 de 22 de fevereiro, pela fusão da SEMA, Superintendência da Borracha (SUDHEVEA), Superintendência da Pesca (SUDEPE) e Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal (IBDF)⁷. O IBAMA possui a finalidade de formular, coordenar, executar e fazer executar a Política Nacional do Meio Ambiente e da preservação, conservação e uso racional, fiscalização, controle e fomento dos recursos naturais renováveis ⁸.

A Lei Federal nº 6.938, de 31/8/81, que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, institui a sistemática de Avaliação de Impacto Ambiental para atividades modificadoras ou potencialmente modificadoras da qualidade ambiental, com a criação da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA). A AIA é formada por um conjunto de procedimentos que visam assegurar que se realize exame sistemático dos potenciais impactos ambientais de uma atividade e de suas alternativas. Também no âmbito da Lei nº 6.938/81 ficam instituídas as licenças a serem obtidas ao longo da existência das atividades modificadoras ou potencialmente modificadoras da qualidade ambiental (IPT/Cempre, 2000)⁶.

Em 19 de novembro de 1992, nasce o Ministério do Meio Ambiente – MMA, órgão de hierarquia superior, através da lei nº 8.490, com o objetivo de estruturar a política ambiental brasileira^{8,9}.

No mesmo ano, o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) é instituído pela Lei Estadual nº10.066 de 27 de julho com a criação da Secretaria do Estado do Meio Ambiente^{10,11}. Há ainda a fusão da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA) com o Instituto de Terras, Cartografia e Florestas (ITCF), dando origem ao atual IAP, vinculado a SEMA. O IAP tem como missão proteger, preservar, conservar, controlar e recuperar o patrimônio ambiental, buscando melhor qualidade de vida e o desenvolvimento sustentável com a participação da sociedade^{10, 11}.

A Lei de Crimes Ambientais (Brasil, nº 9605 de fevereiro de 1998) dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente e dá outras providências. Em seu artigo 54, parágrafo 2º, inciso V, penaliza o lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos. No parágrafo 3º do mesmo artigo, a lei penaliza quem deixar de adotar, quando assim o exigir a autoridade competente, medidas de precaução em caso de risco de dano ambiental grave ou irreparável.

Outras legislações federais de interesse são⁶:

- Lei ordinária 787, de 1997 – dispõe sobre o Programa de Prevenção de Contaminação por Resíduos Tóxicos, a ser promovido por empresas fabricantes de lâmpadas fluorescentes, de vapor de mercúrio, vapor de sódio e luz mista e dá outras providências.
- Resolução CONAMA nº 257, de 30 de junho de 1999 – define critérios de gerenciamento para destinação final ambientalmente adequada de pilhas e baterias, conforme específica.

Deve-se ressaltar que, até o momento, não há legislação específica sobre o procedimento de licenciamento ambiental ou da ABNT para aterros de disposição de resíduos em município de pequeno porte. Esta falta de regulamentação faz com que alguns órgãos ambientais questionem a adoção de tecnologias como a do aterro sustentável, que, apoiado em métodos científicos, apresente a simplificação de alguma etapa clássica de dimensionamento ou de operação sem implicar a redução da eficácia da solução.

1.2.2 Classificação dos resíduos sólidos

De acordo com a NBR nº10.004/2004 da ABNT, os resíduos no estado sólido ou semi-sólido são aqueles que resultam de atividade da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível¹².

De acordo com a NBR 10.004:2004 da ABNT¹², os resíduos sólidos podem ser classificados segundo seus riscos potenciais ao meio ambiente: perigosos, não-inertes e inertes.

Classe I – Resíduos Perigosos:

“São aqueles que, em função de suas características intrínsecas de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, apresentam riscos à saúde

pública através do aumento da mortalidade ou da morbidade, ou ainda, provocam efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada”.

Classe II – Não Perigosos:

Os quais se subdividem em:

Resíduos classe II A – Não Inertes: “são os resíduos que podem apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, com possibilidade de acarretar riscos à saúde ou ao meio ambiente, não se enquadrando nas classificações de resíduos Classe I – Perigosos – ou Classe II B – Inertes”.

Resíduos classe II B – Inertes: “quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007 e, submetidos a um contato dinâmico e estatístico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez e sabor”.

No lixo gerado no ambiente urbano são vários os produtos que contêm substâncias que conferem características de inflamabilidade, corrosividade ou toxicidade, como tintas, pesticidas, baterias, pilhas, frascos de aerossóis, lâmpadas fluorescentes, etc. As pilhas e lâmpadas fluorescentes são consideradas resíduos perigosos por conterem metais pesados que possam migrar e integrar a cadeia alimentar do homem. As substâncias perigosas no lixo domiciliar é considerado um grande problema ambiental ¹³.

Outra importante forma de classificação do lixo é quanto à origem, de seus resíduos sólidos ¹³:

Lixo domiciliar: aquele originado na vida diária em residências, constituído por restos de alimentos, jornais e revistas, garrafas e uma grande diversidade de outros itens.

Lixo comercial: aquele originado nos diversos estabelecimentos comerciais e de serviços, cujas características dependem da atividade ali desenvolvida;

Lixo público: aquele originado da limpeza pública urbana, incluindo todos os resíduos de varrição das vias públicas; limpeza de praias, galerias, córregos e terrenos; restos de podas de árvores; aqueles descartados irregular e indevidamente pela população. Nas atividades de limpeza urbana, o tipo doméstico e comercial constitui o chamado lixo domiciliar que, junto com o lixo de limpeza pública, representam a maior parcela dos resíduos sólidos produzidos nas cidades.

Lixo da construção civil: são os que compreendem os entulhos de obras;

Lixo industrial: aquele originado nas atividades industriais e que apresentam características diversificadas, pois estas dependem do tipo de produto manufaturado. Devem, portanto, ser estudados caso a caso. É adotada a NBR 10.004/2004 da ABNT para classificação dos resíduos industriais: Classe I (Perigosos), Classe II (Não-Perigosos, sendo IIA - Não-Inertes e IIB - Inertes);

Lixo agrícola: formado basicamente por restos de embalagens impregnadas com pesticidas e fertilizantes químicos, que são perigosos;

Lixo de serviços de saúde e hospitalar: compreendendo todos os resíduos gerados nas instituições destinadas à preservação da saúde da população.

A classificação dos resíduos sólidos também pode ser feita de acordo com o grau de degradabilidade, conforme apresentada a seguir¹⁴:

Facilmente degradáveis: a matéria orgânica presente nos resíduos sólidos de origem urbana;

Moderadamente degradáveis: são os papéis, papelão e material celulósico;

Difícilmente degradáveis: pedaços de pano, retalhos, aparas e serragens de couro, borracha e madeira;

Não degradáveis: entram os vidros, metais, plásticos, entre outros.

A composição química dos resíduos sólidos está relacionada principalmente, a componentes orgânicos, e engloba a quantificação de parâmetros como carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, espécies metálicas compõem o elenco básico de macro e micronutrientes, a relação C/N e o pH.

1.2.3 Processo de Degradação dos Resíduos Sólidos

Em um aterro, ocorrem basicamente os processos biológicos aeróbios e anaeróbios, sendo que a penetração do oxigênio é reduzida, com exceção da área da superfície, sendo, portanto, o processo anaeróbio é predominante.

A estabilização dos resíduos sólidos municipais em um aterro pode ser separada em duas etapas biológicas principais: a fase de degradação aeróbica e uma fase de decomposição anaeróbica, que se desenvolve uma vez que o oxigênio originalmente presente no aterro é consumido. A passagem da fase aeróbia para a anaeróbia pode ocorrer rapidamente após a disposição do resíduo, em alguns casos, em questões de horas, ou pode acontecer ainda onde persistir oxigênio, por exemplo, próximo à superfície do aterro¹⁵.

A Figura 1 apresenta cinco fases de degradação dos resíduos sólidos ¹⁶:

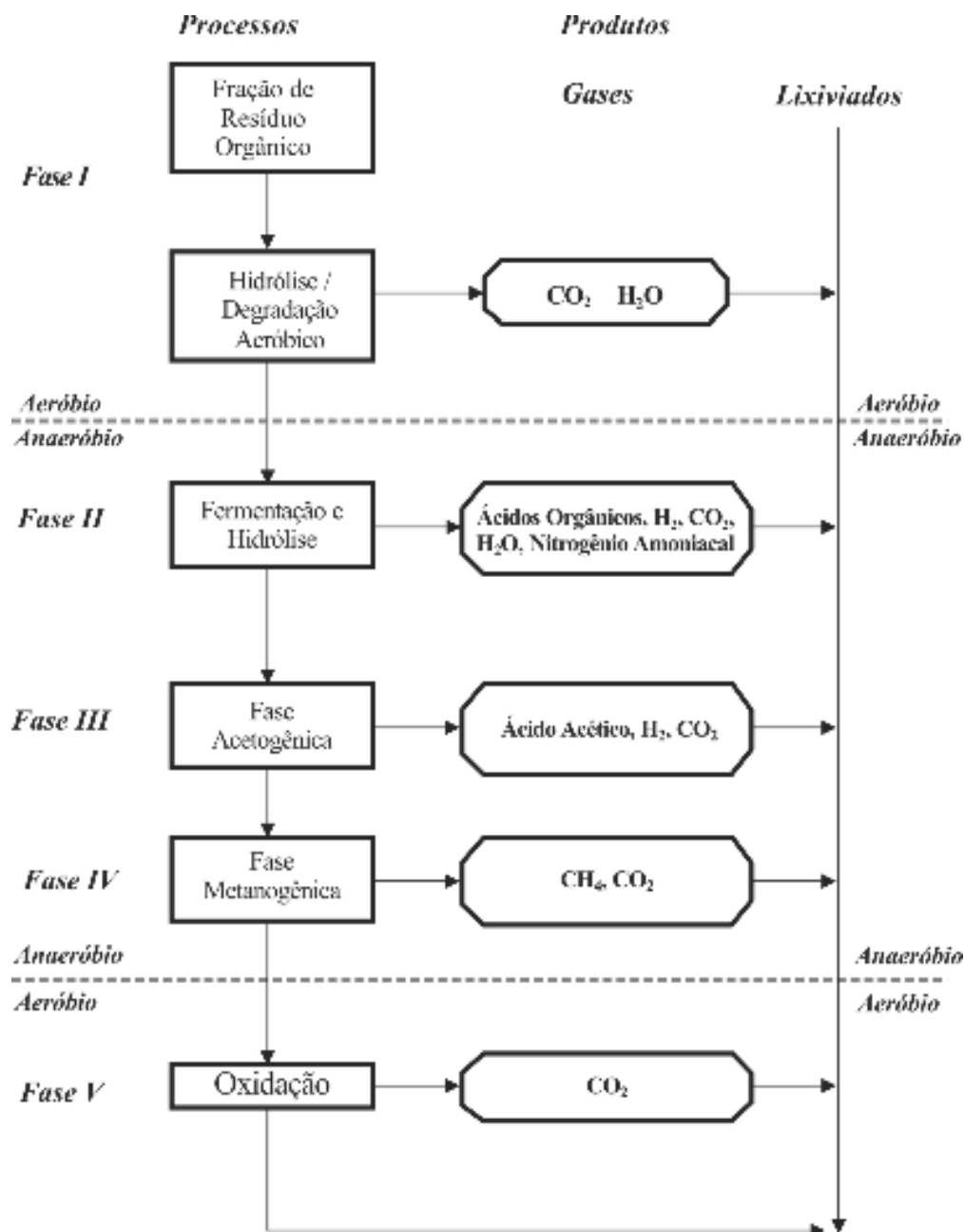


FIGURA 1. Fases de Degradação dos Resíduos Sólidos
 FONTE: Williams (2002)

As descrições das cinco fases são apresentadas a seguir:

Fase I

Degradação aeróbia ou hidrólise: ocorre em condições oxigenadas ou aeróbias, sendo uma fase rápida podendo durar dias ou semanas, dependendo da disponibilidade de oxigênio. Os microrganismos metabolizam o oxigênio disponível e uma fração orgânica

dos resíduos para produtos simples como: hidrocarbonetos, dióxidos de carbonos, água e calor. O calor gerado pela reação de degradação exotérmica pode elevar a temperatura dos resíduos para valores elevados. A água e o ácido carbônico são os principais produtos, com dióxido de carbono liberado como gás ou absorvido pelo resíduo para formar ácido carbônico que aumentam a acidez dos líquidos percolados.

Fase II

Hidrólise e Fermentação: Os microrganismos presentes nesta fase são facultativos, que podem tolerar a condição de redução do oxigênio. Hidrocarbonetos, proteínas e lipídios, que são o maior componente estrutural do bioreator, sendo hidrolisados para açúcares, que favorecem a decomposição em dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e ácidos orgânicos. Os líquidos percolados gerados contêm nitrogênio amoniacal em alta concentração. Os ácidos orgânicos são principalmente: acético, propiônico, butírico, láctico e fórmico e ácido derivados. A temperatura varia entre 30 e 50°C durante esta fase.

Fase III

Acetogênica: o ácido orgânico formado na fase II é convertido por microrganismos acetogênicos para ácido acético e derivados, dióxido de carbono e hidrogênio durante as condições anaeróbias. Outros organismos convertem hidrocarbonetos diretamente para ácido acético na presença de dióxido de carbono e hidrogênio. As condições ácidas desta fase aumentam a solubilização dos íons metálicos e aumentam as concentrações no lixiviado. A presença de ácidos orgânicos em geral deixa o pH na faixa de 4 ou menos.

Fase IV

Metanogênica: Esta é a principal fase da produção de gás, onde gera aproximadamente 60 % de metano e 40 % de dióxido de carbono. Níveis baixos de hidrogênio são requeridos para manter os organismos, as bactérias metanogênicas, que geram dióxido de carbono e metano. O metano pode ser também resultado direto da conversão por microrganismos do hidrogênio e dióxido de carbono para metano e água. Como as concentrações de ácidos caem, a faixa de pH sobe entre 7 a 8. Esta fase pode ser a mais longa ocorrida no aterro, variando entre seis meses até vários anos. Concentrações significantes de metano são geradas entre 3 e 12 meses, dependendo do desenvolvimento dos microrganismos e dos produtos da degradação dos resíduos. A produção de gás pode continuar por um período entre 15 e 30 anos depois da deposição dos resíduos sólidos, dependendo dos resíduos e das características locais do aterro. Nesta fase, alguns metais são removidos por complexação e precipitação.

Fase V

Oxidação: Ocorre durante o estágio de estabilização final no aterro, os nutrientes e substratos disponíveis tornam-se limitados e a atividade biológica é reduzida. A produção de gás diminui e os líquidos percolados permanecem com concentrações mais baixas.

Os microrganismos necessitam de nutrientes inorgânicos (nitrogênio, enxofre, potássio, cálcio, ferro, sódio, etc.) e orgânicos, os quais não podem ser sintetizados de outras fontes. As frações orgânicas dos resíduos sólidos contêm normalmente quantidades de nutrientes suficientes para o processo de biodegradação¹⁷.

O desenvolvimento de microrganismos, ou seja, crescimento bacteriano no interior da massa de lixo ocorre preferencialmente em uma faixa de pH e de temperatura

reduzida e que as substâncias tóxicas como espécies metálicas e o amoníaco poderão inibir o processo ¹⁸.

1.2.4 Disposição final dos resíduos sólidos

De acordo com a resolução CONAMA n°005/93 ¹⁹ “Sistema de Disposição Final de Resíduos Sólidos é o conjunto de unidades, processos e procedimentos que visam ao lançamento de resíduos no solo, garantindo a proteção da saúde pública e a qualidade do meio ambiente”. Porém, não são todas as cidades brasileiras que cumprem tal resolução.

63,6 % dos municípios brasileiros, principalmente os de menor porte, possuem Lixões como sistemas de disposição final dos resíduos²⁰, figura 2, uma forma inadequada e, que se caracteriza pela simples descarga sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública.



FIGURA 2: Lixão Botuquara.
Fonte:Ponta Grossa Ambiental, período de 1995.

Os resíduos assim lançados acarretam problemas à saúde pública, como proliferação de vetores de doenças (moscas, mosquitos, baratas, ratos, etc.), geração de maus odores e, principalmente, poluição do solo e das águas subterrânea e superficial,

pela infiltração do chorume que é formado pela degradação da matéria orgânica¹³. Além de todos estes fatores há o efeito estético indesejável e o sério problema social vivenciado pelos catadores, indivíduos que fazem da catação do lixo um meio de sobrevivência.

Outro modo de gerenciamento seria o Aterro Controlado, na figura 3 temos o Aterro Controlado do Botuquara, com menores conseqüências ambientais do que as causadas pelos lixões. Os resíduos dispostos são recobertos diariamente com argila, reduzindo assim a proliferação de vetores, o efeito estético indesejável e o mau cheiro do local, porém, mais e mais resíduos são descartados novamente sobre o solo^{14, 21,22}. Geralmente, não dispõe de impermeabilização de base (comprometendo a qualidade das águas subterrâneas), nem de sistemas de tratamento do percolato (mistura do chorume e a água de chuva que percola o aterro) ou do biogás gerado.

Esse método é preferível ao lixão, mas devido aos problemas ambientais que causa e aos seus custos de operação, é de qualidade bastante inferior ao aterro sanitário¹³, apenas 18,4% das cidades brasileiras a utilizam²⁰.



FIGURA 3: Aterro Controlado Botuquara.
FONTE: autoria própria, período de 2007.

O Aterro Sanitário permite um confinamento seguro dos resíduos através da compactação da argila e impermeabilização do solo antes da recepção do material, também há cobertura do lixo com argila ao final de cada dia, sistema de drenagem periférica e superficial para afastamento de águas da chuva, drenagem de fundo para a coleta do lixiviado, tratamento do lixiviado drenado, drenagem e queima dos gases gerados durante o processo de bioestabilização de matéria orgânica, conforme figura 4.



FIGURA 4: Aterro Sanitário Botuquara que está sendo implantado ao lado do aterro controlado (antigo lixão)

FONTE: autoria própria, período de 2007.

O Aterro Sanitário evita a proliferação de vetores, espalhamento de papéis, plásticos e outros materiais leves, a permanência de catadores e a poluição de águas superficiais ou subterrâneas pelo lixiviado^{14, 21, 22}, mas somente 13,8% das localidades possuem esse sistema de disposição final dos resíduos²⁰.

É de responsabilidade do poder municipal o destino final do lixo de origem domiciliar, comercial e de varrição, porém, a administração pode ser executada:

- Diretamente pelo Município;
- Através de uma empresa pública específica;

- Por uma empresa de economia mista criada para desempenhar especificamente esta função.

Os serviços ainda podem ser objetos de concessão ou terceirizados junto à iniciativa privada¹².

A limpeza urbana, o tratamento e a disposição final do lixo estão inscritos num conjunto de ações do poder local que visam o bem-estar da população e a proteção do meio ambiente. Em âmbito mais restrito, faz parte das ações de saneamento ambiental, em conjunto com o abastecimento de água, o tratamento dos esgotos sanitários e a drenagem pluvial, as quais objetivam minimizar as condições nocivas que possam afetar à saúde humana. As ações de saneamento ambiental, portanto, interagem intimamente com as de habitação e saúde, constituindo fator decisivo para a qualidade de vida e o desenvolvimento social¹³.

1.2.5 Formação de poluentes

Uma vez armazenados os resíduos continuam sofrendo transformações por longos períodos não sendo, portanto inativos²¹. Ao longo do tempo sofrem influências de uma diversidade de agentes naturais (chuva, microorganismos, temperatura, pressão), levando a complexa evolução através de mecanismos físicos, químicos e biológicos^{21, 23}.

O conjunto destes fenômenos promove a transformação e degradação do material aterrado e, em consequência, além de novos compostos, dão origem aos maiores vetores de poluição em aterros: biogás e o lixiviado^{21,23}.

CHORUME OU LIXIVIADO

Chorume é um líquido escuro, turvo e malcheiroso gerado pela degradação dos resíduos em aterros, sendo oriundo de três diferentes fontes²⁴:

- Umidade natural do lixo, aumentado em período chuvoso;
- Água de constituição da matéria orgânica, que escorre durante o processo de decomposição;
- Bactérias existentes no lixo, que liberam enzimas, capazes de dissolver a matéria orgânica com formação de líquido.

O chorume pode conter altas concentrações de espécies metálicas, sólidos suspensos e compostos orgânicos, apresenta substâncias muito solúveis, que podem contaminar as águas do subsolo nas proximidades do aterro, caracterizando o potencial de toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana.

O chorume precisa de um tratamento adequado, como medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e de garantia de uma melhor qualidade de vida para a população local²⁵.

Os tratamentos desses efluentes têm se mostrado um grande desafio, devido à variabilidade de suas características, imprevisibilidade das vazões e elevadas concentrações de materiais inorgânicos. O tratamento dos percolados de forma a atender padrões para emissão de efluentes, ainda não dispõe de uma metodologia normatizada que cumpra os requisitos básicos de aplicabilidade e otimização técnico-econômicas¹.

As tecnologias utilizadas para efluentes industriais tais como processos biológicos e físico-químicos são aplicados em alguns casos. Entretanto, a capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é muito limitada. O tratamento de chorume representa ainda um grande desafio à elaboração dos projetos de aterros sanitários, uma vez que suas características se alteram em função das

características dos resíduos dispostos no aterro e, principalmente, com a idade do aterro²⁶.

Para definição do processo a ser aplicado ao tratamento do percolado é necessário o conhecimento do projeto, no caso de aterro sanitário, bem como a qualidade e o grau de tratamento desejado.

As experiências com lodos ativados, evaporação, lagoas de estabilização, filtros, processos físico-químicos, adsortivos e tratamento conjugado com esgotos têm apresentado resultados com diferentes graus de eficiência; porém, nenhum tratamento estudado se mostrou efetivo e economicamente aplicável a todos os casos²⁷.

1.2.6 Lagoas de Estabilização

A definição mais freqüentemente utilizada para lagoas de estabilização é a de que são grandes reservatórios, de pequena profundidade, delimitados por diques de terra, nos quais o material orgânico, presente nas águas residuárias, é estabilizado principalmente por algas e bactérias. Apresentam custo muito baixo e empregam tecnologia muito simples²⁸.

O processo consiste na retenção do chorume por um período de tempo longo o suficiente para que os processos naturais de estabilização da matéria orgânica se desenvolvam. As principais vantagens e desvantagens das lagoas estão associadas, portanto, à predominância dos fenômenos naturais que, via de regra são confiáveis, no entanto a natureza é lenta, necessitando longo tempo de detenção para que as reações se completem²⁹.

Dentre as tecnologias utilizadas para tratamento do chorume, o sistema de lagoas de estabilização é um processo de fácil aplicação, projeto e operação¹.

O chorume entra em uma extremidade da lagoa e sai na extremidade oposta. Ao longo desse percurso, que demora vários dias, uma série de mecanismos contribui para a purificação do lixiviado. Estes mecanismos ocorrem nas três zonas das lagoas, denominadas: *zona anaeróbia*, *zona aeróbia* e *zona facultativa*.

Zona Anaeróbia: onde a MO em suspensão sofre o processo de decomposição por microorganismos anaeróbios sendo convertida lentamente em gás carbônico, água, metano e outros. Após certo período apenas a fração inerte (não biodegradável) permanece na camada de fundo.

Zona Aeróbia: onde a MO é oxidada por meio aeróbico. Há necessidade da presença de oxigênio, o qual é suprido pela fotossíntese realizada pelas algas.

Para tal é necessária uma fonte de energia luminosa, por esta razão, locais com elevada radiação solar são bastante propícios à implantação de lagoas.

Zona Facultativa: onde a MO pode ser oxidada em presença ou ausência de oxigênio. A condição anaeróbica utiliza outros aceptores de elétrons, como nitratos (condições anóxicas) e sulfatos e CO_2 (condições anaeróbias)²⁹.

Nas lagoas de estabilização ocorrem os seguintes processos: matéria orgânica é decomposta em minerais, então ocorre a transformação de moléculas complexas (orgânicas, instáveis) em moléculas mais simples (minerais, estáveis), fenômeno nomeado de biodegradação.

O pH na lagoa também varia ao longo da profundidade e ao longo do dia, depende da fotossíntese e da respiração, através da seguinte relação²⁹:

Fotossíntese:

Consumo de CO_2 ;

O íon bicarbonato (HCO_3^-) do lixiviado tende a se converter a OH^- ;

O pH se eleva.

Respiração:

Produção de CO_2 ;

O íon bicarbonato (HCO_3^-) do lixiviado tende a se converter a H^+ ;

O pH se reduz.

Durante o dia, nas horas de máxima atividade fotossintética, o pH pode atingir valores em torno de 10, nestas condições, podem ocorrer os seguintes fenômenos:

- Conversão da amônia ionizada (NH_4^+) a amônia livre (NH_3), a qual é tóxica, mas tende a ser liberada para a atmosfera;
- Precipitação dos fosfatos (remoção de nutrientes);
- Conversão do sulfeto (H_2S) causador de mau cheiro a bissulfeto (HS^-) inodoro.

A compreensão, dos processos físico-químicos e microbiológicos que ocorrem com os resíduos sólidos, e a caracterização qualitativa e quantitativa dos seus subprodutos gerados (percolado e gás) são ferramentas essenciais para o gerenciamento dos impactos negativos sob as óticas ambientais, econômicas, sociais e de saúde pública. Sendo assim, a escolha do sistema de tratamento adequado: biológico, aeróbio ou anaeróbio, físico-químico ou a combinação de processos, é fundamental.

A avaliação do bom funcionamento do sistema adotado, em relação à redução das cargas orgânicas e inorgânicas é etapa imprescindível para um bom gerenciamento e eficiência das estações de tratamento. Estes procedimentos permitem melhorar os sistemas utilizados e viabilizar novas tecnologias, no intuito de adequar o percolado às condições que não afetem o corpo receptor, os recursos hídricos os quais cada vez mais escassos e atenda aos padrões de lançamento exigidos pelos órgãos ambientais ¹. Na figura 5, temos um exemplo de Lagoa Facultativa.

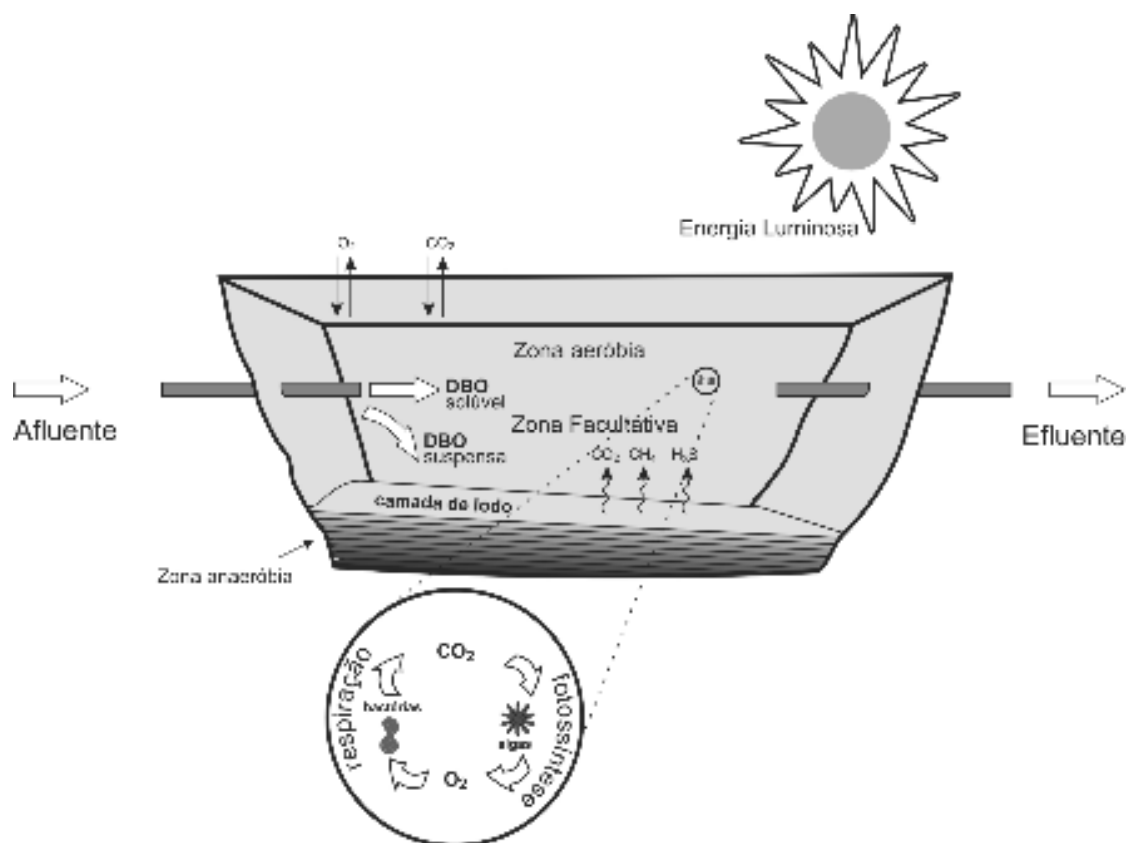


FIGURA 5: Esquema simplificado de uma Lagoa Facultativa²⁹.

1.2.7 Sedimentos

Sedimentos são depósitos complexos de partículas inorgânicas, matéria orgânica e constituinte adsorvidos, portanto, a caracterização física e química destes materiais, quanto ao seu perfil granulométrico, quantidade de matéria orgânica e concentração de metais são de grande importância para o conhecimento dos processos naturais ou antrópicos que ocorrem neste sistema³⁰.

Sedimentos depositados nos corpos de água não são somente os maiores poluentes da água por peso e volume, mas também os grandes transportadores de pesticidas, resíduos orgânicos, nutrientes e organismos patogênicos que, quando em excesso, provocam alterações nos ecossistemas aquáticos, reduzindo a qualidade das águas³¹.

Na avaliação da poluição de águas por metais pesados, os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante, pois eles podem ser utilizados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. O conhecimento da toxicidade de metais no sedimento e a sua disponibilidade para os seres vivos são importantes na determinação dos efeitos ambientais causados nos sistemas aquáticos^{32;33}.

Os sedimentos já foram considerados um compartimento de acumulação para espécies contaminantes. Alguns pesquisadores^{34, 35} revelam, contudo, que estas espécies são geralmente liberadas do leito dos sedimentos, podendo contaminar a água e, através deste fluido, outros sistemas ambientais que, mesmo muito tempo após as fontes ativas de poluição ter sido eliminada, podem ser atingidos. Em consequência, a contaminação de sedimentos é um grande problema de poluição ambiental em todo o mundo.

Os sedimentos estão constituídos por diferentes substratos geoquímicos dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos traço. Estes substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica³⁶. Sendo uma característica fundamental a instabilidade termodinâmica, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas³⁷.

Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação³⁸. Assim sendo, a determinação de metais-traço nessas amostras permite detectar o grau de contaminação a que a água e os organismos bentônicos estão sujeitos.

1.2.8 Espécies Metálicas

Atualmente uma das definições de metais pesados está relacionada à saúde pública, na qual metais pesados são aqueles que possuem efeitos adversos à saúde humana²³, como efeito acumulativo no organismo, toxicidade, poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos^{39,40}.

Metal pesado não necessariamente é considerado “metal tóxico”. Em baixas concentrações no organismo, muito deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e seres vivos. Vários íons metálicos são essenciais ao bom funcionamento dos organismos vivos, tais como sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre e zinco, que tem importância fundamental para o homem³⁰.

Estudos relativos à toxicidade dos metais indicam que, em baixas concentrações, podem ocorrer situações que levam à deficiência nutricional. A suplementação adequada dos mesmos resulta em ótimas condições para o organismo, ao passo que o excesso resulta em efeitos tóxicos ou, até mesmo letais⁴².

Nos solos, os metais são retidos por diferentes mecanismos, solos com alto teor de matéria orgânica e pH maior do que 7, retêm maiores concentrações de metais pesados, reduzindo a lixiviação dos mesmos e conseqüentemente a entrada nos corpos d'água. Nesse ambiente, as espécies metálicas retido, reduzem a fertilidade e o desenvolvimento das plantas⁴³.

A preocupação com estes metais se justifica pelo fato de não serem degradáveis em altas concentrações e permanecerem no solo e sedimentos por longos períodos. Os metais não são permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo ser recolocados no meio, como na água, graças a alterações nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox ou presença de quelatos orgânicos⁴⁴.

As espécies metálicas estão presentes nos resíduos sólidos urbanos decorrentes da sua utilização em produtos de uso doméstico, sendo que em maior quantidade em resíduos industriais. Também fazem parte da composição química de pilhas, baterias, jornais, tintas, tecidos, enlatados e, inclusive em alimentos os quais, para serem produzidos necessitam de substâncias à base de metais ⁴⁵.

A concentração e a forma dos metais presentes no percolado variam de acordo com a fase de decomposição do lixo²³. Durante hidrólise e acidogênese, há uma tendência de solubilização de metais, eles são liberados da fração sólida e incorporados ao chorume. Neste período, as espécies metálicas conferem mais periculosidade, se forem liberados para o meio ambiente. Na fase metanogênica (elevação do pH) há um declínio brusco da concentração de metais em função da precipitação química. Neste momento inicia a formação de hidróxidos, fazendo com que esses elementos se tornem menos solúveis e, portanto, menos perigosos ⁴⁵.

A interação do íon metálico com o sedimento pode ocorrer de algumas formas, entre elas adsorção e ligações químicas. A presença de cargas elétricas na estrutura das substâncias húmicas lhes permite formar ligações de hidrogênio com as águas de hidratação do cátion metálico, bem como interações eletrostáticas mais fracas como forças de Van de Waals ²³.

A capacidade de complexação pelos ácidos húmicos está ligada ao teor de oxigênio encontrado na sua estrutura^{23; 46}. Em relação aos argilominerais a formação das cargas negativas e conseqüentemente, a interação com o íon metálico, ocorre por substituição isomórfica dos seus óxidos de ferro e alumínio ou pela dissociação do grupo hidroxila existente na superfície dos mesmos ^{46; 47}.

Portanto, a absorção de espécies metálicas irá depender da quantidade e disponibilidade das substâncias húmicas e argilominerais presentes no sedimento, bem como da saturação das cargas negativas presentes⁴⁶.

As espécies metálicas determinadas neste trabalho são: Ag, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Cada espécie metálica possui suas particularidades tanto no que diz respeito a seus limites de periculosidade, como ação tóxica ao organismo e necessidades biológicas.

Chumbo (Pb)

Quando o chumbo é liberado no ambiente, este possui um longo tempo de residência comparado com a maioria dos poluentes. Como resultado, o chumbo e seus compostos tendem a se acumular nos solos e sedimentos, onde, devido à sua baixa solubilidade, permanecem acessíveis à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo. O chumbo é venenoso e existem suspeitas que antes que qualquer sintoma clínico apareça pode causar problemas mentais em crianças⁴⁸.

A contaminação do solo pode advir de forma natural ou geológica (ocorre naturalmente como sulfeto mineral galena, o carbonato cerusita e o sulfato anglesita), ou pode decorrer das atividades exercidas pelo homem^{23; 49}.

Os efeitos na saúde humana dependem da intensidade e duração da exposição, podendo resultar em uma série de efeitos^{39; 49}. Possui efeito acumulativo no organismo, provocando uma doença crônica chamada saturnismo (envenenamento) que consiste em alterações no sistema nervoso central^{23; 39; 50}.

O chumbo se liga prontamente com outros metais: a liga Pb/Sb é usada principalmente na confecção de placas de baterias e a liga Pb/Sn é usada geralmente em

soldas. O metal chumbo é utilizado para fabricar a bateria ácida. Formas inorgânicas são amplamente usadas em tintas que contêm óxidos ou sabões que promovem a polimerização.

Uma fonte de chumbo nos solos que alcançou importância considerável nos últimos anos é o lodo de esgoto. Devido à propriedade dos resíduos orgânicos de reter íons metálicos por complexação, o lodo se torna uma reserva considerável de metais pesados. O chumbo, juntamente com o cádmio são os elementos mais preocupantes, pois não exercem nenhuma função biológica conhecida em vegetais ou animais.

Os estudos com animais de laboratório indicam que o chumbo inorgânico, quando administrado em doses orais elevadas, pode promover o aparecimento de tumores em diversos locais, especialmente nos rins ⁴⁹.

É também tóxico para toda a biota aquática e, embora não seja considerado um dos metais de maior mobilidade no meio ambiente, há evidências consideráveis mostrando sua biodisponibilidade associada a sedimentos para espécies que se alimentam de depósitos ⁴⁴.

Cobre (Cu)

O cobre é considerado um dos elementos essenciais mais importantes para plantas e animais ⁴⁸, como por exemplo, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue, facilitando a cura de anemias ⁵⁰.

É especificamente adsorvido ou fixado nos solos, tornando-o um dos metais traço que menos se desloca. Altas concentrações na camada superficial de um solo são uma indicação da adição de fertilizantes, lodos de esgoto e outros resíduos, fungicidas ou bactericidas, ou estrumes de suínos e cavalos.

Nas plantas faz parte de grupos prostéticos de sistemas enzimáticos e ativador facultativo desses sistemas.

O cobre não é considerado um elemento tóxico de efeito cumulativo, não obstante, elevadas concentrações podem produzir vômitos e uma ingestão oral muito prolongada pode ocasionar lesões ao fígado.

Seus usos principais são na produção de fios e de suas ligas, bronze e latão.

Cromo (Cr)

Considerado um elemento essencial ao organismo humano, ocorre na natureza principalmente como cromita no estado trivalente⁴⁹.

Embora existam muitos estados de oxidação, apenas as formas trivalentes (octaédrica) e hexavalente (tetraédrica) são consideradas de importância biológica. Enquanto o cromo (III) é um elemento traço essencial em animais, o cromo (VI) é não essencial e tóxico, mesmo em baixas concentrações^{22;44}.

Pode ser introduzido no organismo por via oral, dérmica ou pulmonar e sua absorção é dependente do seu estado de oxidação de sua concentração e do tempo de contato^{49; 51}.

Os principais usos industriais do cromo estão relacionados com a resistência à corrosão, sendo empregado em: ligas metálicas ácidosresistentes; tintas anticorrosivas; operações de cromagem (ácido crômico) e metalurgia⁴⁹.

Ferro (Fe)

Entre os nutrientes catiônicos, o ferro é mais abundante no solo, sendo, aliás, um dos principais constituintes deste. A maior parte está em formas altamente insolúveis, como óxidos e silicatos.

A forma absorvida pelas plantas é o íon Fe^{2+} , que pode ser encontrado nas formas solúveis ou trocáveis nos solos, e cujo aumento de pH causa a diminuição na solubilidade (e a disponibilidade) do ferro⁴⁴.

É o metal mais usado, com 95% em peso da produção mundial. É indispensável devido ao seu baixo preço e dureza, especialmente empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios; produção de aço, ligas metálicas; tintas; aplicações magnéticas⁵².

Manganês (Mn)

É um elemento essencial para o crescimento e o desenvolvimento das plantas apresentando efeitos expressivos na nutrição, tanto do ponto de vista de deficiência como de toxicidade⁵³.

Está presente em solos como parte da estrutura cristalina de minerais, na forma de óxidos hidratados de baixa solubilidade, ligado à matéria orgânica, nas formas trocáveis e em solução^{39; 44}.

Possui aplicação em fábricas de vidro, pinturas, cerâmicas, agricultura, pilhas secas, eletrodos para solda, baterias, na indústria de fertilizantes e fungicidas, materiais elétricos e produtos farmacêuticos⁵¹.

Níquel (Ni)

Alguns experimentos têm demonstrado que esse é um elemento essencial para os animais, mas a injeção crônica de Ni^{+2} pode causar degeneração do coração e de outros tecidos, além de proporcionar o desenvolvimento de câncer⁴⁴.

O níquel é utilizado na fabricação de aço inoxidável, superligas de níquel, outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas e fundição ⁴⁴.

Prata (Ag)

Os compostos de prata são absorvidos pelo corpo e permanecem no sangue até se depositarem nas membranas mucosas, formando uma película acinzentada ⁵⁰. Possuem aplicações como adstringente, anti-séptico, galvanoplastia, fotografia, baterias e pilhas.

Zinco (Zn)

O zinco é um elemento essencial aos seres vivos. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de zinco biodisponível, pode ocorrer bioacumulação, com possíveis efeitos tóxicos ⁴⁴.

Possui aplicação em produtos farmacêuticos, cosméticos, inseticidas, na produção de pilhas secas, como pigmento para tinta na cor branca, fios elétricos ²³; fabricações de ligas, galvanização, baterias⁴⁰.

É de grande importância a comparação dos teores de metais encontrados no sedimento com parâmetros de referência a fim de verificar uma possível contaminação ou poluição do mesmo.

O IAP de Ponta Grossa, para avaliação dos valores de metais utiliza os indicados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) do estado de São Paulo.

1.2.9 Fosfato

O fósforo é essencial ao crescimento dos organismos e pode ser um nutriente que limita a produtividade primária de um corpo de água. Assim, onde há descarga de esgotos tratados ou brutos, águas agrícolas ou certos despejos industriais, o crescimento de macro e microorganismos pode ser estimulado de maneira prejudicial, provocando proliferação excessiva de algas e vegetais superiores, fenômeno este chamado de eutrofização. Sua presença se dá quase unicamente na forma de compostos orgânicos fosfatados. Podem ocorrer em solução, em partículas ou detritos ou ainda no corpo de organismos aquático. Grandes quantidades de fosfatos condensados são encontradas onde há despejos de detergentes, sabões e outros produtos de limpeza. Os ortofosfatos são utilizados na agricultura como fertilizantes e carregados pelas águas superficiais²¹.

1.2.10 Potássio

Encontra-se no solo na forma iônica, K^+ , em solução e como cátion trocável⁵⁴. O cátion que se encontra adsorvido aos colóides do solo e é chamado potássio trocável, podendo ser removido por soluções de sais neutros em tempo relativamente curto⁵⁵.

Assim como o nitrogênio e o fósforo, o potássio é um importante nutriente, contribuindo também, quando presente em excesso nas águas, para a supernutrição e conseqüentemente para a eutrofização^{55; 56; 57}.

1.2.11 Nitrogênio

O nitrogênio apresenta-se nas rochas, solos e sedimentos em diferentes formas, quais sejam: NH_3 , NH_4^+ , NO_x ou N ligado quimicamente a moléculas orgânicas ou inorgânicas³⁸. Os íons NH_4^+ podem estar fracamente adsorvidos na superfície (NH_4^+ trocável) ou fixos nos espaços interlamelares dos minerais argilosos (NH_4^+ fixo). As formas envolvidas nos equilíbrios dependem da concentração de N total, atividade bacteriana, condição redox e qualidade da fase aquosa associada. A quantidade de amônio fixo depende da disponibilidade do íon NH_4^+ durante a formação dos minerais argilosos e da capacidade de fixação desses minerais⁵⁸.

Os elementos nitrogênio e fósforo são essenciais para o crescimento dos microorganismos são conhecidos como nutrientes ou bioestimulantes. A presença de traço de outros elementos, tal como o ferro, é também necessário para o crescimento biológico, mas nitrogênio e fósforo são, na maioria dos casos, os principais nutrientes de importância. Uma vez que o nitrogênio é um elemento construtivo essencial na síntese da proteína, os dados de nitrogênio são necessários para avaliar a tratabilidade do efluente por processos biológicos. Nitrogênio insuficiente pode necessitar de adição de nitrogênio para tornar o efluente tratável⁵⁹.

1.2.12 Matéria Orgânica (MO)

A MO do solo consiste de uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética de microorganismos⁶⁰.

É um componente fundamental para a qualidade e a produtividade do solo, sendo importante na disponibilidade de nutrientes para as plantas e para o seqüestro de carbono da atmosfera^{61; 62}. Apresenta também estreita relação com as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, tendo efeito na atividade microbiana e na estabilidade de agregados^{63; 64}, influenciando fatores como pH, capacidade de troca iônica e melhoria de sua estrutura⁶⁵. Dessa forma, manter ou incrementar o estoque de matéria orgânica é fundamental para garantir a qualidade do solo e a sustentabilidade dos agroecossistemas.

Durante a decomposição de plantas e animais no solo há formação de substâncias húmicas, polímeros naturais largamente insolúveis em água, estes possuem alta capacidade de transporte, biodisponibilidade e complexação de nutrientes e metais no solo^{22,66}.

A MO pode ser dividida em dois grandes compartimentos: um composto pela fração não-humificada, lábil (biodegradável, leve), representada pelos restos vegetais e animais pouco decompostos e pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas), representando 1/3 do carbono orgânico do solo, com alta taxa de decomposição e curto período de permanência nos solos e sedimentos^{67; 68}; e outro compartimento formado pela fração humificada (estável, de maior massa molecular), sendo os maiores constituintes da fração orgânica dos solos, sedimentos e águas, ocorrendo praticamente em todos os sítios terrestres e aquáticos^{69; 70}.

A matéria orgânica natural presente no solo pode aumentar a concentração de constituintes do chorume na solução do solo e, conseqüentemente, nas águas. Desta forma, tanto a matéria orgânica do chorume quanto a do solo e a associação das duas, podem limitar ou tornar inviável o uso dos recursos naturais solo e água⁶⁶.

1.2.13 Substâncias Húmicas

Substâncias húmicas surgem da degradação de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética de microorganismos, sendo produto da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente através de reações de condensação, de metilação e oxidação) até macromoléculas resistentes à degradação biológica⁶⁹.

São substâncias amorfas, parcialmente aromáticas, principalmente hidrofílicas e quimicamente complexas, por isso pouco se sabe sobre sua origem, síntese, estrutura química e funções. É um sistema de polímeros que variam de uma forma sistemática respeitando a análise elementar, acidez, grau de polimerização e peso molecular⁶⁰.

São os componentes mais estáveis da matéria orgânica, representando até 80% do carbono presente nos solos. A estrutura e a composição das substâncias húmicas parecem ser influenciadas, dentre outros parâmetros, pelo material de origem e pelo pH⁷⁰.

Possuem alta CTC, sendo a sua principal reguladora, quando combinada com argilas forma agregados que facilitam a aeração, formam complexos com macro e micronutrientes influenciando, dessa maneira, a disponibilidade destes para as plantas, reagindo, também, com pesticidas e metais como chumbo e alumínio⁶⁹.

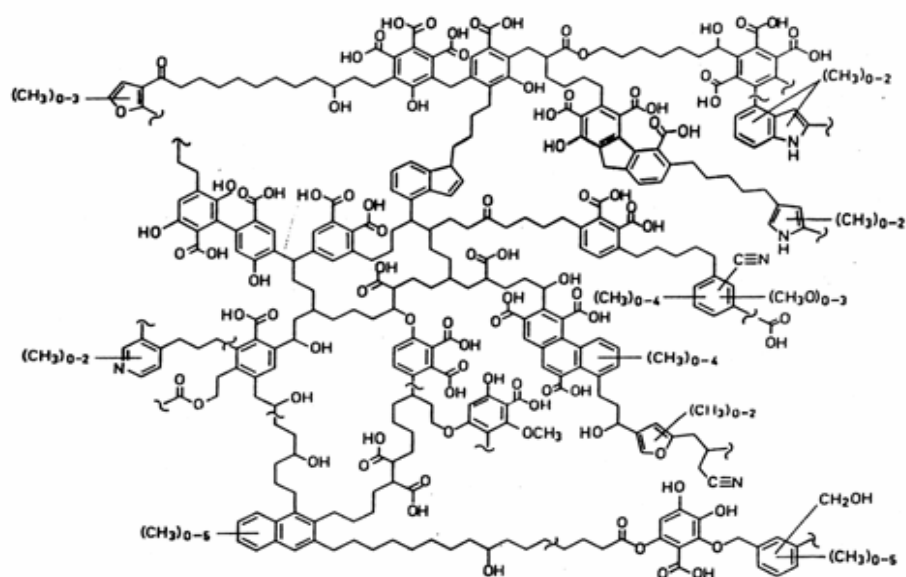


Figura 6 - Modelo proposto para a estrutura do ácido húmico por Schulten e Schnitzer (1993) ⁷¹.

1.2.14 Carbono Orgânico

A MO representa a principal fonte do total da reserva de carbono terrestre, nela excedendo drasticamente a quantidade de carbono estocada ⁶⁵, por isso tem um papel fundamental nas funções que a matéria orgânica exerce sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, sendo também um constituinte de importantes gases causadores do efeito estufa, como CO₂ e CH₄ ⁷².

1.2.15 Relação carbono: nitrogênio (C: N)

Quando os resíduos orgânicos atingem o solo, a decomposição é iniciada pelos microrganismos, caso as condições permita. Eles necessitam de C e N para continuar seu papel na decomposição ⁵⁵.

O Carbono representa a fonte de energia disponível necessário para ativação do processo de síntese celular e para oxidação e o Nitrogênio, o material básico para a síntese de matéria celular^{17; 55}.

Os microorganismos necessitam de carbono como fonte de energia, de esqueletos carbônicos para sintetizar biomoléculas diversas e de nitrogênio para sintetizar proteínas. Durante a decomposição da matéria orgânica, o consumo de carbono é maior que o de nitrogênio, isso faz com a concentração relativa de nitrogênio aumente, diminuindo, por consequência a relação C: N^{73; 74}. Nesta relação quanto maior este valor, maior será o tempo de decomposição. Logo, quanto menor a quantidade de nitrogênio no processo, mais lentamente este ocorrerá.

A relação C: N tem sido a característica mais usada em modelos para prever a disponibilidade de nitrogênio no solo durante a decomposição de materiais orgânicos^{75; 76}.

Se o quociente C: N for demasiadamente elevado, haverá abundância de C, porém, insuficiência de N, os microorganismos não terão esses elementos em proporção adequada para sintetizar estruturas básicas da própria célula, e o processo de decomposição tende a ser lento. Por outro lado, se a quantidade de N for grande em relação à quantidade de C, pode-se observar uma excessiva solubilidade do N e sua conseqüente perda na forma de NH_3 ⁵⁵.

1.2.16 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

As partículas (colóides) do solo apresentam cargas elétricas negativas e / ou positivas, sendo que as diferenças entre estas cargas induzem à retenção de cátions ou

ânions. Este fenômeno, de extrema importância na natureza, é denominado troca ou adsorção iônica, podendo ser catiônica ou aniônica ⁴⁷.

Como nos solos, em geral, predominam as cargas negativas, os estudos envolvendo CTC são muito mais abundantes do que aqueles sobre CTA.

Cátions retidos (adsorvidos) nos colóides do solo podem ser substituídos por outros cátions em quantidades equivalentes. Isto, em termos práticos, significa que eles são trocáveis. O número total de cátions trocáveis que um solo pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua Capacidade de Troca (adsorção) de Cátions ou CTC. Quanto maior a CTC do solo, maior o número de cátions que este solo pode reter⁴⁷.

O poder de retenção de cátions pelo solo pode ser afetado pelo teor de argila e matéria orgânica presente, quanto maior a quantidade destes mais altos os valores de CTC encontrados, também é maior a quantidade de retenção de nutrientes e umidade no solo ⁴⁷.

O estudo da CTC é de grande importância na verificação da capacidade de retenção e permuta de elementos percolados nos diferentes pontos do sedimento estudado, bem como sua maior ou menor lixiviação pelo mesmo.

1.2.17 pH

O pH é importante parâmetro de acompanhamento do processo de decomposição dos resíduos sólidos urbanos, indicando a evolução da degradação microbológica da matéria orgânica e a evolução global do processo de estabilização da massa de resíduos.

É um fator-chave para a dissolução de certos elementos minerais quando do contato líquido-sólido. Pode afetar a solubilidade por deslocamento do equilíbrio

físico-químico no qual intervêm os íons H^+ ou OH^- , por reação química direta destes íons sobre a matéria sólida e por influência sobre o estado de óxido-redução do sistema.

O pH do solo é um importante fator para maioria dos metais pesados, uma vez que a disponibilidade dos mesmos é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7⁷⁷.

Também influencia na CTC do solo, uma vez que alterações do pH do meio podem permitir uma dissociação dos radicais orgânicos e, ou, sesquióxidos de ferro e alumínio. A influência do pH do meio na CTC será tanto maior, quanto maior for a presença de espécies de minerais de argila com dominância de cargas dependentes de pH e ou MO que, praticamente, só apresenta esta característica^{46,47}.

1.2.18 Análise textural ou granulométrica

A análise textural do solo tem a finalidade de determinar as principais frações granulométricas que compõem um tipo ou classe de solo as quais são normalmente divididas em areia, silte e argila⁷⁸.

A quantidade de argila presente no solo influencia na sua CTC e, conseqüentemente no seu poder de retenção de cátions. Estudos realizados demonstram que solos com maior teor de argila e menor teor de areia tendem a apresentar maior quantidade de metais⁷⁹. Portanto, quanto maior a quantidade de argila presente, maior a capacidade de retenção de cátions do solo⁴⁷.

Os solos argilosos são usados como meio impermeabilizante por apresentarem processos físicos, biofísicos, bioquímicos e reações geoquímicas que atuam como mecanismos capazes de reter os elementos poluentes que os permeiam.

Em geral, os solos com alto teor de argila apresentam baixa permeabilidade, e em razão disso são freqüentemente usados como barreiras naturais e artificiais em sítios de disposição de resíduos para limitar o escape dos contaminantes, tanto para os lençóis de água como para o solo. É de fundamental importância conhecer algumas características físico-químicas dos solos argilosos, para compreender melhor sua função na impermeabilização e retenção/atenuação de lixiviado gerados nas células dos aterros

80.

1.2.19 Espectrofotometria de Absorção Atômica

A Espectrofotometria de Absorção Atômica baseia-se numa característica fundamental da matéria: os átomos são capazes de absorver energia idêntica àquela que emitem. A fonte de energia usada é uma lâmpada de catodo oco feito do mesmo elemento que se deseja dosar. Desse modo, os sistemas de seleção de comprimento de onda se tornam mais simples, uma vez que sua função é a de separar a linha analítica do elemento das outras linhas emitidas pela fonte e pela chama e captadas pelo aparelho. Essas lâmpadas podem ser múltiplas, ou seja, o catodo é feito de uma liga de vários metais. A grande utilidade de uma fonte múltipla é a economia de tempo no pré-aquecimento das lâmpadas. Atualmente, alguns pesquisadores têm criticado essas fontes pela possibilidade de interferências espectrais.

Uma amostra líquida contendo o(s) analito(s) (os átomos metálicos) é aspirada por um capilar e inserida, na forma de spray, em uma chama de acetileno mais um oxidante, que pode ser ar comprimido ou óxido nítrico. Dentro da chama, a maioria dos átomos metálicos se encontra em seu estado fundamental, ou seja, com elétrons em suas órbitas mais estáveis (menos energéticas). Essa técnica utiliza átomos no estado

fundamental e mede transições de ressonância de seus elétrons, ou seja, a transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado, permitido quando da absorção de um quantum de energia do comprimento de onda específico⁸¹.

Os átomos no estado fundamental podem absorver a energia radiante que tenha o comprimento de onda específico da sua ressonância; este comprimento de onda é, em geral, o comprimento de onda da radiação em que os átomos emitiriam se fossem excitados acima do estado fundamental. Por isso, se a luz será absorvida e o grau desta absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama⁸².

O aparelho mede a diferença entre a intensidade da energia emitida pela fonte e a intensidade da energia após passar pela chama, que pode ser considerada uma célula de absorção.

1.2.20 Extração Seqüencial pelo Método de Tessier

A especiação química é definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases presentes no material ou na descrição dos mesmos⁸³.

O principal objetivo da extração seqüencial é medir seletivamente a distribuição de metais em sedimentos⁸⁴. Teoricamente, os reagentes, o tempo de extração e a relação entre solo e solução utilizados na extração seqüencial são selecionados com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência nas demais frações. Apesar de existirem críticas aos métodos de extração seqüencial de metais, sobre tudo relacionado à possibilidade de readsorção e redistribuição de metais durante as extrações, esse método possibilita a comparação entre metais ligados a frações similares do ponto de vista químico⁸⁵.

Diferentes métodos de extração seqüencial têm sido propostos (Tessier e colaboradores, 1979; European Community Bureau of References (BCR); Shuman, 1985; MA & Uren, 1998; Ahnstron & Parker, 1999). Os esquemas de extração não são padronizados, e várias modificações são realizadas para adaptar a metodologia às condições particulares. A falta de uniformidade dos reagentes ou das condições experimentais torna muito difícil a comparação dos resultados⁸⁶. Um esquema largamente utilizado por pesquisadores é o procedimento desenvolvido por Tessier e colaboradores. (1979)⁸⁷.

Na extração seqüencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes chamados extratores, com a intenção específica de dissolver as diferentes fases dos sedimentos. Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior.

Os extratores parciais podem ser classificados como: concentrados de eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes.

O método de Tessier é o mais citado e utilizado na literatura entre todos os métodos de extração seqüencial⁸⁷. Foi criado para a determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve o seu uso estendido para solos contaminados^{88; 89}. Com seqüência de reagentes utilizados no método de Tessier determinam-se as seguintes frações: a trocável, a ligada a carbonatos, a ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, a ligada à matéria orgânica e a residual. Os reagentes da fração carbonato, originalmente utilizados para a solubilização de metais na forma de carbonatos presentes nos sedimentos, em solos oxídicos (intemperizados e ácidos), extraem os metais ligados eletrostaticamente aos componentes do solo e/ou fracamente adsorvidos⁹⁸.

A fração solúvel/trocável, presente na maioria dos procedimentos de extração sequencial é considerada a mais móvel e biodisponível das frações⁹⁰. Em geral, essas frações são obtidas por soluções salinas diluídas, tais como cloreto de magnésio ou acetato de sódio. Os metais podem estar ligados na superfície dos óxidos ou associados aos carbonatos. Essa fração pode ser estimada por meio da extração com acetato de sódio^{91; 92; 93}. Além da fração trocável, os teores da matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e de argila influenciam as reações de sorção de metais no solo.

A extração dos metais ligados aos oxi-hidróxidos neste método não especifica a qual tipo de óxido estaria o metal ligado e nem o seu grau de cristalinidade. Metais como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , sob condições especiais específicas, podem ser seqüestrados no interior das estruturas dos óxidos de ferro, seja pela interação das fases sólida e solução, resultando na formação de agregados com óxidos, seja pela segregação na estrutura ou na superfície dos óxidos⁹⁴.

Para extrair metais associados à fração matéria orgânica é empregado H_2O_2 porém esse reagente pode solubilizar óxido de manganês⁸⁷.

Metais associados a óxido de manganês facilmente redutível podem ser extraídos com hidroxilamina cloridrato acidificada ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)^{95; 96; 97}. Outra opção é o uso de hidroxilamina-HCl- Citrato para determinação dos metais associados as frações óxido de ferro e manganês.

Dentro das suas limitações, o uso de extrações sequenciais (espeiação) resulta em informações sobre forma química da origem, forma de ocorrência, disponibilidade física, química e biológica, mobilização e transporte de metais em sedimento.

1.2.21 Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL)

Usando a técnica de fluorescência chamada de (FIL) fluorescência induzida por laser é possível quantificar a humificação do solo inteiro (solo sem qualquer tratamento físico ou químico). Isto é possível devido ao fato de que os sinais de fluorescência são emitidos em sistemas rígidos conjugados em estruturas ou moléculas individuais, como anéis aromáticos e quinonas. Sendo assim, quando a substância muda de estado (sólido, líquido, vapor) ou é dissolvido, o sinal de fluorescência da substância ainda persistirá⁹⁹.

As principais vantagens desta técnica são alta sensibilidade e seletividade, pois somente aqueles grupos funcionais que fluorescem podem ser observados, sendo que a intensidade da fluorescência aumenta com o decréscimo do tamanho molecular e o incremento de grupos C=O, COOH e C aromáticos. A simplicidade e rapidez são também vantagens com o uso desta técnica, e, a maioria dos trabalhos existentes usa este método em substâncias húmicas¹⁰⁰.

Nas substâncias húmicas, os principais fluoróforos presentes, grupos capazes de absorver e emitir energia, na forma de luz, são sistemas com alto grau de conjugação, como, por exemplo, anéis aromáticos e grupos do tipo quinona.

Os radicais semiquinonas são formados a partir da remoção de hidrogênio (H) dos grupos OH dos fenóis. Assim, quanto maior a concentração de fenóis no material de origem, maior a concentração de spins nos ácidos húmicos formados a partir deles¹⁰¹.

Com base nestes fatos é possível propor a fluorescência como parâmetro para se estudar os processos de humificação.

2. Descrição da Área de Estudo

A implantação do depósito de resíduos sólidos urbanos em Ponta Grossa ocorreu em 1969, com o início das atividades de limpeza urbana^{102; 103; 104}. O Local escolhido está localizado na região do Botuquara, área situada a 11 km da sede do município (a leste do perímetro urbano), o acesso ao local é feito pela rodovia PR 513 que leva ao distrito de Itaiacoca^{102,79}. A escolha foi feita em virtude de a prefeitura dispor apenas deste lugar devido a sua distância do centro urbano, topografia e tamanho. Porém situa-se dividindo águas da bacia dos rios Cará - Cará, Botuquara e Verde, o que aumenta o risco ambiental de contaminação¹⁰².

O método de disposição utilizado era de lixão, ou seja, havia apenas a coleta e descarte no local a céu aberto, conforme a figura 7. A coleta e remoção dos resíduos eram realizadas pela própria prefeitura municipal, sendo depois o serviço terceirizado para a empresa Vega Sopave^{103; 104}.



FIGURA 7: Lixão Botuquara: Vista do morro de lixo e chorume acumulado, escoando pela área do aterro.

Fonte: DEMARIO, 1992¹⁰².

Na época havia o risco de contaminação pelo lixão devido ao contato com vetores e animais presentes, o perigo da contaminação de arroios, ocorrência de autocombustão decorrente da presença de metano, além do problema social envolvendo catadores de materiais recicláveis, figura 8^{102; 103}.



FIGURA 8: Lixão Botuquara: presença de catadores fazendo a seleção de material reciclável.

Fonte: MROSK JUNIOR, 1992¹⁰³.

Não era realizado nenhum controle quando o material adentrava ao aterro, não sendo feita qualquer classificação de periculosidade. Devido à inexistência de leis ambientais específicas em 1969, época de sua implantação, uma vez que, as principais normas a esse respeito surgiram em momento posterior.

O local já contava com as lagoas para tratamento do lixiviado, figura 9, porém, uma grande quantidade de líquido escoava da base pelo terreno causando um aspecto desagradável, bem como, um lançamento inadequado.



FIGURA 9: Lixão do Botuquara: lagoas de tratamento do lixiviado. Fonte: DEMARIO, 1992 ¹⁰².

No ano de 2001 a Vega Engenharia Ambiental, sucedânea da Vega Sopave e responsável pela coleta na época, passou a transformá-lo em aterro controlado ^{3;4;105}, A área do antigo lixão recebeu configuração de taludes, recobrimento com terra, construção de drenos de águas pluviais e drenos de chorume, foram construídos vinte e seis poços para drenagem de gases, e construídas as lagoas de estabilização através de escavações onde é depositado o chorume formado no aterro. Com isto, o antigo lixão passou a receber a classificação de "**Aterro Controlado**", conforme figuras 10; 11 e 12



FIGURA 10: Aterro Controlado do Botuquara: vista do depósito de resíduos, agora com cobertura de argila. Fonte: autoria própria, 2007.



FIGURA 11: Aterro Controlado do Botuquara: Sistema de drenagem de emissões gasosas.

Fonte: Ponta Grossa Ambiental, período próximo a 2001.



FIGURA 12: Aterro Controlado do Botuquara: poços de monitoramento construídos no local.

Fonte: Ponta Grossa Ambiental, período próximo a 2001.

Foram instalados portões para evitar a presença de catadores de material reciclável, e um controle do fluxo de transeuntes, como demonstra a figura 13.



FIGURA 13: Aterro Controlado do Botuquara: portão para controle da entrada de pessoas.
Fonte: Ponta Grossa Ambiental, período próximo a 2001.

O aterro conta com o mesmo sistema de tratamento do lixiviado da época do lixão, sendo acrescentada mais uma lagoa no processo, apresentada na figura 14.



FIGURA 14: Aterro Controlado do Botuquara: lagoas de tratamento do lixiviado.
Fonte: Ponta Grossa Ambiental, período próximo a 2001.

Em junho de 2004, a Recycle Ambiental adquiriu as cotas da Vega Engenharia Ambiental, constituindo uma nova empresa, a Ponta Grossa Ambiental a qual passou a ser responsável pela coleta e remoção do lixo no município⁴.

No mês de outubro do mesmo ano, terminou a vida útil do Aterro Controlado do Botuquara. Em notícia veiculada no Diário da Manhã,³ constam informações de que o aterro já estava saturado, e atingia 27 metros de altura de dejetos.

O aterro sanitário do Botuquara teve suas obras iniciadas em julho de 2005, com a instalação de geomembrana e geotêxtil, seguido de uma proteção mecânica de argila. Outra técnica utilizada pela Ponta Grossa Ambiental é o sistema de drenagem de gases e de chorume que são encaminhados às lagoas de tratamento. Para controle de poluição do lençol freático, o aterro sanitário do Botuquara possui sete poços de monitoramento, drenos de gás, que posteriormente poderão ser utilizados em sistemas de geração de energia, ou simplesmente submetidos à queima, evitando o lançamento de metano CO_2 na atmosfera³. O aterro conta com o mesmo sistema de tratamento do lixiviado do aterro controlado, onde ocorre somente a coleta do chorume.

A nova célula conta com área total de 18.100 m² impermeabilizados. Está projetada para receber 4 camadas de resíduos, num volume total de 177.700 m³. Como irá receber cerca de 5.000 toneladas de resíduos mensais, a nova célula deverá ter uma vida útil de 2,2 anos³.



FIGURA 15: Aterro Sanitário: impermeabilização do solo
Fonte: Ponta Grossa Ambiental, período próximo a 2005

3. Materiais e Métodos

Nesta pesquisa, foram estudados os sedimentos das lagoas de decantação do aterro controlado do Botuquara e o solo próximo ao local onde a última lagoa libera para o meio ambiente o percolado, a fim de avaliar se está ocorrendo a retenção dos metais pesados, como é esta retenção, e também, se área próxima está recebendo estas espécies metálicas.

3.1. COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Coleta e preparo das amostras do sedimento

As amostras do sedimento foram coletadas no dia 14 de agosto de 2007, sendo realizadas manualmente, em cada lagoa de decantação e no solo onde o percolado é liberado foram feitas coletas em pontos diferentes. Então se obteve 4 pontos de amostragem, sendo lagoa 1, lagoa 2, lagoa 3 e rio 1 (o ponto onde o percolado é liberado). A figura 16 e 17 mostra um dos pontos de coleta.



FIGURA 16: Um dos pontos de coleta das lagoas de decantação.

Fonte: Autora própria, 2007.



FIGURA 17: Ponto de coleta onde o chorume é liberado.

Fonte: Autora própria, 2007.

As localizações dos pontos de coletas das lagoas de decantação estão no Anexo I.

A coleta dos sedimentos foi na superfície das lagoas e também na superfície do solo onde o chorume é liberado. O material recolhido para amostragem foi disposto em frascos de polietileno.

As amostras foram secas a temperatura ambiente (próximo a 25°C), em capela com exaustor ligado, Após a secagem, as quatro amostras de sedimento foram trituradas e homogeneizadas com o auxílio de almofariz de porcelana e pistilo, pois as frações mais finas compreendem os principais carreadores dos componentes naturais e antropogênicos, demonstrando um melhor estudo do grau de contaminação devido à elevada superfície específica⁴⁴.

Posteriormente, as amostras foram peneiradas em malha de 0,297 mm, reservadas e secas em estufa a temperatura de 40 °C, até atingir peso constante.

3.2 ANÁLISES DO SEDIMENTO

As análises do sedimento foram realizadas em triplicata. Para cada ponto de amostragem foram determinados: pH, carbono orgânico, MO, nitrogênio total, relação C:N, CTC, fosfato, potássio, análise textural e metais Ag, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) facilmente trocáveis, ligados a carbonatos, MO, óxido de ferro e manganês e fração total.

3.2.1 pH

Realizada potenciométricamente em suspensão solo-solução. Na amostra de solo foi adicionada solução de CaCl_2 , 0,01 mol/L. Foi misturada em agitador magnético Quimis – Q261.2, e deixado em repouso. Logo após houve a realização da leitura do pH utilizando pH-metro Quimis – 400A^{46; 106}.

3.2.2 Carbono orgânico

Para a análise de carbono orgânico foi adicionada à amostra solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 mol/L e H_2SO_4 concentrado, agitando-a e deixando-a em repouso. Após foram adicionados água deionizada, H_3PO_4 concentrado, e solução indicadora de difenilamina, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, a 1% (m/v). Depois desse procedimento foi titulada com solução de sulfato ferroso, Fe SO_4 , 1 mol/ L^{106; 107}.

Valores de porcentagem de C abaixo de 0,6% indicam um baixo teor de carbono, entre 0,6% e 1,2% teores médios e acima de 1,2% alto teor de carbono no solo⁵⁵.

3.2.3 MO

O solo possui uma mistura orgânica com diversos teores de C, N, H, P e outros elementos. A MO do solo é constituída em média de 52 a 58% de carbono. As moléculas de MO existentes no solo, em geral, são macromoléculas pertencentes às substâncias húmicas, que, embora sejam diferentes, os cálculos do teor do carbono resultarão na mesma média de 52 a 58%, assim, poderá ser calculado, em média, o fator que informa o número de vezes que a massa orgânica é maior que a massa de carbono orgânico^{55; 107; 108}:

$$\frac{100g \text{ de MO}}{X} = \frac{58,00g \text{ de}}{1g \text{ de C}}$$

$$X = \frac{100}{58} = 1,724$$

Assim, será determinado o teor de carbono orgânico pela oxidação desses pelo dicromato e multiplicado esse teor pelo fator 1,724 para obter a MO¹⁰⁷.

Os valores de MO abaixo de 1,6% indicam um baixo teor de material orgânico. Os valores entre 1,6% e 3,0% indicam um teor médio e acima de 3,0% será considerado um alto teor de material orgânico no solo⁵⁵.

3.2.4 Nitrogênio total

Para a determinação do nitrogênio total foi utilizada a técnica de Kjeldahl. Que fornece a quantidade de nitrogênio em uma amostra nas formas amoniacal e orgânica¹⁰⁹.

A amostra do sedimento foi introduzida em um tubo de Kjeldahl e adicionada a mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, K_2SO_4 , 1 parte de sulfato de cobre, $CuSO_4$, e 0,8 parte de selênio metálico) e H_2SO_4 a 95-97%. O tubo foi aquecido em chapa digestora até seu conteúdo ficar límpido. O conteúdo foi resfriado e diluído com água deionizada.

Houve transferência do conjunto de destilação imediatamente para o aparelho de Kjeldahl MA 36, onde foi adicionada uma solução de NaOH 1 mol/L. Foi adicionada solução H_3BO_3 0,65 mol/L e gotas de solução de indicador vermelho de metila a 0,2%, adaptando-se ao conjunto de destilação para receber a amônia. Destilado o conteúdo, foi verificado a alteração de vermelho para verde, sendo depois de titulado com solução de HCl 0,02mol/L, até mudança para vermelho novamente¹¹⁰.

O cálculo da % de nitrogênio foi realizado pela fórmula:

$$N\% = \frac{V \times 1,4008 \times n \times f_{c_a}}{P_a}$$

onde:

V = volume gasto de HCl

1,4008 = massa molar de N x 100 / 1000

n = mol/L

f_{c_a} = fator de correção do ácido

p_a = peso da amostra

As análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Tecnologia de Fermentações da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2.5 Relação C: N

A relação C: N foi calculada pelo valor de carbono orgânico dividido pelo valor de nitrogênio encontrado pelo modo descrito anteriormente⁵⁵.

$$C/N = \frac{\text{valor do carbono orgânico}}{\text{valor de nitrogênio}}$$

3.2.6 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC efetiva é calculada pela soma dos cátions metálicos totais trocáveis (bases) + (H + Al)⁴⁴. Sendo assim:

- Determinação de cátions metálicos totais trocáveis: Foi adicionada a amostra do sedimento CH₃COOH 1,00 mol/L, formando uma suspensão, que foi agitada em agitador magnético Quimis – Q 261.2, sendo determinado o pH da suspensão. Da mesma forma com o pH da solução de CH₃COOH, ambos utilizando pHmetro Quimis – 400A⁴⁴.

Para os cálculos dos cátions metálicos totais trocáveis das amostras foi utilizada a seguinte equação⁴⁴:

$$\text{Cátions metálicos trocáveis (cmol}_e\text{/kg)} = [\text{pH}_1 - \text{pH}_2] \times 22, \text{ onde:}$$

$$\text{pH}_1 = \text{pH da suspensão}$$

$$\text{pH}_2 = \text{pH da solução de ácido acético}$$

$$22 = \text{constante logarítmica}$$

- Acidez trocável: foram adicionados à amostra solução de KCL 1 mol/L. Foi agitado manualmente algumas vezes e deixado em repouso. Foi realizada a filtragem em papel de filtro JP40, sendo adicionado porções de KCl 1 mol/L. Foi adicionado ao filtrado gotas de fenolftaleína, a 0,1%*m/v*, titulando-o com NaOH 0,01 mol/L⁴⁴.

Pela equação a seguir, foi determinada a acidez trocável⁴⁴:

$$\text{Acidez trocável (cmol}_c\text{/kg)} = \frac{V \times C \times 100}{m}$$

onde:

V = volume (em mL) de NaOH gastos na titulação

C = concentração (em mol/L) do NaOH

M = massa (em g) da amostra

Os valores de CTC maiores que 5 cmol_c/kg evidenciam uma alta capacidade de troca de cátions⁴⁴.

3.2.7 Fosfato

Para a análise do fosfato foi adicionada a amostra solução do extrator Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L e H₂SO₄ 0,0125 ml/L). Em seguida, misturado em agitador magnético Q 261.2, permanecendo em repouso.

Após este período foi retirada uma alíquota do sobrenadante da solução e a ela adicionado molibdato de amônio e ácido ascórbico.

A mistura foi homogeneizada e deixada em repouso para o desenvolvimento da cor azul. Foi realizada a determinação espectrofotométrica, utilizando espectrofotômetro Perkin-Elmer 35 spectrophotometer, com leitura de absorvância em 660 nm^{111;112}.

As soluções padrões de fosfato: 1; 2 ; 3 ; 4 ;5 e 6 mg/L de PO₄³⁻ foram preparadas a partir do sal di-hidrogenofosfato de potássio, dessecado^{112;113}.

As análises foram realizadas no Laboratório 53 de Química Analítica do campus de Uvaranas da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

O extrator de Mehlich 1 é baseado no princípio da dissolução de minerais contendo P e/ou deslocamento de P retido na superfície sólidas do solo para a solução, por ânions capazes de competir com o P pelos sítios de retenção¹¹⁴.

Quando adicionado ao fosfato uma solução acidulada de molibdato, ocorre a formação de um heteropoliânion:



↓

Cor azul intensa

O íon fosfomolibdato é utilizado em análise de fosfato porque produz uma espécie de coloração azul intensa⁵⁷.

O conteúdo de fósforo total no solo é variável, expresso em P₂O₅ raramente excede 0,5%, variando geralmente entre 0,12 e 0,15%⁵⁵.

3.2.8 Potássio

À amostra do sedimento foi adicionada uma solução de Mehlich-1. Misturando em agitador magnético Q 261.2 e deixado em repouso^{106; 112}. Foi realizada a filtragem da amostra em papel filtro quantitativo JP 40 para posterior análise.

A determinação do K foi feita por Emissão Atômica de Chama, utilizando aparelho Corigin 100. A curva de referência foi preparada de soluções padrões do sal cloreto de potássio dessecado. Foram preparados concentrações de padrões de 0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10mg/L¹¹².

As análises foram realizadas no Laboratório 52 de Química Analítica do campus de Uvaranas da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Nas análises, foi determinado o potássio por um extrator químico que retira, de modo análogo aos extratores para fósforo, uma determinada quantidade de potássio. Muitos extratores químicos podem ser utilizados para medir esta disponibilidade de potássio, entretanto o extrator Mehlich-1 é o mais adotado¹¹⁵.

O teor de potássio no solo é geralmente expresso em termos de K_2O , variando de acordo com o material de origem, com as perdas que tenha sofrido e com adições efetuadas. Encontra-se uma maior quantidade de potássio em solos argilosos do que nos arenosos, e em solos com altas CTC⁵⁵.

3.2.9 Análise textural

A análise textural diz respeito à distribuição das partículas do solo quanto ao seu tamanho. Tradicionalmente, as partículas do solo são divididas em três frações de

tamanho, chamadas frações texturais: areia (maiores que 20 μm e menores que 2 mm), silte (2 μm e menores que 20 μm) e argila (menores que 2 μm)^{116;117}.

Primeiramente, foi determinada a densidades das partículas de cada amostra pelo método do picnômetro, posteriormente as frações de areia, argila e silte foram especificadas pelo método da pipeta.

- Densidades de Partículas:

Primeiramente, foi verificada a temperatura ambiente. O picnômetro foi aferido, e em seguida pesado a amostra do sedimento, o volume do picnômetro foi completado com água destilada, foi anotado o volume de água necessário. A densidade foi calculada pela equação abaixo¹¹⁶:

$$d \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_{(g)}}{V_{(mL)} - V_{G(mL)}}$$

onde:

$d \text{ (g/cm}^3\text{)}$ = densidade de partículas

$M \text{ (g)}$ = massa do sedimento

$V \text{ (mL)}$ = volume do picnômetro

$V_G \text{ (mL)}$ = o volume de água gasto para completar a capacidade volumétrica

do picnômetro.

- Método da pipeta:

A amostra de solo foi pesada em Erlenmeyer, adicionado NaOH 1mol/L, água destilada, deixado em repouso. Após o repouso as amostras foram colocadas no aparelho de ultra-som VCx750 para a quebra das partículas. Após esse procedimento as

amostras foram peneiradas em peneira de malha de 20 μm . As que permaneceram na peneira foram transferidas para uma placa de Petri e levadas a estufa a 50°C até atingir peso constante, sendo a fração areia da amostra. Transferiu-se o filtrado para uma proveta e o volume foi completado 1000 mL.

A amostra foi agitada de forma a dispersar suas partículas. Através da Lei de Stokes¹¹⁶ foi estipulado o tempo de espera para decantação das partículas na temperatura de trabalho. A fórmula utilizada foi à seguinte:

$$t = \frac{18 h \eta}{D^2 g(d_s - d_f)}$$

onde:

t = tempo de sedimentação

h (cm) = altura de líquido superficial que será retirado para completar
50 mL de líquido coletado,

η (poise) = coeficiente de viscosidade (tabelado)¹¹⁸

D (cm) = diâmetro médio das partículas, utilizou-se 2×10^{-4} cm

g (cm/s^2) = aceleração da gravidade local, 978 cm/s^2

d_s (g/cm^3) = densidade de partículas do sedimento

d_f (g/cm^3) = densidade do fluido (água, 1g/cm^3)

Decorrido o tempo calculado pela Lei de Stokes foi coletado o fluido a 2,7 cm de altura, a qual corresponde à fração argila, a mesma foi colocada em uma Placa de Petri e levada à estufa a 45°C até atingir um peso constante¹¹⁶.

Assim foi determinada a fração areia por tamisação; a fração argila por coleta e a fração de silte através da diferença das outras frações em relação à amostra original.

Depois de encontrado os valores referentes às frações areia, argila e silte foram utilizadas as equações abaixo para encontrar os teores¹¹⁶.

$$T_{\text{argila}} = \frac{M_{2(g)} \times 100}{M_{1(g)}}$$

$$T_{\text{areia}} = \frac{M_{3(g)} \times 100}{M_{1(g)}}$$

$$T_{\text{silte}} = \frac{M_{4(g)} \times 100}{M_{1(g)}}$$

onde:

T_{argila} = teor de argila da amostra

M_2 (g) = massa de argila, obtida através da diferença da massa de argila pipetada e a massa do dispersante (prepara-se uma solução com 1 litro de água destilada e 10 mL de NaOH, coleta-se 10ml desta suspensão e seca-se em estufa até peso constante)

M_1 (g) = massa inicial do sedimento

T_{areia} = teor de areia da amostra

M_3 (g) = massa de areia

T_{silte} = teor de silte da amostra

M_4 (g) = massa de silte obtida através da diferença da massa inicial com a soma das massas de areia e argila.

As análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2.10 Espécies metálicas

O método de Tessier é o mais citado e utilizado na literatura entre os métodos de extração. Foi criado para determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados ¹¹⁹.

Foi utilizado o método de extração proposto por Tessier, modificado com substituição do extrator 1, de MgCl_2 1 mol/L e pH 7, para NaOAc 1 mol/L, pH 8,2. As extrações seletivas foram realizadas em tubos de centrífuga para minimizar as perdas do material sólido. Entre cada extração sucessiva, a separação foi feita em uma centrífuga à 3900 rpm, durante 30 minutos. O sobrenadante foi retirado com micropipeta para ser analisado por ETAAS. O resíduo foi lavado com 8 mL de água deionizada ultra pura ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ de resistividade específica), e depois de centrifugado a água foi descartada e o resíduo submetido à extração seguinte⁸⁷.

Foi conduzido a digestão total das mesmas amostras de sedimento utilizadas para a extração seqüencial. Foi pesado 1g de cada amostra, em cadinho de platina, adicionados HClO_4 e HF concentrado e, posteriormente, HCl e diluído para 25 mL⁸⁷.

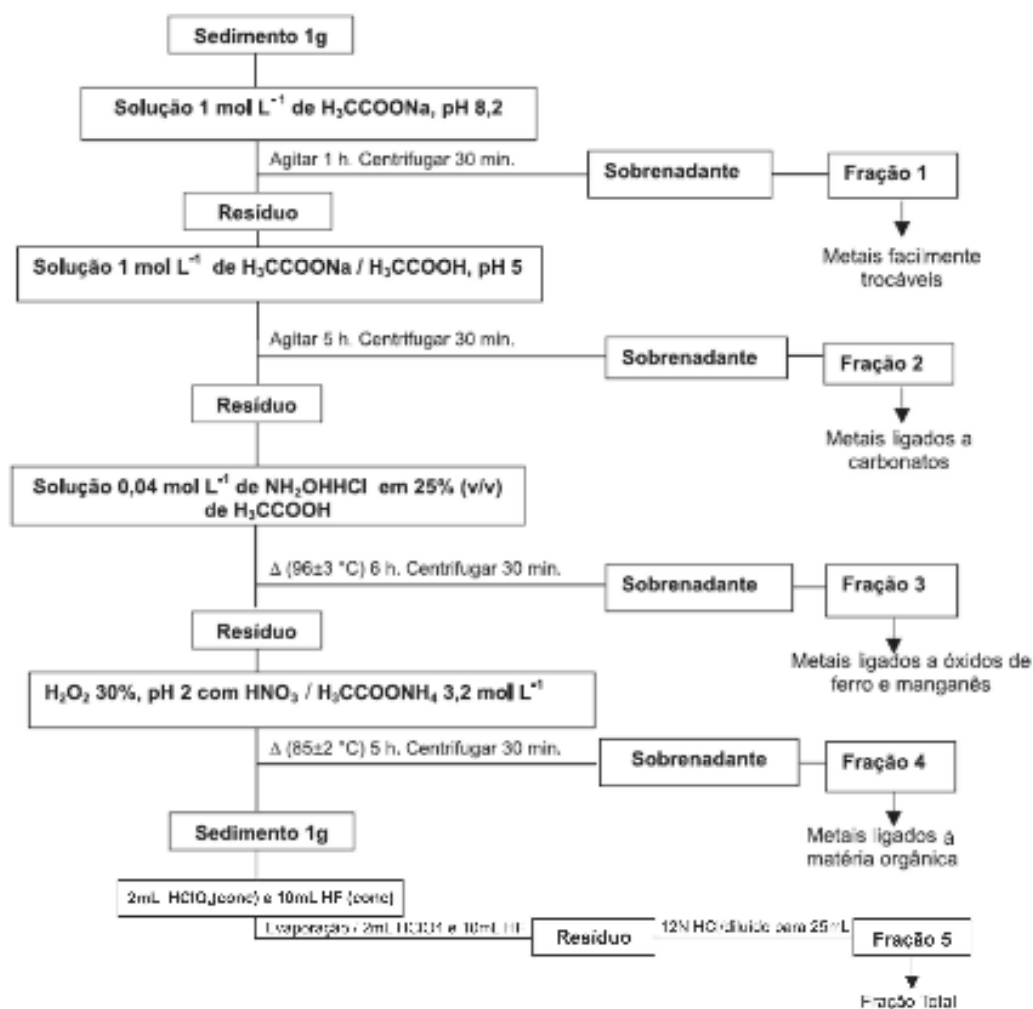


Figura 18: Esquema do método de Tessier e colaboradores., modificado, aplicado para a obtenção das frações do sedimento.

A disponibilidade de metais depende de uma série de fatores, tais como: pH, CTC, temperatura, teor de MO e composição argilosa do solo¹²⁰.

Foram verificados os teores de Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Ag, Fe e Mn em ambos os métodos.

Os teores das espécies metálicas presentes nas soluções resultantes foram analisados por espectroscopia de absorção atômica utilizando o aparelho Varian Spectra AA 240FS

As análises foram realizadas no Multiusuário 13 do campus de Uvaranas da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Os valores utilizados como referências na avaliação de metais no solo são descritos segundo os orientados pela CETESB⁶⁰.

TABELA 1. Valores orientadores para solo no estado de São Paulo de acordo com a CETESB⁶⁰.

Substância	CAS n°	Concentração (mg/kg)				
		Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
				Agrícola	Residencial	Industrial
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-
Antimônio	7440-36-0	<0,5		5	10	25
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1.000	2.000

Fonte: Adaptado de CETESB

3.2.11 Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL)

As amostras do sedimento, após serem previamente peneiradas e secas, passaram por um processo de pastilhamento. Para isso foram pesados aproximadamente 0,5 g de cada amostra e prensadas por cerca de 2 minutos, num peso de oito toneladas, sendo que cada pastilha formada é circular com diâmetro de 12 mm e 2 mm de espessura. Estas medidas devem ser respeitadas de acordo com o tamanho do suporte utilizado para as amostras no momento da medição.

A excitação da fluorescência foi feita com laser de argônio (Coherent – modelo Innova 90C). Foram obtidos espectros para cada amostra e a média da área desses espectros foi utilizada para calcular o grau de humificação. Após a obtenção dos dados, foi calculado o grau de humificação das amostras de sedimento inteiro, denominada H_{FIL}^{121} .

Para determinar o índice de humificação da MO H_{FIL} , o método proposto por vários autores^{99; 121; 122} utiliza a fórmula:

$$H_{FIL} = (ACF) / (COT)$$

Onde ACF é a área sob a curva de emissão de fluorescência e COT é o conteúdo de carbono orgânico total presente na amostra de solo com o objetivo de normalizar a relação entre a intensidade de emissão e a concentração de fluoróforos presentes na MO analisada. A área sobre a curva de fluorescência (ACF) é usada como parâmetro para a estimativa da humificação (índice de humificação A), quanto maior a intensidade do sinal maior a quantidade de fluoróforos e, conseqüentemente, maior o grau de humificação da MO⁹⁹.

As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) São Carlos, SP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISES DO SEDIMENTO

Os resultados obtidos para o sedimento são referentes a coletas realizadas nas lagoas de decantação do Aterro Controlado do Botuquara. As análises foram realizadas em triplicata, porém serão apresentadas apenas as médias obtidas. Os pontos foram chamados de lagoa 1 para a lagoa de decantação mais próxima ao aterro seguida da lagoa 2 e lagoa 3, e para o solo onde o percolado está sendo descartado foi chamado de rio 1.

4.1.1 Análises químicas e textural do sedimento.

Como o sedimento estudado é uma mistura de solo, percolado e produtos resultantes da degradação do percolado e, como não existem referências para valores normais em sedimentos, às comparações serão com os dados existentes para solo.

Os resultados obtidos para estes parâmetros são mostrados na tabela 2.

TABELA 2: Teores de nitrogênio total, carbono orgânico, relação C: N, MO, pH, CTC, potássio, fósforo, argila, areia, silte e grau de humificação, das amostras de sedimentos analisadas.

Análises	Amostras			
	Lagoa 1	Lagoa 2	Lagoa 3	Rio 1
Nitrogênio Total (%)	0,15	0,11	0,12	0,15
Carbono Orgânico (%)	1,04	0,61	0,69	1,00
Relação C: N	6,93	5,57	5,75	6,65
Matéria Orgânica (%)	1,79	1,05	1,19	1,71
pH	8,84	8,65	8,57	8,69
CTC (cmol _c /kg)	22,53	12,85	16,15	17,91
K ₂ O (%)	0,149	0,149	0,137	0,149
P ₂ O ₅ (%)	0,00195	0,00445	0,0068	0,0018
Argila (%)	1,45	1,07	2,12	1,56
Areia (%)	60,98	62,86	52,05	63,35
Silte (%)	37,55	35,45	45,85	35,1
Grau de humificação	24,38	80,48	64,93	46,00

Relação entre pH, MO, CTC e Grau de humificação.

Na determinação do pH dos sedimentos, encontrou-se valores de 8,57 para lagoa 3 e 8,84 da lagoa 1. Para a lagoa 2 e o rio 1, os valores foram de 8,65 e 8,69 respectivamente, o que permite, considerá-los como valores iguais, já que estão dentro do desvio médio de 0,07. O pH tem grande influência na retenção de metais pesados, pois, valores elevados, reduzem a sua solubilidade, favorecendo a imobilidade.

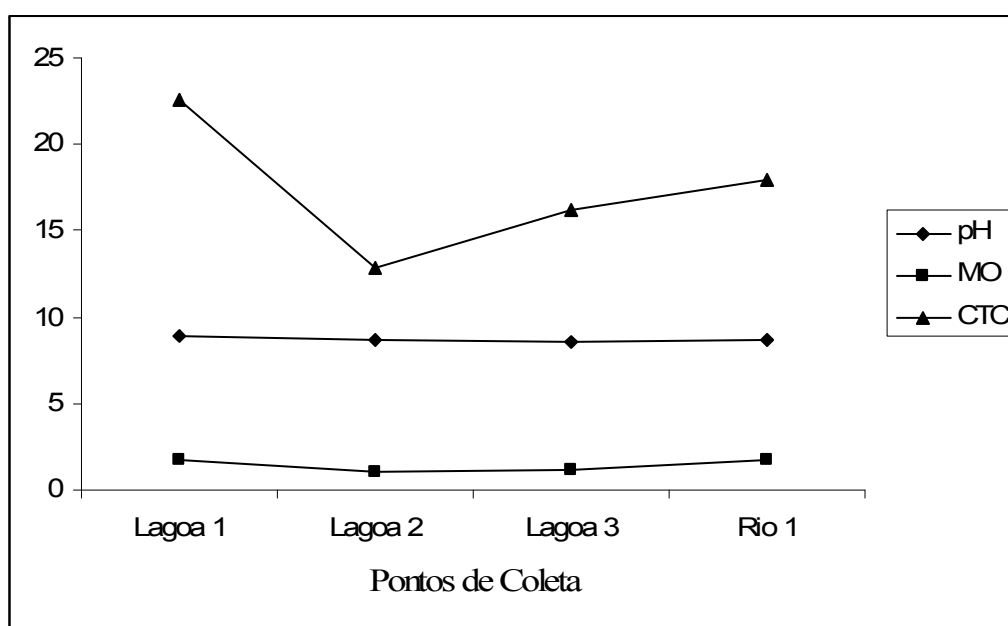
Como já citado acima os sedimentos destas lagoas são formados por uma mistura de solo, percolado e produtos oriundos da degradação da matéria orgânica do percolado. Nos solos, existe uma resistência à variação nos valores de pH devido a sua capacidade de tamponamento, que se dá, principalmente, pela quantidade de material coloidal, orgânico e inorgânico, que nesse caso, pode ser do solo original ou da mistura gerada pelo contato do solo com o percolado. Portanto, quanto maior for a CTC, maior será o tamponamento ⁵⁵.

Pelas análises realizadas, a amostra de sedimento da lagoa 1, é a que apresenta maior pH, e também, maior capacidade de tamponamento, já que apresenta a maior CTC, cujo valor, pode ser associado ao maior teor de matéria orgânica encontrado, mas que está pouco humificada.

Para as amostras da lagoa 2 e rio 1, os valores de pH se equivalem mas, a capacidade de tamponamento atual é maior para o rio 1, já que apresenta uma maior CTC, cuja responsabilidade se deve a um maior teor de matéria orgânica que está menos humificada que aquela da lagoa 2. Fazendo a relação entre o rio 1 e o sedimento da lagoa 1 e considerando o desvio, os teores de matéria orgânica se equivalem, mas o tamponamento será maior (maior CTC) no sedimento menos humificado da lagoa 1.

Comparando os sedimentos das lagoas que apresentam os menores valores de CTC (lagoas 2 e 3), o sedimento da lagoa 3, apesar de apresentar o menor pH, é aquele que atualmente, apresenta maior capacidade de tamponamento, devido ao maior teor de matéria orgânica, mas que está menos humificada que o sedimento da lagoa 2. A figura 19 demonstra a relação entre pH, MO e CTC.

FIGURA 19: Gráfico da relação entre pH, MO (%) e CTC (cmol_c/Kg).



Relação entre CTC, MO e argila.

A CTC é afetada principalmente pelo teor de MO presentes no solo, mas, o teor de argila, também exerce certa influência. Nestas espécies, há uma predominância de cargas negativas, as quais são responsáveis pela adsorção e, conseqüentemente, pela imobilização e redução de contaminantes e outras espécies de cargas positivas depositadas no sedimento⁴⁷.

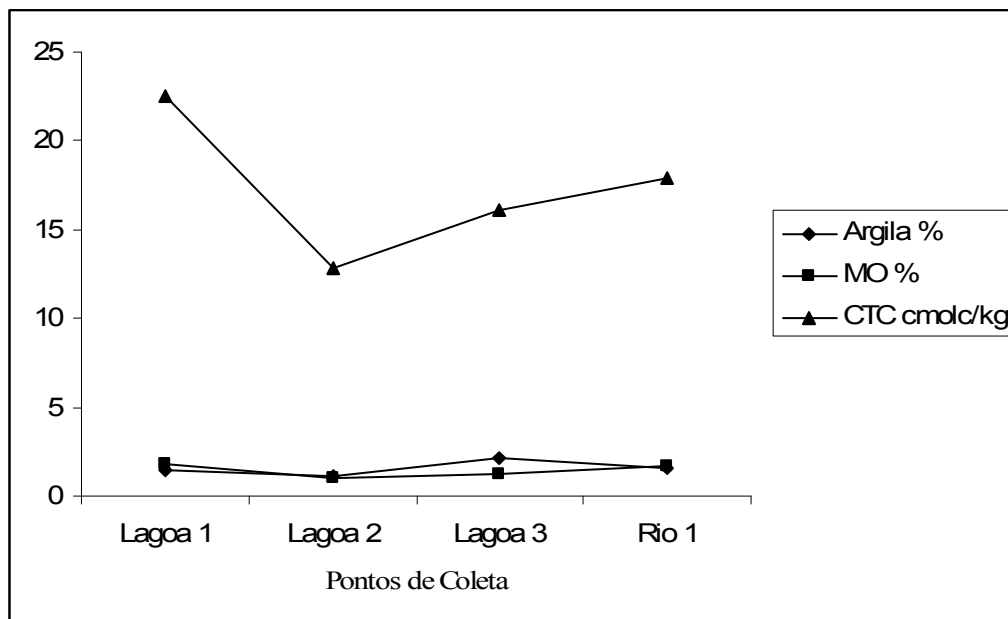
Apesar de ter uma influência menor que a argila, a fração silte devido a seus tamanhos de partícula também é de suma importância na adsorção de contaminantes⁵⁵. Íons metálicos encontrados em amostras de sedimentos podem estar associados em

maiores concentrações nas frações de silte, argila e areia muito fina, uma vez que os metais pesados têm uma grande facilidade de formar complexos com as partículas mais finas dos sedimentos associadas à matéria orgânica¹²⁴.

Valores de CTC acima de 5 cmol_c/kg, evidenciam uma alta capacidade de troca de cátions do solo com o meio, trocando íons efetivamente e retendo uma maior quantidade de metais⁴⁴. Todas as amostras analisadas apresentam tais condições.

A amostra de sedimento da lagoa 2, é aquela, que apresenta o menor valor de CTC em relação aos demais pontos, refletindo os baixos valores de matéria orgânica que está bem humificada e argila. Já o sedimento da lagoa 3, apesar de apresentar o maior teor de argila entre os demais pontos, possui menor MO que a amostra de sedimento da lagoa 1 e rio 1.

Os valores de argila da lagoa 1 e rio 1 pelo desvio médio de 0,29 são considerados iguais, sendo respectivamente de 1,45% (lagoa 1) e 1,56% (rio 1), o mesmo foi verificado para MO, com valor de 1,79% (lagoa 1) e 1,71% (rio 1), mas a CTC da amostra do ponto 1 é maior, possivelmente pelo maior teor de silte (tabela 1). A figura 20 demonstra a relação entre a CTC, MO e argila dos pontos em estudo.

FIGURA 20: Gráfico da relação entre os valores de CTC (cmol_c/Kg), argila(%) e MO(%).

Relação entre CTC, Argila e Silte.

Sedimentos com teores de argila inferiores a 15% são considerados de textura arenosa ¹²⁶. Todas as amostras demonstram ser predominantemente arenosas, porém a do rio 1 apresenta o maior teor de areia (63,35 %).

A lagoa 1 apresenta o maior valor de MO (1,79%), em relação ao seu teor de argila (1,45%), tendo portanto uma maior influência da MO em relação a argila para a CTC. O valor de silte é de 37,55%, valor entre os maiores para silte, estando apenas abaixo da lagoa 3. O conjunto desses teores leva a lagoa 1 a apresentar a maior CTC entre os pontos e portanto, maior capacidade de retenção de cátions e trocas com o meio.

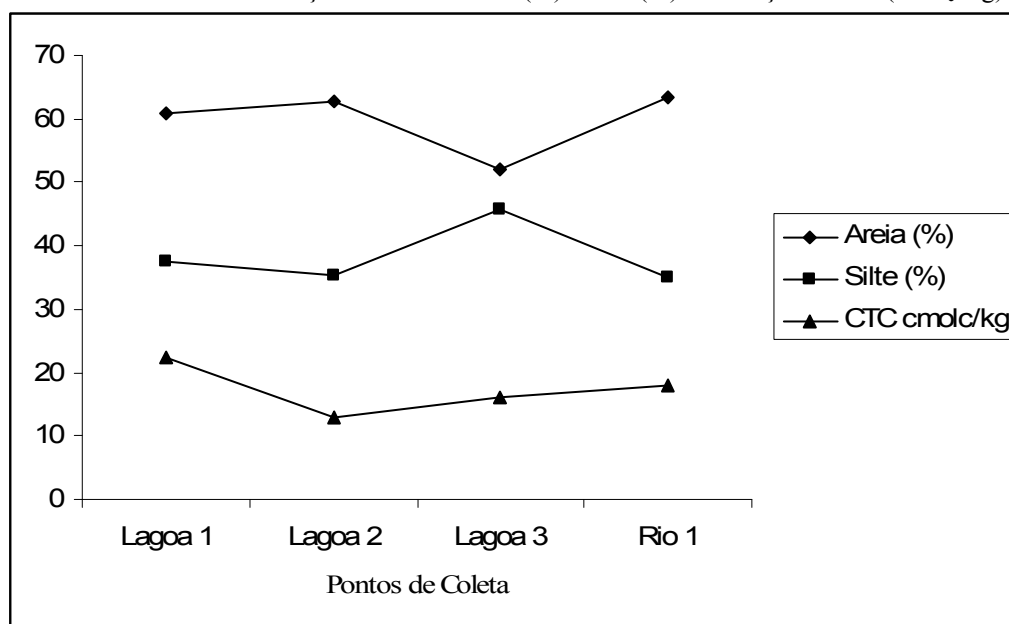
A lagoa 3 apesar de apresentar um maior valor de argila (2,12%) e silte (45,85%), apresenta um menor teor de MO (1,19%), assim a contribuição para a CTC da lagoa 3 se dá por maior influência dos dois primeiros.

A lagoa 2 apresenta os menores teores para a MO e argila, sendo de 1,05% para MO, 1,07% para argila e 35,45% para silte. Assim MO e argila têm praticamente a mesma influência sobre a CTC dessa lagoa, sendo a mais baixa.

Para o rio 1 a maior influência está no teor de MO com 1,71%, uma vez que apresentou teores de argila de 1,56%, a fração silte influencia no total do resultado, porém menos do que a fração argila.

A quantidade de MO presente parece ter uma maior influência na CTC seguida do teor de argila e silte, uma vez que houve pontos com maior MO e menor teor de argila que apresentam uma maior CTC. Os dados de silte e areia em relação à CTC são apresentados na figura 21.

FIGURA 21: Gráfico da relação do teor de areia (%) e silte (%) em relação à CTC (cmol_c/Kg).



Teores de C, N, MO e a relação C: N.

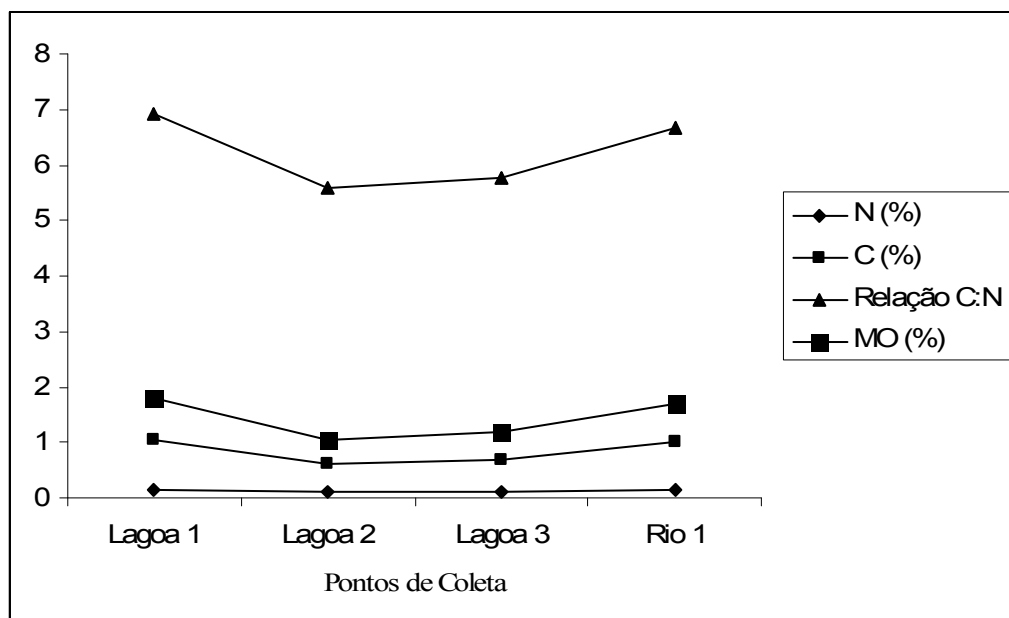
Os teores de nitrogênio encontrados nas amostras de sedimento analisados, comparados com aqueles encontrados na camada arável do solo, estão dentro dos valores considerados normais (0,02 a 0,4%)⁵⁵, o que permite que os microrganismos

tenham o bom desempenho na degradação da MO existente. Isto fica claro, ao verificar a relação C: N, pois, quanto menor o valor desta razão, mais fácil é a degradação de material, pois, haverá uma quantidade de nutrientes em concentração satisfatória para a proliferação ou no mínimo manutenção, dos organismos decompositores.

As amostras de todos os pontos analisados apresentam uma relação C: N, que indica um material orgânico de fácil decomposição. Aparentemente, ela é mais efetiva para o sedimento das lagoas com menores valores de CTC, isto é, a 2 e 3, onde relações C:N são consideradas iguais, pois possuem valores dentro do desvio médio de 0,56.

Os maiores valores para a relação C: N, são encontrados para os sedimentos que apresentam as maiores CTCs, isto é, a lagoa 1 e rio 1. O ponto negativo, é esses pontos apresentam os menores graus de humificação (tabela 2). Os dados de carbono, nitrogênio, MO e relação C: N são apresentados na figura 22.

FIGURA 22: Gráfico da relação entre os teores de C (%), N (%), MO (%) e C: N.



Teores de fósforo e potássio.

Os teores de fósforo e potássio foram analisados em relação à porcentagem de P_2O_5 e K_2O respectivamente. Os valores de fosfato geralmente variam entre 0,12% e 0,15%⁵⁵, estando os valores encontrados muito abaixo dessa faixa, como apresentado na tabela 2.

O teor de potássio no sedimento varia de acordo com o material de formação, adições efetuadas e perdas sofridas⁵⁵. As análises demonstraram, uma variação de apenas 0,988% maior para a lagoa 1, 2 e rio1 em relação à lagoa 3. Para a lagoa 1, 2 e rio 1 os valores são considerados iguais pelo desvio médio de 0,0045.

Para o fósforo, os resultados das análises das amostras dos quatro pontos, revelam valores muito baixos e dentro daqueles considerados normais. Tais resultados podem indicar que o fósforo, e também o potássio, podem estar infiltrados no meio, solubilizados no lixiviado, fortemente adsorvidos no sedimento ou formando complexo estáveis.

4.1.2 Determinação de espécies metálicas no sedimento

O fato das espécies metálicas não serem degradáveis, portanto, acumulativas em organismos e ambientes naturais, gera uma preocupação especial com seus teores.

Foram quantificados os metais facilmente trocáveis (fração 1), ligados a carbonatos (fração 2), ligados a óxido de ferro e manganês (fração 3), ligados a MO (fração 4) e a fração total (fração 5), nas amostras dos quatros pontos de coleta. Os resultados encontram-se na tabela 3

Os metais estão ligados a frações:

Trocáveis: adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais. Geralmente a energia de ligação

envolvida é baixa, possibilitando uma troca rápida com a fração presente na solução do solo. A capacidade de troca de cátions (CTC) é um indicativo do potencial do solo em apresentar metais pesados na forma trocável, entretanto, devem ser considerados fatores como seletividade do metal, pH, atividade iônica da solução e concentração de outros cátions. É considerada a fração mais móvel e biodisponível.

Carbonatos: estão fracamente adsorvidos. Quando ocorre diminuição do pH do meio os metais ligados a essa fração tendem a solubilizar.

Óxidos de ferro e manganês: apresentam elevada capacidade adsorptiva de elementos traços e regulam a mobilidade e o transporte de íons em diversos compartimentos do ecossistema (biota, solo, rios, lagos e oceanos) ^{128; 129}.

Os óxidos apresentam grupos funcionais hidroxílicos na superfície, altamente reativos¹³⁰. A interação entre os metais e os grupos funcionais de superfície pode se dar por meio da formação de complexos. Os óxidos de Fe e Mn apresentam sítios de adsorção com diferentes afinidades em reter metais¹²⁸.

Matéria Orgânica: A matéria orgânica presente no sedimento, mesmo quando em pequena quantidade, é capaz de contribuir com uma grande parcela da retenção de cátions. Mesmo em solos arenosos, que apresentam, comumente, teor de matéria orgânica inferior a 1%, esta exerce influência significativa nas reações químicas que ocorrem no sedimento¹³¹.

Associações organo-metálicas podem ocorrer tanto na fase sólida, como na fase líquida do solo e/ou de resíduos, tais como no biossólido. Húmus e outros compostos orgânicos podem quelatar os metais e formar moléculas estáveis. As frações húmicas

com baixo peso molecular são mais efetivas na complexação de íons metálicos, uma vez que esses compostos contêm elevadas concentrações de grupos fenólico (Ph-OH) e carboxílico(-COOH). A estabilidade de complexos orgânicos é fortemente influenciada pela variação no pH. Em geral, em baixos valores de pH, a maioria dos metais encontra-se na forma iônica, porém com o aumento no pH há a tendência de se formarem complexos.

Tabela 3: Valores de metais encontrados nas frações das amostras em mg/kg.

Pontos de Amostragem	Fração	Cr	Ag	Cu	Mn	Ni	Fe	Pb	Zn
Lagoa 1	1	0,4075	9,8925	1,1825	0,195	0,0675	0,1875	nd	1,335
	2	2,7675	11,27	1,105	23,72	0,5375	174,7	nd	17,253
	3	6,96	1,65	1,395	16,64	3,035	1653,2	nd	12,743
	4	5,4525	3,3075	6,455	1,1575	nd	282,19	3,7425	4,88
	5	47,3	13,725	20,85	192,87	37,405	nd	13,765	50,235
Lagoa 2	1	0,92	10,685	0,725	0,185	nd	0,415	nd	6,015
	2	2,1325	11,108	1,0125	19,01	nd	16,368	nd	33,193
	3	5	1,8275	1,6125	10,835	0,9325	1467,4	nd	5,8775
	4	4,79	8,8475	5,93	0,5775	nd	99,015	2,3675	5,2075
	5	28,945	14,41	16,71	170,77	32,645	nd	6,415	28,015
Lagoa 3	1	0,6375	8,57	1,0375	0,3625	nd	0,94	nd	4,675
	2	1,795	8,7275	1,055	27,76	nd	45,138	0,25	43,565
	3	5,2225	4,14	1,5075	13,39	1,71	1264,8	0,7125	21,645
	4	4,56	9,6325	5,92	1,01	nd	89,058	4,8325	7,645
	5	177,58	13,975	43,495	293,01	154,62	nd	15,795	45,19
Rio 1	1	0,9	8,67	0,845	0,215	nd	0,0675	nd	28,95
	2	2,1925	10,943	1	17,19	0,3125	39,475	nd	13,475
	3	5,9775	2,495	1,3075	13,54	2,345	1777,2	1,5275	10,89
	4	6,3175	4,065	4,4525	1,3875	nd	286,67	3,96	11,775
	5	45,395	21,415	16,715	177,73	34,68	nd	15,93	42,685

nd= não detectado

Ferro e manganês

O ferro e o manganês, são os metais que normalmente aparecem em maior quantidade nos solos, tendo concentrações, em geral, muitas vezes maiores que a dos demais elementos, especialmente do ferro⁵¹, então, valores aparentemente elevados, não

podem ser relacionados com uma contaminação, e isto está claro, pela inexistência de valores de referência, prevenção ou intervenção (biodisponível e pseudo-total) ⁶⁰.

Para o ferro, os valores obtidos na fração 5, não pode ser detectado pelo aparelho de absorção atômica, devido a sua alta concentração.

Na fração 1 a concentração de ferro foi de 0,07 mg/kg para o rio 1 e 0,94 mg/kg para a lagoa 3. Para as amostras do sedimento da lagoa 1 (0,19 mg/kg) e lagoa 2 (0,41 mg/kg), a concentração desse elemento é considerada igual a do rio 1, devido ao desvio médio de 0,27.

Na fração 2 a concentração de ferro foi de 16,37 mg/kg para a lagoa 2 e 174,7 mg/kg para a lagoa 1. Para as amostras do sedimento da lagoa 3 (45,14 mg/kg) e rio 1 (39,47 mg/kg), a concentração desse elemento é considerada igual a lagoa 2, devido ao desvio médio de 52,89.

Na fração 3, a concentração de ferro foi de 1.264,8 mg/kg para a lagoa 3 e 1.777,2 mg/kg para o rio 1. Para as amostras do sedimento da lagoa 1 (1653,2 mg/kg), a concentração desse elemento é considerada igual a do rio 1, devido ao desvio médio de 174,55. Essa foi à segunda fração com maior retenção de ferro.

A terceira fração com o maior teor de ferro é a 4. Os valores encontrados foram de 89,06 mg/kg para a lagoa 3 e 286,67 mg/kg do rio 1, mas, considerando o desvio médio 95,19 os valores da lagoa 1 (282,19 mg/kg) e rio 1; lagoa 2 (99,01 mg/kg) e lagoa 3 são considerados iguais.

Afinidade de adsorção do ferro: óxidos de manganês > matéria orgânica > carbonato > trocável.

Para o manganês, dos valores obtidos para a fração 5, o maior teor foi encontrado na lagoa 3 (293,01 mg/kg). Já para as lagoas 1 (192,87 mg/kg), lagoa 2

(170,77 mg/kg) e rio 1 (177,73 mg/kg), com a utilização do desvio médio de 42,21; os valores encontrados podem ser considerados iguais.

Para a fração 1, os valores foram de 0,18 mg/kg para a lagoa 2 e 0,36 mg/kg para a lagoa 3. Pelo desvio médio de 0,06 o valor encontrado para a lagoa 1 (0,19 mg/kg) e rio 1 (0,21 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 2.

Para a fração 2, os valores foram de 17,19 mg/kg para o rio 1 e 27,76 mg/kg para a lagoa 3. Pelo desvio médio de 3,8; o valor encontrado para a lagoa 2 (19,01 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor do rio 1. Sendo a segunda fração com maior teor de manganês.

A terceira fração com o maior teor de manganês é a 3. Para o rio 1, o valor encontrado de 13,54 mg/kg, que pelo desvio padrão de 1,52 é considerado igual ao da lagoa 3 (13,39 mg/kg). A lagoa 2 apresentou um teor de 10,83 mg/kg e a lagoa 1 um teor de 16,64 mg/kg.

Para a fração 4, os valores foram de 0,58 mg/kg para a lagoa 2 e 1,39 mg/kg para o rio 1. Pelo desvio médio de 0,24 o valor encontrado para a lagoa 1 (1,16 mg/kg) e lagoa 3 (1,01 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor do rio 1.

Ocorre menor distribuição de manganês nas frações trocável e ligada à matéria orgânica em todos os pontos coletados. Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações ligadas a carbonatos, óxidos de ferro e total em todos os pontos, demonstrando a importante participação dos óxidos de ferro na adsorção desse elemento.

Afinidade de adsorção do manganês: carbonatos > óxido de ferro > matéria orgânica > trocável.

Cromo

Dos valores obtidos para a fração 5, o maior teor foi encontrado na lagoa 3 (177,58 mg/kg). Já para as lagoas 1 (47,3 mg/kg), 2 (28,95 mg/kg) e rio 1 (45,39 mg/kg), com a utilização do desvio médio de 51,39 os valores encontrados podem ser considerados iguais.

Para a fração 1, os valores foram de 0,41 mg/kg para a lagoa 1 e 0,92 mg/kg para a lagoa 2. Pelo desvio médio de 0,19 o valor encontrado para o rio 1 (0,9 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 2.

Para a fração 2, os valores foram de 1,79 mg/kg para a lagoa 3 e 2,77 mg/kg para a lagoa 1. Pelo desvio médio de 0,27 o valor encontrado para a lagoa 2 (2,13 mg/kg) e rio 1 (2,19 mg/kg) podem ser considerados iguais.

Os maiores valores de cromo para as lagoas foram obtidos na fração 3, valores entre 5,0 mg/kg da lagoa 2 e 6,96 mg/kg da lagoa 1. Pelo desvio médio de 0,79 os valores da lagoa 2 (5 mg/kg), lagoa 3 (5,22 mg/kg) e rio 1 (5,98 mg/kg) podem ser considerados iguais.

Para a fração 4, os valores foram de 4,56 mg/kg para a lagoa 3 e 6,32 mg/kg para o rio 1. Pelo desvio médio de 0,60 o valor encontrado para a lagoa 2 (4,79 mg/kg) pode ser considerado igual a lagoa 3. O rio 1 reteve mais cromo na fração 4 um teor de 6,32 mg/kg de cromo, onde os metais estão ligados a matéria orgânica sendo para as lagoas a segunda extração que mais reteve.

Ocorre menor distribuição de cromo nas frações trocável e ligado a carbonatos em todos os pontos coletados. Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações ligadas a matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês e total em todos os pontos.

Afinidade de adsorção do cromo: óxido de ferro e manganês > matéria orgânica > carbonatos > trocável.

Prata

Dos valores obtidos para a fração 5, o maior teor foi encontrado no rio 1 (21,41 mg/kg). Já para as lagoas 1 (13,72 mg/kg), 2 (14,41 mg/kg) e 3 (13,97 mg/kg) com a utilização do desvio médio de 2,77 os valores encontrados podem ser considerados iguais.

Para a fração 1, os valores foram de 8,57 mg/kg para a lagoa 3 e 10,68 mg/kg para a lagoa 2. Pelo desvio médio de 0,83 o valor encontrado para a lagoa 1 (9,89 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 2 e pelo mesmo desvio médio o valor encontrado para o rio 1 (8,67 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 3.

Para a prata os maiores valores encontrados foram na fração 2, valores entre 8,73 mg/kg da lagoa 3 e 11,27 mg/kg da lagoa 1. Pelo desvio médio de 0,89 o valor encontrado para a lagoa 1 (11,27 mg/kg), lagoa 2 (11,11 mg/kg) e rio 1 (10,94 mg/kg) podem ser considerados iguais. Para a lagoa 3 onde o maior valor obtido foi na fração 4 valor de 9,63 mg/kg, onde os metais estão ligados a matéria orgânica e a segunda maior retenção foi na fração 2 onde o valor obtido foi 8,73 mg/kg.

Para a fração 3, os valores foram de 1,65 mg/kg para a lagoa 1 e 4,14 mg/kg para a lagoa 3. Pelo desvio médio de 0,81 o valor encontrado para a lagoa 2 (1,83 mg/kg) e rio 1 (2,49 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 1.

Para a fração 4, os valores foram de 3,31 mg/kg para a lagoa 1 e 9,63 mg/kg para a lagoa 3. Pelo desvio médio de 2,77 o valor encontrado para a lagoa 2 (8,85 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 3 e pelo mesmo desvio médio o valor encontrado para o rio 1 (4,06 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 1.

Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações facilmente trocáveis, frações ligadas a carbonatos e matéria orgânica. Como verificado, metais ligados a frações facilmente trocáveis são mais móveis e biodisponíveis, acarretando preocupações ao meio onde será descartado.

Afinidade de adsorção da prata: carbonatos > trocáveis > matéria orgânica > óxido de ferro e manganês.

Níquel

Dos valores obtidos para a fração 5, o maior teor foi encontrado na lagoa 3 (154,62 mg/kg). Já para as lagoas 1 (37,40 mg/kg), 2 (32,64 mg/kg) e rio 1 (34,68 mg/kg) com a utilização do desvio médio de 44,88 os valores encontrados podem ser considerados iguais. Os valores da fração 1, 2 e 4 não foram detectados pelo aparelho de absorção atômica, devido a sua baixa concentração.

Para a fração 3, os valores encontrados foram de 0,93 mg/kg para a lagoa 2 e 3,03 mg/kg da lagoa 1. Para a lagoa 3 (1,71 mg/kg) e rio 1 (2,34 mg/kg) pelo desvio médio de 0,68 os valores encontrados podem ser considerados iguais.

Afinidade de adsorção do níquel: óxidos de ferro e manganês > carbonatos.

Chumbo

Dos valores obtidos para a fração 5, o maior teor foi encontrado no rio 1 (15,93 mg/kg). Já para as lagoas 1 (13,76 mg/kg), 2 (6,41 mg/kg) e 3 (15,79 mg/kg) com a utilização do desvio médio de 3,28 os valores encontrados podem ser considerado iguais. Os valores das frações 1, 2 e 3 não foram detectados pelo aparelho de absorção atômica, devido a sua baixa concentração.

Na fração 4, encontrou-se valores de 2,37 mg/kg para a lagoa 2 e 4,83 mg/kg para a lagoa 3. Os valores da lagoa 1 (3,74 mg/kg) e rio 1 (3,96 mg/kg), pelo desvio médio de 0,68 podem ser considerados iguais.

Essa distribuição confirma o comportamento típico deste elemento em solos, ou seja, apresenta alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade¹³⁴. O chumbo é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxido ou fosfato em condições de alto pH¹³⁵.

Neste estudo, isso pôde ser evidenciado pelos pequenos teores do elemento nas frações solúvel e trocável em todos os tratamentos, indicando pequena contribuição da adsorção não específica (eletrostática) para este elemento. Provavelmente devido a ligações de alta energia com a fração orgânica do sedimento.

Afinidade de adsorção de chumbo: matéria orgânica > óxido de ferro e manganês.

Zinco

Dos valores obtidos para a fração 5, o maior teor foi encontrado na lagoa 1 (50,23 mg/kg) seguida da lagoa 3 (45,19 mg/kg) e rio 1 (42,68 mg/kg) mas, com a utilização do desvio médio de 6,76 estes valores podem ser considerado iguais. Na lagoa 2, encontrou-se 28,02 mg/kg.

Para a fração 1, os valores foram de 1,33 mg/kg para a lagoa 1 e 28,95 mg/kg para o rio 1. Pelo desvio médio de 9,35 o valor encontrado para a lagoa 2 (6,01 mg/kg) e lagoa 3 (4,67 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 1.

Para esse elemento, não considerando a fração 5 e excetuando o rio 1, os maiores valores encontrados foram na fração 2, sendo 17,25 mg/kg (lagoa 1); 33,19

mg/kg (lagoa 2) e 43,56 mg/kg (lagoa 3). O rio 1 reteve mais zinco na fração 1 (28,95 mg/kg) e a seguir na fração 2 (13,47 mg/kg).

Para a fração 3, os valores foram de 5,87 mg/kg para a lagoa 2 e 21,64 mg/kg para a lagoa 3. Pelo desvio médio de 4,43 o valor encontrado para a lagoa 1 (12,74 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor do rio 1 (10,89 mg/kg).

Para a fração 4, os valores foram de 4,88 mg/kg para a lagoa 1 e 11,77 mg/kg para o rio 1. Pelo desvio médio de 2,33 o valor encontrado para a lagoa 2 (5,21 mg/kg) pode ser considerado igual ao valor da lagoa 1.

Quantidades consideráveis de zinco foram extraídas pelas frações facilmente trocáveis, frações ligadas a carbonatos, ligadas a óxido de ferro e manganês. Como verificado, metais ligados a frações facilmente trocáveis são mais móveis e biodisponíveis, acarretando preocupações ao meio onde será descartado e a ligados a carbonatos se ocorrer uma acidificação do meio ocorrerá na solubilização do metal que está ligado a essa fração.

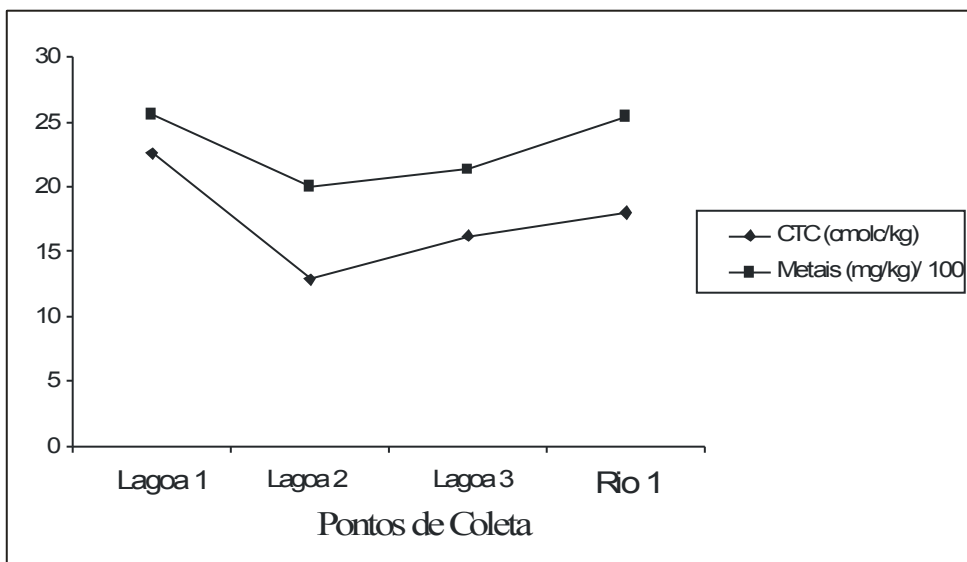
Afinidade de adsorção do zinco: carbonatos > óxidos de ferro e manganês > matéria orgânica > trocáveis.

A dinâmica das reações no sistema sedimento é muito complexa, ocorrendo provavelmente coexistência de formas e espécies de metais, bem como alterações constantes nestas, como, por exemplo, metais presentes inicialmente na forma trocável que com o tempo passam a ser adsorvidos especificamente. Neste sentido, os resultados obtidos a partir de extrações sequenciais devem ser considerados mais sob o ponto de vista qualitativo do que quantitativo ⁴¹.

A mobilidade dos metais é geralmente maior em solos arenosos e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e, portanto, baixos teores de matéria orgânica e de argila. Já os solos com alta CTC, e então, teores elevados de matéria orgânica e

argila irão reter uma maior quantidade de metais. A relação CTC e metais são mostrados na figura 23.

Figura 23: Gráfico da relação entre a CTC e a soma dos metais.



Soma dos metais das frações 1, 2, 3 e 4 de cada ponto de coleta, o valor da soma foi dividido por 100 para melhor visualização.

Pela figura 23, podemos observar que as amostras do sedimento da lagoa 1 e rio 1, são aquelas que apresentam maior quantidade de metais, mas entre as duas, a lagoa 1, apresenta maior CTC, menor teor de argila, os teores de MO têm valores próximos, mas as amostras de MO lagoa 1 está menos humificada, podendo ser degradada com maior facilidade, com conseqüente liberação dos metais. Outras amostras que apresentam teores de metais próximos, são aquelas das lagoas 2 e 3, mas a amostra da lagoa 3, apresenta maior CTC, teor de argila e MO menos humificada, mas a possibilidade de liberação de metais, parece ser maior para a lagoa 2, já que a maior contribuição para a CTC para a lagoa 3, parece ser a argila que não sofre degradação.

5. CONCLUSÕES:

Os valores de CTC estão diretamente relacionados com o teor de argila e MO estando esta última promovendo uma maior influência no resultado final. Os pontos analisados apresentam alta capacidade de troca e retenção de cátions com o meio, conseqüentemente retendo uma maior quantidade de metais. A relação C: N mostra um meio propício à degradação dos resíduos, o que leva a uma possível decomposição do material orgânico presente no sedimento com o decorrer do tempo, este fato influencia na CTC dos pontos devido a possível decomposição da MO presente no decorrer do tempo, mas também foi verificado que a MO está bem humificada o que torna a fração orgânica mais estável e resistente à degradação. As análises revelaram que quanto menor a CTC, menor o pH encontrado. A diminuição nos valores de pH propicia uma maior tendência à liberação de metal no meio. Nas análises realizadas foi verificado um pH básico, que favorece a imobilidade dos metais. Os metais que obtiveram valores mais significativos na fração trocável foram a prata e zinco. Ligados a carbonato, prata, manganês e zinco, ligados a óxidos de ferro e manganês, cromo, níquel e ferro. Ligados a MO, prata (para a lagoa 3), cobre e chumbo. Os metais mais problemáticos, com baixa retenção pelas lagoas de decantação são ferro, prata, níquel e cromo. Então, as lagoas de tratamento, não estão sendo eficientes, para retenção total de metais presentes no lixiviado do aterro, se este for lançado em corpos de águas pode interferir nas condições ambientais. As amostras analisadas demonstraram, na maioria das análises, uma variação discreta dos teores obtidos entre os pontos, porém a interpretação dos dados pode ser realizada devido à combinação entre as análises efetuadas, uma vez que as mesmas possuem vinculação nos resultados.

6. REFERÊNCIAS

1. ROCHA, E.M.R.; Desempenho de um Sistema de Lagoas de Estabilização na Redução da Carga Orgânica do Percolado Gerado no Aterro da Muribeca (PE). 2005, Dissertação (Mestrado – Engenharia Civil)- Centro de Tecnologia e Geociência- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

2. ZVEIBIL, V.Z. (Coord.); INSTITUTO BRASILEIRO DE ADMINISTRAÇÃO MUNICIPAL. Manual de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: IBAM, 2001. 200p.

3. TITULAR da Ponta Grossa Ambiental alerta para possível "desastre ambiental". Diário da Manhã, Ponta Grossa, 2006. Disponível em: < <http://www.diariodamanha.com.br/edicoesanteriores/050123/geral2.htm>>. Acesso em: 18 mai. 2007.

4. LAUDO do IAP diz que empresa está operando irregularmente o Aterro do Botuquara; empresa se defende e diz que forma de operar está correta. Diário da Manhã, Ponta Grossa, 2005. Disponível em < <http://www.diariodamanha.com.br> >. Acesso em: 15 mai. 2007.

5. NASCIMENTO, D.; Estudo Químico Do Solo E Lixiviado Do Aterro Controlado Do Botuquara. Ponta Grossa, 2008. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

6. ZANTA, V.M.; FERREIRA, C.F.A. Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos urbanos – PROSAB- cap.1 – p. 3-5.

7. BRASIL. **Lei nº 7.735 de 22 de fevereiro de 1989**. Dispõe sobre a extinção de órgão e de entidade autárquica, cria o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e dá outras providências. Disponível em: < <http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/leis/L7735.htm> > . Acesso em: 05 ago. 2008.

8. IBAMA. **O Ibama e sua história**. Disponível em: < <http://www.ibama.gov.br/>>. Acesso em: 17 jul.2008.

9. BRASIL. **Lei nº 8.490 de 19 de novembro de 1992**. Dispõe sobre a organização da Presidência da República e dos Ministérios e dá outras providências. Disponível em: < <http://www.planalto.gov.br/ccivil/LEIS/L8490.htm> >. Acesso em: 10 ago. 2008.

10. IAP. **Histórico do instituto ambiental do Paraná**. Disponível em: < <http://www.iap.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=186>>. Acesso em: 20 jun. 2008.

11. PARANÁ. **Lei Estadual nº 10.066 de 27 de julho de 1992**. Cria a secretaria de estado do meio ambiente - SEMA, a entidade autárquica instituto ambiental do Paraná - IAP e adota outras providências. Diário Oficial nº 3813 de 27 jul. 1992. Disponível em: < <http://celepar7cta.pr.gov.br/SEEG/sumulas.nsf/319b106715f69a4b03256efc00601826/bdcd c610526e95ed83256f9a00696b86?OpenDocument> >. Acesso em: 10 ago. 2008

12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1004 Resíduos sólidos**: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

13. LIXO MUNICIPAL: Manual de Gerenciamento Integrado/Coordenação: Maria Luiza Otero D' Almeida, André Vilhena – 2.ed.São Paulo: IPT/CEMPRE,2000. p.29-30,36

14. BIDONE, F. R. A. & POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de resíduos Sólidos**. São Carlos – São Paulo. EESC/USP, 1999. p. 120.

15. LU, J. C.S., EICHENBERGER, B., STEARNS, R.J. **Leachate from Municipal Landfills**, New Jersey - US, 1985.

16. WILLIAMS, P. T. **Environmental and Health Impact of Solid Waste Management Activities**, in Chapter: Emissions from Solid Waste Management Activities. p. 141-165, Leeds – UK, 2002.

17. MONTEIRO, V.E.D. (2003), Análises Físicas, Químicas e Biológicas no estudo do comportamento do aterro da Muribeca. Tese de doutorado – UFPE. Recife, 2003.

18. MELO, M.C. de. (2003), Uma análise de recalques associada à biodegradação no aterro de resíduos sólidos da Muribeca. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco – Recife.

19. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 005, de 1993**. Estabelece definições, classificação e procedimentos mínimos para o gerenciamento de resíduos sólidos oriundos de serviços de saúde, portos e aeroportos, terminas ferroviários e rodoviários. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/conama> >. Acesso em: 5 jun. 2007.

20. IBGE. Instituto Brasileiro de Pesquisa Estatística. **Pesquisa nacional de saneamento básico**: publicação completa. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf> >. Acesso em: 22 fev. 2008.

21. CASTILHOS JÚNIOR, A.B. de (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. 294p.

22. BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo e Luiz Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

23. BARBOSA, R.M. O chorume dos depósitos de lixo urbanos: composição, evolução, diluição, extensão, processo, poluição e atenuação. **TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia**, Camaçari, v.14, n.1, p.110-125, jan/abr. 1999.

24. CHORUME. Disponível em <http://www.quimica.ufpr.br/tecnorat/chorume.htm> >. Acesso em 6 agosto de 2007

25. SERAFIM, A.C.; GUSSAKOV, K.C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; DRGONI SOBRINHO, G.; TONSO, S. e PELEGRINI, R. – Chorume, Impactos Ambientais e Possibilidades de Tratamentos. São Paulo: CESET- UNICAMP, 2003.

26. FERREIRA, J.A.; Giordano, G.; RITTER, E.; ROSSO, T.C. de A.; CAMPOS, J.C.; LIMA, P.Z.M. (2001), Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa – PB. 16 a 21 de Setembro de 2001.

27. FLECK, E; Sistema Integrado por Filtro Anaeróbio, Filtro Biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de Aterro Sanitário - UFRGS. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, setembro -2003.

28. COSTA, A.J.M.P. 1992. Avaliação do desempenho de uma série longa de lagoas de estabilização, na remoção de matéria orgânica e coliformes fecais, tratando esgotos domésticos no Nordeste do Brasil. Campina Grande. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba.

29. VON SPERLING, Marcos – Lagoas de estabilização – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996. p.17-20.

30. SILVA, M.R.C. – Estudo de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu com ênfase na Determinação de Metais – Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos – S.P., 2002, 99p.

31. LEITE, A.M. Variação espacial e temporal da taxa de sedimentação no Reservatório de Salto Grande (Americana – S.P.) e sua influência sobre as características limnológicas do sistema. Dissertação de Mestrado – Universidade de S.Paulo escola de Engenharia, São Carlos – S.P., 1998.

32. MOZETO, A.A.O. Manejo da Qualidade da água e da Dinâmica do Sedimento e do Particulado da Represa do Guarapiranga e do Rio Grande, RMSP. Universidade Federal de São Carlos, projeto RHAE, processo nº 610419/95-1, S.Carlos – S.P., 1996.

33. ALVES, F.L. Emprego da Amostragem de Suspensão na determinação de Metais em amostras Antárticas e Sedimento de Rio por Espectrometria de absorção Atômica com Chama. Tese de Doutorado – U.E. de Campinas Instituto de Química, Campinas-SP, 2001, 95p.

34. WANG, X. Q.; THIBODEAUX, L. J.; VALSARAJ, K. T.; **Environ. Sci. Technol.** 1991, 25, 1578.

35. THOMA, G. J.; REIBLE, D.D.; VALSARAJ, K. T.; **Environ. Sci. Technol.** 1993, 27, 2412.

36. HOROWITZ A., A Primer on sediment – trace element chemistry, 2. ed., Lewis Publishers, 1991.

37. JONES B.; BOWSER, C.; The mineralogy and related chemistry of lake sediments, in Lerman, A., ed., Lakes: Chemistry.

38. MOZETO, A. A.; Manejo da qualidade da água e da dinâmica do sedimento e do particulado da represa do Guarapiranga e do rio Grande, RMSP, UFSCAR: São Carlos, 1996. (Projeto RHAE, processo nº610419/95-1).

39. NASCIMENTO, S.C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A.A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. **Revista de Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v.11, n.3,p.196-202, jul/set. 2006.

40. NOVAIS, R. F. de.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, E.G.R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.1, 2000.

41. COSTAS, C.N. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre- RS, 2005, 60p.

42. MARTIN, R. B.; SIGEL, H. Metal in ions biological systems. New York, Marcel Dekker, vol.18, 1980.

43. JARDIM, W.F.; FADINI, P.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? The Science of the Total Environment, vol. 275, p 71-82, 2001.

44. COTTA, J.A.O. Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR). 2003, 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

45. HAMADA, J. Estimativa de Geração e Caracterização do Chorume em Aterros Sanitários. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu-Pr, 1997. Anais...

46. SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S.da. Utilização de Modelos Físico-Químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos. **Quím.Nova**, Paraná, v.24, n°3, p.324-330, mai./jun. 2001.

47. LOPES, A.S.; GUILHERME L. R. G. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Boletim técnico nº 2 interpretação de análise do solo: conceito e aplicações**. São Paulo: ANDA, 1992. 64 p.

48. ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. New Delhi, Blackie Academic & Professional, 1993. p. 339.

49. LARINI, L. **Toxicologia**. 3.ed. São Paulo: Manole, 1997.

50. COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. **Quím. Nova**, São Paulo, v.29, n° 1, p. 40-45, jan./fev. 2006.

51. FADIGAS, F.S. et al. Proposição e valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n.3, p. 699-705, 2006. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v10n3/v10n3a24.pdf> >. Acesso em: 5 mar. 2008.

52. MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Cienc. Saúde Coletiva**, v.9,n.1,p.167-181,2004. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/csc/v9n1/19834.pdf> >. Acesso em 17 jun.2007.

53. LOPES, A. S.; Métodos de extração para quantificação de manganês disponível em fertilizantes- Micronutrientes - Filosofias de aplicação e eficiência agrônômica, 1ª ed., ANDA: São Paulo, 1999. **Quím. Nova** vol.30 no.7 São Paulo 2007.

54. VIEIRA, J.L.F.; PASSARELLI, M.M. Determinação de mercúrio total em amostras de corpos aquáticos por espectroscopia de absorção atômica com gerador de vapor a frio. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.30, n.3, p. 159-162, jun. 1996.

55. MELLO, F.A.F.de. et al. **Fertilidade do Solo**. 3. ed. São Paulo: Nobel, 1988. 400p.
56. DECHEN, A.R. (coord.) **XX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas**. Campinas: Fundação Cargil, 1992.
57. OSÓRIO, V.K.L; OLIVEIRA, W. Polifosfatos em Detergente em Pó Comerciais. **Quím.Nova**, São Paulo, v.24, n°5, p. 700-708, set./out.2001.
58. HATTON,D.; PILARSKI, J.;PICKERING,W.F.; Chem. Speciation Bioavailability 1990,2,139.
59. NITROGÊNIO E EFLUENTES. Disponível em:< <http://www.consulat.com.br/nitrogenio> em efluentes > acesso em 10 set 2007.
60. STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: Wiley, 1994, 496p
61. GLATZELA, S. et al. Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. **Geoderma**, v.113, p.397–411, 2003.
62. BAYER, C. et al. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, v. 54, p. 101-109, 2000a.

63. BALESSENT, J., CHENU, C., BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil & Tillage Research**, v. 53, p. 215-230, 2000.

64. KALBITZ, K. et al. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. **Geoderma**, v.113: 273– 291, 2003.

65. ZECH, W. et al., G. Factors controlling humification and mineralizing of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v.79, p.117-161, 1997.

66. LEITE, M.B.; BERNARDES, R.S.; OLIVEIRA, S.A. de. Método Walkey na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por chorume, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.8,n.1, p.111-115, 2004.

67. THENG, B.K.G., TATE, K.R., SOLLINGS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C., OADES, J.M., UEHARA, G. **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Hawaii:NiftAL Project, p.5-32, 1989.

68. ANDRIULO, A.E. et al. Matéria orgânica del suelo en la región pampeana; I. Un método de fraccionamento por tamizado. **Agrochimica**, v. 34, p.475-489, 1990.

69. SCHNITZER, M.; Khan, S. U. Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter. New York: **Elsevier**, p. 319, 1978.

70. DICK, D.P., BURBA, P., HERZOG, H. Influence of extractant and soil type on molecular characteristics of humic substances from two brazilian soils. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v.10, p.140-145, 1999.

71. SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. "A state of the art structural concept for humic substances". **Naturwissen Schaften**, New York, 80:29, 1993.

72. DIEKOW, J. et al. 2004. Soil C and N stocks as affected by cropping systems and nitrogen fertilisation in a southern Brazil Acrisol managed under no-tillage for 17 years. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, 2004. no prelo.

73. GONZÁLEZ-PÉREZ, M. et al.. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and Fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, [S.l.], v.118, p.181-190, 2004.

74. SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre, Gênese, p. 27-40, 1999, 491p.

75. GIACOMINI, S. J. et al. Matéria seca, relação C/N e acúmulo de nitrogênio, fósforo e potássio em misturas de plantas de cobertura de solo. **Revista brasileira de ciência do solo**. Viçosa, 27: 325-334, 2003.

76. NICOLARDOT, B.; RECOUS, S.; MARY, B. Simulation of C and N mineralization during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C/N ratio of the residue, **Plant Soil**, 228:83 – 103, 2001.

77. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRR Press, 1987. 315p.

78. REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo- planta – atmosfera**. 4 ed. Campinas:Fundação Cargill., 1985, 466p.

79. FADIGAS, F.S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v.61, n.2, mai./ago. 2002. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S000687052002000200008>. Acesso em: 20 set. 2008.

80. CASTILHOS JR.,A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI,G.; SILVA,J.D. – Principais Processos de Degradação de Resíduos Sólidos Urbanos – Prosab- Transporte de Contaminante- Apêndice 2. 235 p.

81. OZÓRIO NETO, E. Espectrofotometria de absorção atômica. Belo Horizonte: [s.n.], 1996. 160 p.

82. VOGEL, A.I. Química Analítica Quantitativa. 5ed. London, Longman Scientific & Technical, 1979. p.629

83. DAVIDSON, C. M.; THOMAS, R. P.; MCVEY, S. E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M.; *Anal. Chim. Acta.* **1994**, 291, 277

84. SHANON, R.D.; WHITE, J.R. The selectivity sequential extraction procedure for the determination of iron hydroxides and iron sulfites in lake sediments. *Biogeochemistry*, v.14,p. 193-208, 1991.

85. CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C. Cadmium activities, solution speciation, and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge-treated soil systems. *Soil Science*, v. 162, p. 722-732, 1997.

86. ARUNACHALAM, J.; EMONS, H.; KRASNODEBSKA, B.; MOHL, C. Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *The Science of the Total Environment*, v. 181, p. 147-159, 1996.

87. TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, p.844-851, 1979.

88. CALVET, R.; BOEGEOIS, S.; MSAKY, J. J.; *J. Environ. Anal. Chem.* **1990**, 19, 31.

89. NOWAK, B.; *Analyst* **1995**, 120, 737.

90. SASTRE, I.; VICENTE, M.A.; LOBO, M.C.; Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. *Land Degradation and Development*, v.12, p.27-33, 2001.

91. LUM, K.R.; BETTERIDGE, J.S., McDONALD, R.R. The potential availability of P, AL, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in urban particulate matter. *Science and Technology Letters*, v.3, p.57-62, 1982.

92. BRADLEY,S.B; COX,J.J. Heavy metals the Hamps and Manifold Valleys, North Staffordshire, U.K.: Partitioning of metals in floodplain soils. *The Science of the Total Environment*, v. 65, p.135-153, 1987.

93. FORSTNER ,U. Metal-speciation General concepts and application. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*,v.51, p.5-23, 1993.

94. MARTINÉZ,C.E.; McBRIDE, M.B. Solubility of Cd, Cu, Pb and Zn in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science Technology*, v.32, p.743-748,1998.

95. CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Journal*, v.36, p.764-768, 1972.

96. GILKES,R.J.; McKENZIE,R.M. Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In GRAHAM, R.D.; HANNAM, R.J.; UREN, N.C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Dordrecht: Kluwer Academic, 1998, p.23-35.

97. KRASNODEBSKA-OSTREGA,B.; EMONS,H.;GOLIMOWSKI, J. Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in Forest soil, and comparison of two sequential extraction methods. *Frenesius Journal Analytical Chemistry*, v.371, p.385-390, 2001.

98. BECKETT, P.H.T.; *Adv. Soil Sci.* 1989, vol.9, p. 143.

99. MILORI, D.M.B.P. et al. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p.57-63, 2006.

100. MILORI, D. M. B. P. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

101. RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. **Soil Science Society of America Journal**, v.36, p.301-305, 1972.

102. DEMARIO, E.F. et al. **Estudo relativo ao destino do lixo hospitalar da cidade de Ponta Grossa**.1992. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Agronomia)-Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 1992.

103. MROSK JÚNIOR, E.C. et al. **Diagnóstico e projeto de recuperação da área de lixo de Ponta Grossa, Paraná**. 1992. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 1992.

104. CASTILHO. L.C. Prefeitos da história de Ponta Grossa. **Plantão Online da Cidade**. Disponível em: < <http://www.plantãodacidade.com.br/prefeitos/prefeitos.htm>>. Acesso em: 12/08/2008.

105. EMPRESA que gerencia lixão de Ponta Grossa é multada. **Band pé no rio**, Ponta Grossa, 29 mar. 2005. Disponível em: < <http://www.bandpenorio.com.br/pages/noticias> >. Acesso em:12/08/2008.

106. COSTA, A.C.S. da. et al. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações seqüenciais. **Quím. Nova**, São Paulo, v.25, n.4, p. 548-552, jul/ago. 2002.

107. LUCHESE, E. B.; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E.. **Fundamentos da química do solo**. Teórica e Prática. Rio de Janeiro: Frutas Bastos, 2001. 182p.

108. DIAS, J. C.; LIMA, W.N. de. **Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais**. Revista Científica da UFPA, v.4, abr. 2004. Disponível em< <http://www.ufpa.br/revistaic> >Acesso em: 20. jul.2007.

109. SPERLING, M.V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2.ed. Belo Horizonte:SEGRAC, 1996. 243p.

110. JORDÃO, C.P. et al. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho – amarelo húmico. **Quím.Nova**, Rio de Janeiro, v.23, n.1, p.6-11, jan/fev. 2000.

111. VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1969.p. 11. jul. 24p. (Boletim Técnico,nº7).

112. PAVAN. M.A.; et al. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina, IAPAR, 1992.

113. APHA – AWWA – WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: American public Health Association, 1998.

114. CORRÊA, L.A. de. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Melich-1 e resina em latossolo vermelho amarelo, álico cultivado com três gramíneas forrageiras. **Sci.agri.**, Piracicaba, v.50, n.2, p. 287-294, jun./set., 1993.

115. VASCONCELOS. C. A. et al. Produtividade em alta. Revista Cultivar Grandes Culturas, n.18, julho, 2000. **Embrapa** milho e sorgo. Disponível em:< <http://www.grupocultivar.com.br/arquivos/cultivar18-produtividademilho.pdf> >. Acesso em: 22/11/2007

116. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Manual de métodos de análise de solo**, 2 ed. Rio de Janeiro,1997.212p.

117. RUIZ, H.A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila).**R.Bras.Ci.Solo**, Viçosa, v. 29, p. 297-300, 2005.

118. TANNER, C.B.; JACKSON, M. L. **Monographs of Sedimentaion Times for Soil Particles Under Gravity ou Centrifugal Acceleration**. Soil Science Society Proceedings, 1947.

119. RIBEIRO FILHO, M.R. et al. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **R.Bras.Ci.Solo**, v. 25, p. 495-507, 2001.

120. PIGOSSO, A.T.J.et al. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v.26, n.4, p.443-451,2004.Disponível em: <http://www.ppg.uem.br/Docs/ctf/Agronomia/2004_4/10_006_04_Pigozzo%20et%20al_Disponibilidade%20de%20metais%20de%20transicao.pdf >. Acesso em: 12 ago. 2008.

121. FAVORETTO, C. M. **Caracterização da matéria orgânica humificada de um latossolo vermelho distrófico através da espectroscopia de fluorescência induzida por laser**. 2007,96 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa PR, 2007.

122. SEGNINI, A. **Estrutura e estabilidade da matéria orgânica em áreas com potencial de seqüestro de carbono no solo**. 2007, 127 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2007.

123. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf . Acesso em: 2 out. 2007.

124. BIRD, D. J.; DUQUESNE, S.; NEWTON, L. C.; GIUSTI, L.; MARIOTTI S. B.; STARK H. J. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and

Bristol Channel U.K. and their spatial distribution in sediments. *Environmental Pollution*, vol. 143, p 187-196, 2006.

125. MOZETO, A. A O. Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação. Relatório Científico à FAPESP proc. Nº 00/05296-5, São Carlos-SP, 2001.

126. MEDEIROS, J.C.; CARVALHO, M.C.S.; FERRERA, G. B. **Embrapa algodão**. Solos. Cultivo de algodão irrigado. set. 2006. Disponível em:< http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoIrigado_2ed/solos.html>. Acesso em: 10 Nov. 2008.

127. SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, n. 2, p. 115-130, 1997.

128. BENJAMIN, M.M; LECKIE, J.O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.79, n.1, p.209-221, 1981.

129. CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides. Weinheim: VHC Publ., 1996. 573p.

130. SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

131. COSTA, P. 2002. Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chorume no Aterro Sanitário de Sauípe/Ba. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade

Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 190 p.

132. SCHNITZER, M. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. Soil Science Society America Proceedings, New York, v. 33, p. 75-81, 1969.

133. EGREJA FILHO, F.B. 2000. Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes - modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese de Doutorado - Departamento de Solos. 287p.

134. ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic, 1995. 364 p.

135. McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

136. BOAVENTURA, G. R. et al. **Geoquímica de solos e argila no aterro sanitário (lixão) do distrito federal, Brasília.** 1995. Disponível em: <ftp://ftp.unb.br/pub/download/ig/ProdCient/Resumos/BoaventuraEtAl_1995.PDF> . Acesso em: 24 nov. 2008.

Anexo I



ANEXO I

