

José Julio Barrios Restrepo

**DETERMINAÇÃO DA TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE
ELEMENTOS-TRAÇO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
PARA LIXIVIADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. William Gerson Matias.

Co-orientador: prof. Dr Armando Borges Castilhos Junior.

**Florianópolis
2013**

Dedico este trabalho à Deus, a minha esposa Fabiana Gomes Cardoso Barrios Restrepo, por seu amor compreensão e ajuda na revisão final deste trabalho, e nossa filha Sophia Helena, por ser motivo extra da minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

A meu Orientador, o professor PhD William Gerson Matias, por acreditar nas minhas capacidades, pela amizade, por seu grande aporte científico e orientações para a realização deste trabalho e, especialmente, por sua paciência. E a meu Co-orientador, o professor Phd Armando Borges Castilhos Junior, por seu apoio nos momentos solicitados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA, pela oportunidade e serviços prestados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – CAPES, pela bolsa de doutorado.

A meus pais e irmãos: Antonio Barrios Herrera, Carmen Restrepo de Barrios, Marco, Orlando, Ronald, Regina, Marina e Marta.

A meus amigos: Renato Strelau, Denyo Silva, Iracema Maia, Mariele Jungles. A meus amigos do LIMA, ao mestre Vitor Weiss, pela colaboração nas análises químicas, e a Dona Eliane, pelos momentos de descontração.

Ao pós-doutor Rodrigo de Miranda e ao doutor Renzo Figueroa pela colaboração no desenvolvimento do modelo matemático e análises estatísticas.

Agradeço especialmente à equipe de pesquisadores do Laboratório de Toxicologia Ambiental LABTOX, desde os bolsitas de iniciação científica Bianca Oscar, Rodrigo Puerari, à mestranda Cristina Lalau, às doutorandas Ana Letícia Rossetto, Cristina H. da Costa, Cristiane Fuzinato, às PhD Denice Vicentini, Letícia Flohr e Silvia Melegari pelos momentos de descontrações e pelas colaborações técnicas subministradas.

"Se outros chegaram eu
chegarei, o tempo é uma
variável."

(José J. Barrios Restrepo).

RESUMO

Devido à natureza diversa dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e às diferenças das fases de decomposição, o lixiviado formado resulta em uma mistura química complexa com potencial tóxico. Esses compostos químicos podem causar problemas ambientais como contaminação de águas superficiais ou subterrâneas, interferindo no equilíbrio de ecossistemas aquáticos. Este trabalho tem como principal objetivo determinar a taxa de transferência dos elementos-traço (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd) contidos nos RSU para o lixiviado, além de avaliar a toxicidade aguda para *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*, e identificar as principais variáveis físico-químicas que influenciam na toxicidade dos lixiviados de aterros sanitários, produzidos em reatores com simulações pilotos.

Para a realização deste estudo, foram construídos três reatores que simulam a produção de lixiviados de aterro sanitário. Os reatores pilotos possuíam diferentes composições de massas de preenchimentos, codificados como: 1- preenchido exclusivamente com material orgânico, 2 - preenchido com RSU sintético (RSU-S), uma mistura de material orgânico e inorgânico e 3 - preenchido RSU provenientes da coleta municipal. Foram coletadas amostras de lixiviados a cada 7 dias durante um período de 17 meses.

Os resultados das análises das variáveis físico-químicas indicam que as amostras dos lixiviados são misturas complexas, compostas por substâncias orgânicas e inorgânicas, contendo consideradas concentrações de micro e macro nutrientes. As concentrações destes compostos encontradas no lixiviado evidenciam o transporte dessas substâncias da matriz sólida para o meio aquoso. Os testes de toxicidade aguda, realizados com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*, mostraram que os lixiviados produzidos no interior dos reatores são tóxicos, apresentando para *Daphnia magna* $CE_{50} < 1\%$ e para *Vibrio fischeri* $CE_{50} < 12\%$ em média indica que os microcrustáceos são mais sensíveis a estes compostos, sendo mais apropriados para o estudo. A variável pH foi a que demonstrou maior correlação com a CE_{50} , sugerindo que o pH é a principal variável química indicadora de toxicidade, para as condições do experimento.

Utilizou-se da modelagem matemática (modelos de regressão não linear com ajuda do programa estatístico Minitab 16, a função exponencial foi à que melhor se ajustou) baseados em modelos compartimentais para determinar e descrever a taxa de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado.

A análise dos elementos traços no lixiviado dos três reatores pilotos mostrou que o Ni foi o elemento que apresentou a maior taxa de transferência, o que é preocupante devido à alta toxicidade deste elemento. Enquanto o Cd foi o que apresentou a menor taxa de transferência, porém constante. E as menores taxas de transferência foram apresentadas por o Cr, Cu e o Pb.

Palavra Chave: *Daphnia magna*; *Vibrio fischeri*; Toxicidade; RSU, Lixiviado bruto. Transferência, elementos-traço, modelo matemático.

ABSTRACT

Due to the varied nature of Municipal Solid Waste (MSW) and differences of phases of decomposition, the formed leachate results in a complex chemical mix with toxic potential. These chemical compounds can cause environmental problems such as contamination of surface or groundwater, affecting the balance of aquatic ecosystems. This work has the main objective to determine the transfer rate of trace elements (Cr, Cu, Pb, Ni and Cd) contained in MSW for the leachate in addition to evaluate acute toxicity for *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*, and identify the principle physicochemical variables that influence the toxicity of landfill leachate, produced in reactors with pilot simulations.

For this study three reactors were built to simulate the production of landfill leachate. The pilot reactors had different composition mass fills, encoded as: 1 - exclusively filled with organic material, 2 - filled with synthetic MSW (MSW-S) a mixture of organic and inorganic material and 3 - filled with MSW from municipal collection. Leachate samples were collected every 7 days over a period of 17 months.

The results of the analyses of the physicochemical variables indicate that the leachate samples are complex mixtures, consisting of organic and inorganic substances containing considered concentrations of macro and micro nutrients. The concentrations of these compounds found in the leachate showed the transport of these substances of the solid matrix to the aqueous media. The acute toxicity tests conducted with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*, showed that the leachate produced inside the reactors are toxic to *Daphnia magna* $CE_{50} < 1\%$ e for *Vibrio fischeri* $CE_{50} < 12\%$ indicating that in average the microcrustaceans are more sensitive to these compounds, being more suitable for the study. The variable pH demonstrated the highest correlation with CE_{50} , suggesting that pH is the principle variable chemical indicator of toxicity, for the conditions of the experiment.

Utilizing mathematical modeling (regression models not linear with the help of the statistical program Minitab 16, the exponential function was the best fit) based on compartmental models to determine and describe the transfer rate of the elements traced for RSU to the leachate. The analysis of trace elements in the leachate of the three pilot reactors shows that the Ni was the element that presented the highest transfer rate, which is worrying because of the high toxicity of this element. While the Cd presented the lowest transfer rate, but constant, and the lowest transfer rates were presented by Cr, Cu and Pb.

Keyword: *Daphnia magna*; *Vibrio fischeri*; Toxicity; MSW; Raw leachate; Transfer; Trace elements, Mathematical model.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Quantidade total gerada e coletada de RSU no Brasil.....	32
Figura 2- Fenômenos físicos e químicos de dissolução dos minerais... 46	46
Figura 3 - Fases de formação do biogás de aterro.....	51
Figura 4 - Degradação de proteínas e carboidratos	53
Figura 5 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.....	56
Figura 6. Representação esquemática das reações dos elementos-traço no solo.....	64
Figura 7. Processos dinâmicos interativos que governam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de elementos nos solos.....	65
Figura 8 - Relação entre p_e e E_H quando no equilíbrio de sistemas "redox" em água (incluindo solo) (25°C).....	68
Figura 9 - Mecanismos de formação de substâncias húmicas.....	80
Figura 10 - Locais potenciais de interação das substâncias húmicas para complexidade com elementos-traço.....	81
Figura 11 - Diferentes formas de ligações entre substâncias húmicas e elementos-traço.	82
Figura 12 - Especificação na água com respeito à gravimétrica.	86
Figura 13. Representação esquemática do ciclo de elementos-traço em lagos.....	88
Figura 14 - Movimentos dos poluentes na Hidrosfera	95
Figura 15 - Decaimento exponencial de um composto.....	107
Figura 16 - Sistema de transferência de compostos entre dois compartimentos.....	108
Figura 17 - Esquema dos três pilotos que simulam um aterro de RSU.	110
Figura 18- Fluxograma metodológico das coletas das amostras dos RSU e lixiviado para as análises físico-químicas e toxicológicas	115
Figura 19 - Esquema do teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	122
Figura 20- Fluxograma da passagem dos elementos-traço do sistema RSU - Lixiviado.....	125

Figura 21 - Logaritmo da concentração do Cr no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.....	141
Figura 22 - Relação da concentração do Cr e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.....	143
Figura 23 - Relação da concentração do Cr e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.....	143
Figura 24 - Relação da concentração do Cr e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.....	144
Figura 25 - Logaritmo da concentração do Cu no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.....	145
Figura 26 - Relação da concentração do Cu e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.....	146
Figura 27 - Relação da concentração do Cu e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.....	147
Figura 28 - Relação da concentração do Cu e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.....	147
Figura 29 - Logaritmo da concentração do Pb no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.....	148
Figura 30 - Relação da concentração do Pb e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.....	149
Figura 31 - Relação da concentração do Pb e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.....	150
Figura 32 - Relação da concentração do Pb e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.....	150
Figura 33 - Logaritmo da concentração do Ni no RSU (mg/kg) e no lixiviado(mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.	151
Figura 34 - Relação da concentração do Ni e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.....	152
Figura 35 - Relação da concentração do Ni e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.....	153

Figura 36 - Relação da concentração do Ni e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.	153
Figura 37 - Logaritmo da concentração do Cd no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.....	154
Figura 38 - Relação da concentração do Cd e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.	156
Figura 39 - Relação da concentração do Cd e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.	156
Figura 40 - Relação da concentração do Cd e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.	157
Figura 41 – Modelo que rege a transferência do Cr dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto..	159
Figura 42 - Modelo que rege a transferência do Cu dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto..	161
Figura 43 - Modelo que rege a transferência do Pb dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto..	163
Figura 44 - Modelo que rege a transferência do Ni dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto..	165
Figura 45- Modelo que rege a transferência do Cd dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto..	166

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Quantidade total gerada e coletada de RSU por região e Brasil (2008 - 2009).....	33
Tabela 2- Quantidade total gerada e coletada de RSU por região e Brasil (2010 – 2011).....	34
Tabela 3- Composição Gravimétrica (% em peso) dos RSU encontrados em grupos de países classificados por faixas de renda da população, comparados com Florianópolis.	36
Tabela 4- Exemplo básico de cada categoria dos RSU.....	39
Tabela 5. RSU potencialmente perigosos	41
Tabela 6- Destino recomendado por a SIGRS para a deposição final dos RUS.....	43
Tabela 7 - Produtos intermediários da degradação dos RSU	49
Tabela 8 - Produtos finais da degradação dos RSU	49
Tabela 9 - Diferentes grupos de bactérias que participam no processo de digestão anaeróbia.....	57
Tabela 10 - Concentração de metais no lixiviado coletado nos módulos I e II do aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e respectivos valores máximos permitidos.	61
Tabela 11 - Concentração (mg/L) dos elementos-traço encontrados no lixiviado do trecho I e II do aterro sanitário de Ano Liosia (região de Attica na Grécia).	62
Tabela 12 - Resultados das concentrações dos elementos-traço no aterro sanitário de Biguaçu.....	63
Tabela 13 - Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço	66
Tabela 14 - Estados de oxidação representativos e especiação de elementos-traço na solução do solo	69
Tabela 15 - Forma redox ativas de elementos-traço na solução do solo.	70
Tabela 16 - Possíveis controladores da solubilidade de elementos-traço na solução do solo.....	71
Tabela 17 - Mobilidade relativa de alguns elementos-traço em solos .	72

Tabela 18 - Diretivas de Kelley para a classificação de solos contaminados.....	78
Tabela 19 - Vida média e tempo de residência de alguns elementos-traço no solo.	79
Tabela 20 - Limites de tolerância de elementos-traço em compostos orgânicos de resíduos sólidos urbanos, segundo alguns países.	84
Tabela 21 - Teores de elementos-traço, em composto orgânico de lodo de esgoto.....	85
Tabela 22 - Materiais particulados presentes em lagos e seu papel para regular a presença de elementos-traço em águas.	89
Tabela 23 - Mecanismo e a importância relativa da especiação de elementos-traço em sedimento.	91
Tabela 24 - Algumas propriedades de fases de sedimentos que acumulam elementos-traço.....	92
Tabela 25 - Composição gravimétrica dos resíduos introduzidos nos reatores pilotos.	113
Tabela 26 - Variáveis físico-químicas analisadas e os métodos utilizados.	117
Tabela 27 - Concentração dos elementos-traço presentes nos RSU contidos nos três reatores pilotos.....	128
Tabela 28 - Resultados das análises das variáveis físico-químicas das amostras dos reatores pilotos (RP1, RP2 e RP3) para as cinco campanhas das coletas das amostras (a, b, c, d, e) durante o período de operação dos reatores.....	129
Tabela 29 - Resultados dos testes de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> e <i>Vibrio fischeri</i> para as amostras dos reatores piloto RP1, RP2 e RP3.	133
Tabela 30 - Somatória das concentrações dos elementos-traço nas amostras de lixiviado dos RSU do RP1, RP2 e RP3.	135
Tabela 31 - Coeficiente de correlação entre as variáveis analisados nas amostras dos lixiviados dos reatores pilotos com a $CE_{50, 48h}$	137
Tabela 32 - Correlação entre as variáveis analisados nas amostras dos lixiviados dos reatores pilotos com o pH.	139
Tabela 33 - Concentrações dos elementos-traço no lixiviado (mg/L).	155
Tabela 34 - Concentração dos elementos-traço no lixiviado (% m/v).	155

Tabela 35 – Resumo das Taxas de Transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado no RP1, RP2 e RP3 durante o período da pesquisa.....	168
Tabela 36 - Projeção de transferência dos elementos-traços em uma célula de aterro sanitário (1ton) em um período de 1 ano.....	170

ABREVIATURAS

AA - Absorção Atômica
AAS - Espectrômetro de Absorção Atômica
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ATSDR - Agency for toxic substances and disease registry
CE_{50 48h} - Concentração Efetiva; corresponde à concentração da amostra que causa efeito agudo (imobilidade/morte) em 50% dos organismos testados expostos 48 horas na solução-teste
CEE - Council of the European Communities
Cl⁻ - Cloreto
CEMPRE - compromisso Empresarial Para a Reciclagem
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COMCAP - Companhia de Melhoramentos da Capital
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT - Carbono Orgânico Total
dag - Decagrama
DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio (em cinco dias)
DQO - Demanda Química de Oxigênio
Eh - Potencial Redox
EPA - Environmental protection agency
FAAS - Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama
GFAAS - Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite
h - Luz ultravioleta
IBGE - Instituto Brasileiro e Estatística
LT50 - Tempo Letal Médio
M - Elementos-traço
M⁺ - Íon Metálico
MXn(s) - Complexo Metálico Sólido
NBR - Norma Brasileira
NH⁴⁺ - Amônia ionizada
nm - Nanômetro
nM - Nano molar
NO₂⁻ - Nitrito
NO₃⁻ - Nitrato
pKs - Produto da Solubilidade
pM - Pico molar

PO⁴⁺ - Fosfato
ppb - Parte por Bilhão
ppm - Parte por Milhão
pe - Medida de intensidade
RO - Resíduo Orgânico
RP - Reator Piloto
RSU - Resíduos Sólidos Urbanos
RSU-C - Resíduo Sólido Urbano de coleta
RSU-S - Resíduo Sólido Urbano Sintético
SO⁴⁺ - Sulfato
ST - Sólidos totais
STF - Sólidos totais fixos
STV - Sólidos totais voláteis
XRD - Difração de Raios X
USEPA - United States Environmental Protection Agency
µm - Micrometro
µg/L - Micrograma por Litro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 HIPÓTESE.....	29
1.2 OBJETIVO GERAL.....	29
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 DEFINIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)	31
2.1.1 <i>Classificação dos RSU</i>	31
2.1.2 <i>Panorama dos resíduos sólidos no Brasil</i>	32
2.1.3 <i>Características físico-químicas e biológicas dos RSU</i>	34
2.1.4 <i>Os RSU como fontes de substâncias químicas potencialmente tóxicas</i>	40
2.1.5 <i>Formas de tratamento e disposição final dos RSU</i>	41
2.1.6 <i>Aterro sanitário</i>	44
2.1.7 <i>Degradação dos RSU</i>	45
2.2 LIXIVIADO.....	58
2.3 ELEMENTOS-TRAÇO	58
2.3.1 <i>Elementos-traço nos RSU</i>	59
2.3.2 <i>Elementos-traço no lixiviado</i>	60
2.3.3 <i>Química dos elementos-traço no solo</i>	63
2.3.4 <i>Elementos-traço associados com matéria orgânica</i>	79
2.3.5 <i>Contaminação da matéria orgânica por elementos-traço</i> ..	83
2.3.6 <i>Química dos elementos-traço na água</i>	85
2.3.7 <i>Química dos elementos-traço no sedimento</i>	90
2.3.8 <i>Problemática dos elementos-traço no meio ambiente</i>	93
2.3.9 <i>Fontes de elementos-traço no meio ambiente</i>	94
2.4 PRINCIPAIS ELEMENTOS-TRAÇO DE INTERESSE DO TRABALHO.....	96
2.4.1 <i>Cromo</i>	96
2.4.2 <i>Níquel</i>	97
2.4.3 <i>Cobre</i>	98
2.4.4 <i>Cádmio</i>	100
2.4.5 <i>Chumbo</i>	100

2.5 TESTES TOXICOLÓGICOS.....	101
2.5.1 <i>Toxicidade aguda</i>	101
2.6 MODELAGENS MATEMÁTICAS	103
2.6.1 <i>Modelos mecanísticos e modelos empíricos</i>	104
2.6.2 <i>Modelos matemáticos e equações diferenciais</i>	105
2.6.3 <i>Modelos matemáticos compartimentais</i>	107
2.6.4 <i>Modelos matemáticos determinísticos e dinâmicos</i>	109
3. MATERIAIS E MÉTODOS	110
3.1 MONTAGEM E OPERAÇÃO DOS REATORES PILOTO SIMULADORES DE LIXIVIADO PRODUZIDO EM ATERRO SANITÁRIO	110
3.1.1 <i>Resíduos utilizados, preenchimento dos pilotos</i>	112
3.1.2 <i>Operação do piloto</i>	114
3.2 COLETAS DAS AMOSTRAS DE RSU	114
3.2.1 <i>Coleta das amostras de lixiviado</i>	114
3.3 ANÁLISES LABORATORIAIS.....	116
3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS PARA TESTES DE TOXICIDADE.....	116
3.3.2. <i>Testes toxicológicos</i>	120
3.3.3 <i>Modelagem da transferência de elementos-traço no sistema RSU – lixiviado</i>	124
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
4.1 MONTAGEM E OPERAÇÃO DOS REATORES.....	127
4.2 CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO NOS DIVERSOS TIPOS DE RESÍDUOS QUE COMPÕE OS RSU	127
4.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADOS DAS COLETAS TRIMESTRAIS.....	128
4.4 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADOS DAS COLETAS SEMANAIS.....	140
4.4.1 <i>Concentração do Cromo nos RSU e nos lixiviados dos três reatores pilotos</i>	141
4.4.2 <i>Concentração do Cobre nos RSU e nos lixiviados dos três reatores pilotos</i>	144

4.4.3	<i>Concentração do Chumbo nos RSU (mg/kg) e nos lixiviados (mg/L) dos três reatores pilotos</i>	148
4.4.4	<i>Concentração do Níquel nos RSU (mg/kg) e nos lixiviados (mg/L) dos três reatores pilotos</i>	151
4.4.5	<i>Concentração do Cádmio nos RSU (mg/kg) e nos lixiviados (mg/L) dos três reatores pilotos</i>	154
4.5	TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO NO SISTEMA RSU – LIXIVIADO	157
4.5.1	<i>Taxa de transferência do Cromo dos RSU para o lixiviado</i>	159
4.5.2	<i>Taxa de transferência do Cobre dos RSU para o lixiviado</i>	160
4.5.3	<i>Taxa de transferência do Chumbo dos RSU para o lixiviado</i>	162
4.5.4	<i>Taxa de transferência do Níquel dos RSU para o lixiviado</i>	164
4.5.5	<i>Taxa de transferência do Cádmio dos RSU para o lixiviado</i>	166
5.	CONCLUSÃO E DISCUSSÕES	172
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	176
7	APÊNDICES	201

1 INTRODUÇÃO

Os problemas da deposição dos resíduos podem ser observadas desde os tempos em que os seres humanos começaram a reunir-se em tribos, aldeias e comunidades e a acumulação de resíduos chegou a ser uma consequência da vida. O fato de jogar comida e outros resíduos sólidos nas cidades medievais e a prática de lançar os resíduos nas ruas sem asfalto, estradas e terrenos vazios levaram à reprodução de ratos, propiciando pragas como a peste bubônica.

A falta de planejamento para a gestão dos resíduos sólidos colocou o mundo diante do risco de epidemias. Um claro exemplo é a peste negra, que matou a metade dos europeus do século XIV, causando muitas epidemias, provocando altos índices de mortalidade. Foi até o século XIX, quando as medidas de controle da saúde pública chegaram a ter uma importância vital para os funcionários públicos, que começaram a perceber que os resíduos de comida tinham que ser recolhidos e depositados de uma forma sanitária para controlar a proliferação da forma nociva (MUÑOS, 1999).

Uma das grandes preocupações ambientais está relacionada aos resíduos sólidos gerados pela sociedade moderna. Devido ao crescimento da população e a conseqüente demanda por bens de consumo, a sociedade humana tem produzido quantidades significativas de resíduos sólidos, que acabam sendo constituídos de uma mistura muito complexa e de natureza diversa, cujos principais constituintes são: material orgânico, putrescível, papel, vidro, plástico, metais entre outros (LEITE et al., 2004).

Quando a água, principalmente proveniente das precipitações pluviométricas, percola através dos resíduos dispostos em aterros sanitários, substâncias presentes nestes são carregadas dando origem ao lixiviado, líquido que contém altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos com potencial tóxico. Em geral, a composição dos lixiviados é muito variável, dependendo de fatores, tais como a composição dos resíduos, tipo de solo, idade do aterro, taxa de precipitação pluviométrica e do gerenciamento dos aterros sanitários (KJELDEN et al., 2002; WARD et al., 2005; ZALTAUSKAITE and CYPATE, 2008; ALKASSASBEH et al., 2009). Segundo Clément (1997), o lixiviado pode ser considerado como efluente complexo que, pode conter compostos orgânicos (ácidos graxos, substâncias húmicas, solventes, alcoóis, fenóis, compostos aromáticos, pesticidas, etc),

elementos-traço (Cd, Zn, Cu, Pb, entre outros) e uma gama de íons (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , S^{2-} , HCO^- , entre outros).

Por apresentar substâncias altamente solúveis, o lixiviado pode percorrer pelo solo e alcançar as coleções hídricas superficiais ou até mesmo infiltrar-se no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e potenciais usos (SISINNO, 1996; BERTAZZOLI, 2002; BILGILI et al., 2007). Os organismos presentes nos meios contaminados por lixiviado podem ser afetados por pequenas concentrações. Os organismos aquáticos, submetidos a doses subletais desenvolvem uma série de problemas fisiológicos e metabólicos (OYARZÚN, 2001; WARD et al., 2002; BORTOLOTTI, 2009).

A amônia ionizada, os elementos-traço (Ag, Hg, Pb, Cd, Mn, Zn, Cu, etc) e compostos orgânicos (taninos, lignina e fenol, etc) podem, individualmente ou em combinação, ser responsáveis pela toxicidade observada dos lixiviados de aterros sanitários (CLEMENT et al., 1993; GIANNIS et al., 2008).

Sabe-se que o crescimento populacional nas grandes cidades, mudanças de hábitos de consumo e a intensidade da industrialização têm ocasionado um incremento na geração de resíduos urbanos, contendo, entre outros compostos, elementos-traço de reconhecida toxicidade. Visando entender esta problemática, o Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) da Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina vem realizando trabalhos na área. Podem ser citados os exemplos, “Ensaio Toxicológico com *Daphnia magna* Como Alternativa Para a Classificação de Resíduos Sólidos Industriais” (FLOHR, 2011); “Determinação do Potencial Tóxico e Genotóxico de Líquido Percolado Gerado em Aterramento Sanitário de RSU” (MACHADO, 2005); e “Avaliação de Elementos-traço em Amostras de Sedimento Marinho ao Longo do Litoral Catarinense” (RESTREPO, 2007).

A realização deste trabalho se faz necessária para conhecer qual é a taxa de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado. O conhecimento dessa taxa será útil para melhor gestão/tratamento dos lixiviados produzidos em um aterro sanitário.

Os resíduos sólidos, principalmente os coloridos, contêm concentrações importantes de alguns metais na composição das tintas utilizadas nas escritas e desenhos (ex: sacolas plásticas). Supõe-se que a principal fonte de alguns elementos-traço nos lixiviados são os resíduos sólidos coloridos. Assim, neste trabalho foi estudada a taxa de transferência em três diferentes composições de RSU para verificar se

esta hipótese é verdadeira. Também foram estudadas as toxicidades dos percolados e feitas correlações com variáveis físico-químicas, com o objetivo de identificar qual entre elas, a que mais influência na toxicidade dos lixiviados.

1.1 HIPÓTESE

A taxa de transferência de elementos-traço da matriz sólida (RSU) para a fase aquosa (lixiviado) é baixa, sendo que a maior concentração permanece confinada no aterro e não biodisponível.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi determinar a taxa de transferência dos elementos-traço contidos nos RSU para o lixiviado, bem como correlacionar a toxicidade com as variáveis físico-químicas dos lixiviados.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Montagem e operação dos reatores piloto simuladores de lixiviado produzido em aterro sanitário.
- ✓ Análise das concentrações de elementos-traço (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd) nos RSU e nos lixiviados.
- ✓ Análise das variáveis físico-químicas (pH, DBO₅, DQO, NH⁴⁺, Cl⁻, Condutividade, PO₄⁻³, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², STV, STF) nos lixiviados.
- ✓ Avaliação da toxicidade aguda dos lixiviados utilizando *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*.
- ✓ Aplicar modelagem matemática do sistema RSU-Lixiviado para transferência de elementos-traço.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

Segundo a associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2004), NBR 10.004/2004, os resíduos sólidos são definidos como resíduos nos estado sólido e semissólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta 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 seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente, inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

2.1.1 Classificação dos RSU

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagem de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

2.1.1.1 Classes dos RUS segundo NBR 10.004/2004

- **Resíduos Classe I – Perigosos**

Resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

- Resíduos Classe II A

Não Inertes: resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I (perigosos) ou na Classe II B (inertes). Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade, ou solubilidade em água.

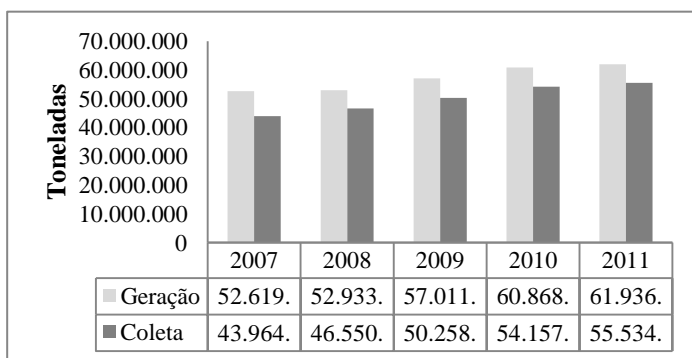
- Resíduos Classe II B

Inerte: resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos a testes de solubilização não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de águas, excetuando-se os padrões: aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo destes materiais pode-se citar rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

2.1.2 Panorama dos resíduos sólidos no Brasil

Mesmo com os grandes esforços realizados no Brasil nos últimos cinco anos em relação ao gerenciamento dos RSU, ainda existem diferenças significativas entre a geração e a coleta dos mesmos (Figura 1).

Figura 1 - Quantidade total gerada e coletada de RSU no Brasil.



Fontes: ABRELPE (2007- 2011).

Durante o ano 2007, o Brasil gerou 168.653 t/dia, dos quais foram coletados 140.911 t/dia, equivalentes a 0,94 kg/hab/dia, deixando de recolher 0,182 kg/hab/dia equivalente a 10.125.830 t/ano (16,45%). Para o ano 2008, a geração de RSU incrementou-se por dia 1005 t/dia o

que representa 366.825 t/ano, deixando de recolher 20.459 t/dia equivalente a 7.467.535 t/ano equivalente a 12,06% da geração. Os esforços no Brasil para coletar os RSU vêm dando resultados já que as porcentagens de coleta aumentaram de 83,55 para 87,94 durante os anos de 2007 e 2008, respectivamente (ABRELPE, 2008).

A comparação entre os dados de 2008 e 2009 revela um aumento de 6,7% no índice per capita de geração de RSU no Brasil e um acréscimo de 7,7% na quantidade total gerada (Tabela 1). Constatação ainda mais significativa é a de que todas as regiões registraram evolução semelhante, com acréscimos em seus respectivos índices evolutivos de coletas.

Tais constatações indicam que o aumento na geração de RSU no Brasil é um fato concreto apontando para a necessidade de constante ampliação das atividades ligadas à gestão destes resíduos (ABRELPE, 2009).

Tabela 1- Quantidade total gerada e coletada de RSU por região e Brasil (2008 - 2009).

Região	2008		População Urbana (hab)	2009	
	RSU Gerados (t/dia)	RSU Coletados (t/dia)		RSU Gerados (t/dia)	RSU Coletados (t/dia)
Norte	11.333	8.919	11.482.246	12.072	9.672
Nordeste	45.437	33.372	38.024.507	47.665	35.925
Centro					
Oeste	12.355	11.164	11.976.679	13.907	12.398
Sudeste	83.180	80.041	74.325.454	89.460	85.282
Sul	17.353	15.703	22.848.997	19.624	17.807
Brasil	169.658	149.199	158.657.883	182.728	161.084

Fontes: Pesquisa ABRELPE 2009, PNAD (2001 a 2008) e IBGE (contagem da população 2009).

A geração de RSU no Brasil registrou crescimento de 60.868.080 (t/ano) no 2010 para 61.936.368 (t/ano) no 2011 (Tabela 2) equivalente a 1,8%, , índice percentual que é superior à taxa de crescimento populacional urbano do país, que foi de 0,9% no mesmo período. O aumento observado segue tendência constatada nos anos anteriores, porém em ritmo menor. A coleta dos RSU ao igual que a produção se incremento de 54.157.896 (t/ano) no 2010 para 55.534.440 (t/ano) no

2011 mostra que houve um aumento de 2,5% na quantidade de RSU coletados. Na comparação entre o índice de crescimento da geração com o índice de crescimento da coleta, percebe-se que este último foi ligeiramente maior do que o primeiro, o que demonstra uma ampliação na cobertura dos serviços de coleta de RSU no país, rumo à universalização dos mesmos (ABRELPE 2010 / 2011 e IBGE 2010 e 2011).

Tabela 2- Quantidade total gerada e coletada de RSU por região e Brasil (2010 – 2011).

Região	2010		População Urbana (hab)	2011	
	RSU Gerados (t/dia)	RSU Coletados (t/dia)		RSU Gerados (t/dia)	RSU Coletados (t/dia)
Norte	12.920	10.623	11.833.104	13.658	11.360
Nordeste	50.045	38.118	39.154.163	50.962	39.002
Centro					
Oeste	15.539	13.967	12.655.100	15.824	14.449
Sudeste	96.134	92.167	75.252.119	97.293	93.911
Sul	20.452	18.706	23.424.082	20.777	19.183
Brasil	195.090	173.583	162.318.568	198.514	177.995

Fontes: Pesquisa ABRELPE (2010 e 2011), PNAD (2001 a 2011) e IBGE (2011).

2.1.3 Características físico-químicas e biológicas dos RSU

As características dos RSU variam de um Município para outro e muitas vezes as mudanças das características são percebidas nos bairros de uma mesma cidade. Esta variação é percebida em função de fatores como: a atividade dominante (industrial, comercial, turística, agrícola, etc.), hábitos e costumes da população, variações sazonais, condições climáticas, nível educacional, poder aquisitivo da população, etc (ZANTA & FERREIRA, 2003).

Devido a essa heterogeneidade, torna-se indispensável conhecer as características físicas, químicas e biológicas dos RSU. Estas características podem ser identificadas em qualquer etapa do gerenciamento dos resíduos, desde o momento da geração até sua deposição final. Dependendo do momento em que é realizada a amostragem, as características dos RSU podem variar de acordo com o processo de geração, de manejo ou técnica de tratamento e disposição finais adotadas. Além disso, mesmo que o resíduo não sofra alterações,

devido ao manuseio, ele estará sujeito à ação de microrganismos decompositores e às condições ambientais que desencadearão a transformação dos seus constituintes. Essas transformações podem ser acompanhadas pela liberação de emissões gasosas e líquidas (ZANTA et al., 2006).

A quantidade e a composição dos RSU são inerentes aos locais onde são produzidos. Uma comparação feita entre diversos países do mundo indica que os resíduos domiciliares no Brasil apresentam uma das taxas mais elevadas de matéria orgânica em sua composição, caracterizando, portanto, como um material de baixo poder calorífico (em média 5000 kcal) e de grande umidade (RODRIGUES e CAVINATO, 1997 apud STRELAU 2006).

Algumas características dos RSU encontradas, em alguns países classificados por faixas de renda da população comparados com Florianópolis/SC podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3- Composição Gravimétrica (% em peso) dos RSU encontrados em grupos de países classificados por faixas de renda da população, comparados com Florianópolis.

Renda	Baixa Renda	Média Renda	Alta Renda	Brasil	Florianópolis
	(Índia, Egito, Países Africanos)	(Argentina, Taiwan, Singapura, Tailândia, Brasil)	(EUA, Europa Ocidental, Hong Kong)		
(US\$/"percapita" ano)	< \$ 5.000	\$5.000 - \$15.000	>\$20.000		
Composição dos RSU (%)					
Resíduos Orgânicos	50 - 80	20 - 65	20 - 40	51,4	46,35
Papel e Papelão	4 - 15	15 - 40	15 - 50	13,1	14,22*
Plástico	5 - 12	7 - 15	10 - 15	13,5	14,92
Metais	1 - 5	1 - 5	5 - 8	2,9	2,52
Vidro	1 - 5	1 - 5	5 - 8	2,4	4,1

Fonte: COMCAP, (2002), ABRELPE (2007; 2011) e Plano Nacional de Resíduos Sólidos - Versão pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais (Fevereiro/2012). *Papel.

Segundo a COMCAP (2002), observa-se em Florianópolis que a composição gravimétrica da fração orgânica é significativa, como nas demais cidades brasileiras, ou seja, 46,35 %. Este valor está um pouco abaixo da média nacional que, é de 55%.

A grande quantidade de resíduos orgânicos que ainda vem sendo recolhida de forma misturada pela coleta convencional propicia a ocorrência dos principais impactos ambientais que devem ser minimizados no aterro sanitário. A matéria orgânica em meio anaeróbico gera líquidos e gases ácidos, que, juntamente com a água que percola pelo aterro, vai carreando os compostos tóxicos, como elementos-traço, presentes em embalagens plásticas, papéis, pilhas, e etc. Assim, esse líquido poluente se não tratado, pode facilmente contaminar as águas superficiais e subterrâneas. Outros impactos relacionados aos resíduos orgânicos podem ser observados como: a proliferação de vetores de doenças e fortes odores.

Os plásticos representam a segunda parcela mais significativa, ou seja, 14,92 % dos resíduos recolhidos na cidade e destinados ao aterro sanitário. Este resultado é semelhante à composição do RSU de outras cidades brasileiras, em especial aos resultados encontrados em pesquisas mais recentes. A grande maioria dos itens plásticos é constituída por embalagens, como sacolas, garrafas de refrigerante, etc. Dentre os tipos de plásticos destacam-se os moles, o PEAD, que representam 38,27 % do total de plásticos, e o PEBD, que representa 17,92 %, sendo o primeiro item composto principalmente por sacolas plásticas, e o segundo por embalagens de produtos alimentícios. Entre os plásticos duros, destacam-se o PET, que representa 9,66 %, do total de plásticos e o PEAD, que representa 5,75 %, sendo o primeiro item composto principalmente por embalagem de refrigerante, e o segundo por embalagens de produtos de limpeza. As sacolas plásticas são consideradas um grande problema para os aterros sanitários, tanto no aspecto quantitativo como qualitativo. Analisando o aspecto quantitativo, o volume gerado pela população requer espaços maiores de aterramento e reduzindo a vida útil de um aterro sanitário. No aspecto qualitativo, considerando que as tintas que colorem as sacolas contêm metais em sua composição, as reações químicas e biológicas que acontecem no aterro, supõe-se que o processo de degradação libera elementos-traço para o lixiviado e que as sacolas plásticas coloridas são os principais responsáveis pelo aporte de metais ao lixiviado.

Acredita-se que o resultado obtido para os componentes papel e papelão, 14,22 %, seria mais alto, caso não houvesse as coletas seletivas formais e informais, principalmente a dos catadores, evitando assim que

esses resíduos sejam recolhidos pela coleta convencional. O mesmo pode ser dito em relação ao alumínio, que representa somente 0,56 % do RSU de Florianópolis.

O item “sanitário”, composto por fraldas descartáveis, papel higiênico, papel toalha, e absorventes, representa uma fração considerável do RSU de Florianópolis, 8,87 %, sendo este item pouco usual em pesquisas de caracterização do RSU.

O baixo valor obtido da fração "infectantes" no RSU, 0,02 %, pode ser um indicador de eficiência da coleta dos resíduos dos serviços de saúde realizada em Florianópolis.

O item “tóxico”, constituído principalmente por pilhas, aerossóis, embalagens de remédios e tintas, representa pouco em percentagem peso, porém possui um potencial relevante de contaminação da massa do RSU, o que pode acarretar danos ao meio ambiente.

O valor da densidade aparente, 131 kg/m³, é um valor muito baixo devido ao grande volume que atualmente os RSU ocupam e que são consequência da expressiva quantidade de embalagens descartáveis encontradas nos mesmos, em especial as embalagens de plástico.

A correta gestão dos RSU implica no conhecimento de suas propriedades, características de cada localidade. Segundo o IPT/CEMPRE (2000), entre os parâmetros que melhor caracterizam os resíduos sólidos temos sua composição.

O conhecimento dos percentuais em peso das categorias que constituem os resíduos, ou seja, a composição gravimétrica é usada para avaliação de alternativas tecnológicas de tratamentos fornecendo, juntamente com a taxa de geração, uma estimativa da quantidade gerada por cada categoria avaliada (ZANTA et al., 2006).

O conhecimento da composição dos RSU fornece subsídio e informação para uma correta avaliação das potencialidades econômicas do “lixo” e, ainda, pode-se dizer que é de fundamental importância para o planejamento e a avaliação da eficiência dos sistemas de coleta e disposição final (CETESB, 1997).

As categorias dos resíduos a serem avaliadas podem ser definidas segundo o objetivo do estudo, a origem do resíduo e as classificações existentes. Para RSU, de origem doméstica e comercial, pode-se empregar o método e as categorias descritas na Tabela 4 que apresenta as diversas categorias dos RSU e seus constituintes.

Tabela 4- Exemplo básico de cada categoria dos RSU

Categoria	Exemplos de constituintes
Matéria orgânica putrescível	Restos de alimentos, cascas de frutas e verduras, borra de café, erva de chimarrão, flores, grama, podas de árvores, etc.
Plástico	Sacos, sacolas, embalagem de refrigerantes, água e leite, recipientes de produtos de limpeza, esponjas, isopor, utensílios de cozinhas, látex.
Papel e papelão	Caixas, revistas, jornais, cartões, papel, pratos, cadernos, livros, pastas.
Metal ferroso	Palha de aço, alfinetes, agulhas, embalagens de produtos alimentícios.
Metal não ferroso	Latas de bebidas, resto de cobre e chumbo, fiação elétrica.
Madeira	Caixas, tábuas, palitos de fósforo e picolé, tampas, móveis e lenha.
Panos, trapos, couro e borrachas	Roupas, panos de limpeza, pedaços de tecidos, bolsas, mochilas, sapatos, tapetes, luvas, cintos, balões.
Contaminantes químicos	Pilhas, medicamentos, lâmpadas, inseticidas, raticidas, colas em geral cosméticos, vidros de esmaltes, embalagem de produtos químicos, latas de óleos de motor, latas com tintas, embalagem pressurizadas, canetas com cargas, papel carbono, filme fotográfico.
Contaminante biológico	Papel higiênico, cotonetes, algodão, curativos, gazes e panos com sangue, fraldas descartáveis, absorventes higiênicos, seringas, lâminas de barbear, cabelos, pelos, embalagem de anestésicos, luvas.
Pedra, terra e cerâmicas	Vasos de flores, pratos, restos de construção, terras, tijolos, cascalhos, pedras decorativas.

Continuação da tabela 4 - Exemplo básico de cada categoria dos RSU

Categoria	Exemplos de constituintes
Diversos	Velas de ceras, restos de sabão e sabonete, carvão, giz, pontas de cigarro, rolhas, cartões de créditos, lápis de cera, embalagem de longa vida, embalagem metalizadas, sacos de aspirador de pó, lixas e outros materiais de difícil identificação.

Fonte: Adaptado por Pessin, et al. (2002), citado por Borges de Castilhos (2003).

2.1.4 Os RSU como fontes de substâncias químicas potencialmente tóxicas

Os RSU podem conter numerosas espécies químicas consideradas perigosas para a saúde humana e ambiental, cujas concentrações dependem, principalmente, da composição do RSU, uma vez que este é constituído pela mistura complexa de objetos e materiais de várias naturezas (CHILTON & CHILTON, 1992; ROUSSEAU et al., 1989).

Estudos da Agencia de Proteção Ambiental (EPA) em amostras de lixiviado de RSU, relacionaram mais de 100 espécies químicas perigosas ao ambiente e à saúde humana, dentre as quais foram citadas arsênio, tetracloro de carbono, mercúrio, chumbo, etc. (CHILTON & CHILTON, 1992). A Tabela 5 mostra alguns componentes dos RSU que podem ser considerados potencialmente tóxicos.

Tabela 5. RSU potencialmente perigosos

Tipo de Material	Produtos
Material para pintura	Tintas, solventes, pigmentos, vernizes.
Produtos para jardinagem e animais	Pesticidas, inseticidas, repelentes, herbicidas.
Produtos para motores	Óleos lubrificantes, fluídos de freio e transmissão, baterias.
Material de Limpeza	Ácidos e bases, produtos químicos em geral.
Outros	Produtos de higiene íntima, agulhas e seringas descartáveis. Restos de curativos, como: gases, esparadrapo, algodão, etc... Fraldas e absorventes descartáveis e preservativos. Frascos de aerossóis em geral. Lâmpadas fluorescentes. Pilhas e baterias em geral.

Fonte: Manual de Gerenciamento Integrado (IPT, 2000).

2.1.5 Formas de tratamento e disposição final dos RSU

De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) de 2000 (IBGE, 2002), no Brasil, as formas utilizadas para destinação final dos resíduos são as seguintes: vazadouro a céu aberto, vazadouro em áreas alagadas, aterro controlado, aterro sanitário, aterro de resíduos especiais, usina de compostagem, usina de reciclagem e incineração. O mesmo estudo descreve que, do total de 8.381 distritos que possuem serviços de limpeza urbana e/ou coleta de RSU, 5.993 (cerca de 70%) possuem vazadouros a céu aberto e 1.868 (aproximadamente 22%) possuem aterros controlados, sendo estas as formas de destinação de resíduos mais utilizados no país.

Do total de 228.413,0 toneladas diárias de resíduos urbanos coletados no Brasil em 2000, mais da metade teve como destino os aterros controlados e vazadouros: 84.575,5 toneladas foram destinadas a aterros controlados; 48.321,7 toneladas foram depositadas em vazadouros a céu aberto e 232,6 toneladas foram para vazadouros em

áreas alagadas (IBGE, 2002). Pode-se destacar, desta forma, que grande parte dos resíduos urbanos coletados no Brasil está sendo depositada em áreas com pouca ou nenhuma infraestrutura sanitária capaz de minimizar os problemas ocasionados pelo acúmulo de toneladas diárias de resíduos.

É interessante observar também que nos Municípios com serviços de coleta de RSU que possuem áreas para disposição final de resíduos, muitas dessas áreas – localizadas tanto dentro como fora do perímetro urbano – estão nas proximidades de locais com atividade agropecuária e presença de residências (IBGE, 2002). Este fato é importante para ressaltar que as áreas de disposição não se encontram isoladas e podem se tornar focos de problemas ambientais e de saúde, afetando populações e atividades produtivas situadas nas vizinhanças.

Com relação aos resíduos industriais, a PNSB ressalta que, dos 5.475 municípios que possuíam serviços de limpeza urbana e/ou coleta de RSU, 4.841 não possuíam controle da disposição dos resíduos industriais, 551 possuíam controle e 83 não declararam (IBGE, 2002). Essa informação ressalta a grande dificuldade no controle do destino dos resíduos industriais produzidos em muitas das cidades brasileiras, indicando a tendência de que estes resíduos estejam sendo despejados também em vazadouros e aterros controlados.

Segundo a pesquisa do PNSB realizada pelo IBGE (BRASIL, 2010), para o ano 2008 caiu à porcentagem de 72,3% para 50,8% dos municípios que utilizavam como destino final os RSU vazadouros a céu aberto, em relação aos que utilizavam aterro sanitário tiveram um incremento de 17,3% para 27,7%, todavia, apesar dos avanços obtidos nos oito últimos anos os dados ainda são preocupantes, pois mais da metade dos municípios brasileiros depositam seu RSU inadequadamente.

Por outro lado, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) mostra que 61,4% dos RSU produzidos foram destinados em aterros sanitários, 25% em aterros controlados e 13,6% em lixões (BRASIL, 2008).

Segundo BASTO (2000) vale ressaltar que, os resíduos sólidos provenientes dos setores industrial, comercial e residencial, depois de recolhidos, passam por um sistema de gerenciamento que os destina para tratamento, de acordo com suas características, para a reciclagem, para a compostagem ou para a geração de energia – a partir da queima, da gaseificação direta, da produção de celulignina ou através do biogás de um aterro energético – ou, ainda, para um aterro sanitário, de acordo

com as três fases finais do SIGRS (Sistema de Informação de Gerenciamento de Resíduos Sólidos), como mostram a Tabela 6.

Tabela 6- Destino recomendado por a SIGRS para a deposição final dos RUS

Destinação	Descrição
Reciclagem	Aproveitamento dos restos de papéis, vidros, plásticos e metais que não estejam contaminados para servir como insumo na fabricação de novos materiais.
Compostagem	Aproveitamento dos restos alimentares e componentes orgânicos (papéis, madeira, poda de jardins) para produção de adubo natural.
Recuperação energética	Forma de aproveitar os resíduos e reduzir seus impactos.
Aterro sanitário	Local de disposição final dos resíduos imprestáveis, com garantias sanitárias

Fonte: EPA (1998).

Dos RSU produzidos no Brasil nos últimos anos, observasse que, no ano de 2010, do total de RSU gerados, unicamente 31.194.948 (57,56%) tiveram um destino adequado, diferentemente do restante 22.962.948 (42,44%), em termos percentuais no ano 2011 houve uma singela evolução na destinação final ambientalmente adequada de RSU, em comparação ao ano de 2010. No entanto, em termos quantitativos, a destinação inadequada cresceu 1,4%, o que representa 23,3 milhões de toneladas de RSU dispostos em lixões e aterros controlados (ABRELPE 2010 - 2011).

A situação atual mostra que o principal destino dos resíduos tem sido o solo, o que limita cada vez mais a vida útil das áreas de disposição de resíduos. Algumas prefeituras, diante de tal situação, começaram a se preocupar com a implantação de programas de incentivo à reciclagem de materiais e, além disso, usinas de reciclagem e compostagem passaram a integrar a paisagem de vários locais. Muitos

desses programas, entretanto, continuam tendo a sua eficiência colocada à prova, por problemas como a baixa participação popular e os custos de manutenção das usinas versus a receita na venda dos materiais recicláveis. Ademais, a maior parte dos resíduos urbanos acaba sendo misturada nos caminhões coletores e despejada nos aterros controlados ou nos vazadouros. A fração que chega misturada às usinas de reciclagem e compostagem acaba dificultando o trabalho de separação e a eficiência do processo.

Visando os problemas anteriores, o governo brasileiro instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS, criada pela Lei nº 12.305, de 2010 e regulamentada pelo Decreto nº 7.404, de 2010, que designou como um dos seus principais instrumentos o Plano Nacional de Resíduos Sólidos. O Decreto nº 7.404/2010 instituiu e delegou ao Comitê Interministerial - CI, composto por 12 Ministérios e coordenado pelo Ministério do Meio Ambiente, a responsabilidade de coordenar a elaboração e a implementação do Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Segundo a diretriz 01 desta política, devem ser eliminados os lixões e aterros controlados até 2014 e dar uma disposição final ambientalmente adequada de Rejeitos (PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2011).

2.1.6 Aterro sanitário

Segundo a NBR 8419, “o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais”. Conforme observação de BIDONE & POVINELLI (1999), o aterro sanitário é uma forma de disposição dos RSU no solo, utilizando critérios de engenharia e normas operacionais específicas, proporcionando o confinamento adequado dos resíduos sólidos.

A localização de um aterro sanitário passa por um estudo, para que atenda a uma série de requisitos, incluindo geologia do terreno, localização e movimentação das águas subterrâneas, zoneamento da área, distância do ponto de coleta dos resíduos sólidos, custos fixos e operacionais, entre outros (MARTIN et al., 1999).

Segundo a Norma Técnica NBR 8419 (ABNT, 1984), o aterro sanitário não deve ser construído em áreas sujeitas à inundações. Entre a superfície inferior do aterro e o mais alto nível do lençol freático deve haver uma camada de espessura mínima de 1,5 m de solo insaturado. O nível do solo deve ser medido durante a época de maior precipitação

pluviométrica da região. O solo deve ser de baixa permeabilidade (argiloso).

O aterro deve ser localizado a uma distância mínima de 200 metros de qualquer curso d'água. Deve ser de fácil acesso. A arborização deve ser adequada nas redondezas para evitar erosões, espalhamento da poeira e retenção dos odores.

Devem ser construídos poços de monitoramento para avaliar se estão ocorrendo vazamentos e contaminação do lençol freático: no mínimo quatro poços, sendo um a montante e três a jusante, no sentido do fluxo da água do lençol freático. O efluente da lagoa deve ser monitorado pelo menos quatro vezes ao ano.

2.1.7 Degradação dos RSU

Segundo Castilhos et al. (2003), os resíduos sólidos resultam de uma mistura de compostos que apresentam uma grande variedade química, que, sob a influência de agentes naturais como a chuva e microrganismos, sofrem evoluções complexas, constituídas pela superposição de mecanismos físicos, químicos e biológicos. Além da dissolução dos elementos minerais e da percolação da água pelo aterro carreando partículas finas e materiais solúveis, o principal responsável pela degradação dos resíduos é a bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas, o que resulta em biogás e lixiviados.

2.1.7.1 Processos físico-químicos de degradação dos RSU

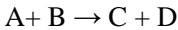
Os elementos minerais presentes na composição dos RSU sofrem processos físico-químicos de dissolução, cujos fatores determinantes da solubilização dos compostos químicos podem ser representados esquematicamente conforme a Figura 2.

Figura 2- Fenômenos físicos e químicos de dissolução dos minerais.



Fonte: Castilhos *et al.* (2003).

A dissolução dos compostos minerais é análoga a uma reação química descrita por uma equação estequiométrica, indicando de um lado os reagentes e de outro os produtos:



A velocidade global de dissolução será aquela de uma reação química de dissolução ou aquela de liberação dos produtos a partir da interface de reação sólido-líquido até a solução. Dois casos de cinética de dissolução podem ser observados: a controlada pela reação química e a controlada por fenômenos de transporte (CASTILHOS *et al.*, 2003).

2.1.7.2 Cinética controlada pela reação química

É considerada a mais simples, porém menos frequente. O fenômeno de dissolução é descrito pelas leis cinéticas da reação química correspondente, ou seja, pelo conhecimento das constantes que intervêm na expressão da equação cinética da reação. A velocidade de dissolução pode ser definida, portanto, como a velocidade de mudança de concentração de um composto químico determinado na solução em contato com o sólido.

2.1.7.3 Cinética controlada por fenômenos de transporte

Na medida em que a dissolução obedece a uma lei cinética expressa em função da concentração dos produtos em solução, pressupõe-se a liberação dos produtos da reação.

A temperatura constante, a dissolução ocorre segundo duas modalidades: a etapa de dissolução propriamente dita e a difusão das espécies químicas da interface para a solução. Assim, a velocidade de uma dissolução congruente dependerá da cinética da reação heterogênea na superfície do mineral, da velocidade de transporte da matéria entre a interface mineral-solução, da massa da solução, da velocidade das reações homogêneas no interior do solvente e da formação de íons complexos.

Castilhos et al. (2003) descreve os principais fatores de influência sobre a cinética de dissolução:

- Características do sólido: A quantidade de material solubilizado ao final de um determinado tempo é proporcional à superfície de interação entre o mineral e a solução. Em alguns casos, as características da superfície externa do material são diferentes das características de sua massa, alterando assim a cinética de dissolução.
- Composição da solução: Dependendo da composição da solução, pode haver indução de reações paralelas em nível do sólido, podendo ocasionar a inibição da dissolução. Desse modo, a velocidade de dissolução pode ser severamente reduzida pela adsorção de íons minerais ou de moléculas orgânicas que se localizam na interface sólido-líquido. As características físico-químicas do meio desempenham também papel importante na solubilização de numerosas espécies minerais. Os principais fatores que afetam esse fenômeno são: pH, potencial de oxido-redução, complexação e temperatura.

2.1.7.4. Processos Biológicos de degradação dos RSU

Além das transformações físico-químicas que ocorrem, o lixiviado gerado também sofre uma série de transformações biológicas no interior de um aterro. Segundo Castilhos et al. (2003), os mecanismos biológicos de degradação dos RSU em aterro sanitário são iniciados a partir da presença de microrganismos heterótrofos, que para atender às suas necessidades energéticas oxidam substratos orgânicos. Os metabolismos predominantes são os aeróbios e anaeróbios, os quais estão condicionados à disponibilidade de oxigênio gasoso de origem atmosférica nas camadas de resíduos.

As comunidades microbianas presentes em sistemas de disposição final de RSU incluem bactérias hidrolíticas e fermentativas,

acidogênica, acetogênicas e *Archeas* metanogênicas, além de bactérias redutoras de sulfato e protozoários. Consórcios microbianos presentes em sistemas anaeróbios de aterramento de resíduos são responsáveis pela degradação. De uma forma generalizada, um aterro sanitário funciona como um grande reator anaeróbio em regime de batelada. De acordo com Ehrig (1983), em um aterro, onde a penetração do oxigênio no interior do aterro é baixa, com exceção da área da superfície, o mecanismo biológico predominante é o anaeróbio.

Na fase inicial, durante e logo após a deposição dos resíduos nos aterros, observam-se condições adequadas de crescimento de microrganismos aeróbios. Na etapa aeróbia, predominam fungos, *Streptomicetos* e bactérias fotossintéticas, que se desenvolvem em presença de oxigênio molecular ou excepcionalmente, incorporado a elementos minerais (nitratos). Os principais microrganismos são as bactérias, as leveduras e os fungos. Lu et al. (1985) afirmou também que a fase de decomposição aeróbica é geralmente curta, devido à alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) dos resíduos e função do oxigênio presente em um aterro.

O lixiviado produzido durante esta fase é caracterizado pelo arrastamento do material particulado, a alta dissolução de sais solúveis que inicialmente estão presentes no aterro sanitário e a presença relativamente pequena de substâncias de espécies orgânicas para a degradação aeróbia. Os lixiviados formados nessa fase inicial são resultantes da umidade restante da compactação do resíduo durante a construção da célula.

A partir de substratos inicialmente presentes, há liberação no meio de uma série de metabólitos intermediários. Segundo as características dos substratos degradados, os metabólitos formados podem ser de diferentes espécies. Apresenta-se nas Tabelas 7 e 8, os principais produtos intermediários e finais do processo de degradação aeróbia e seus efeitos segundo Castilhos et al. (2003).

Tabela 7 - Produtos intermediários da degradação dos RSU

Natureza da Matéria Degradada	Principais Classes de Produtos Intermediários
Proteínas	Polipeptídeos, ácidos aminados.
Graxas/Lípidos	Ácidos graxos.
Hidratos de Carbono	Polissacarídeos, açúcares, aldeídos.
Hidrocarbonetos	Ácidos graxos, aldeídos.

Fonte: Castilhos et al. (2003).

Segundo os autores, os principais efeitos dos metabólitos intermediários são: poluição dos lixiviados, por meio das matérias orgânicas, globalmente medidas por intermédio da DQO, DBO₅ e COT; ação complexante de certos produtos (ácidos aminados e compostos aminocarboxílicos) sobre os metais; e estimulação da atividade biológica (contaminação bacteriana).

Tabela 8 - Produtos finais da degradação dos RSU

Elementos Constituintes da Matéria Orgânica	Produtos Finais da Biodegradação Aeróbia
Proteínas	Polipeptídeos, ácidos aminados.
Graxas	Ácidos graxos.
Hidratos de Carbono	Polissacarídeos, açúcares, aldeídos.
Hidrocarbonetos	Ácidos graxos, aldeídos.

Fonte: Castilhos et al. (2003).

Os principais efeitos dos metabólitos finais são: influência do CO₂, dos carbonatos e dos bicarbonatos sobre o pH do meio aquoso e sua capacidade tampão ácido-base em função do pH, insolubilização dos íons metálicos sob forma de hidróxidos, fosfatos, carbonatos pouco solúveis ou solubilização desses metais; liberação de elementos eutrofizantes (nitratos e fosfatos) para as águas (CASTILHOS et al., 2003)

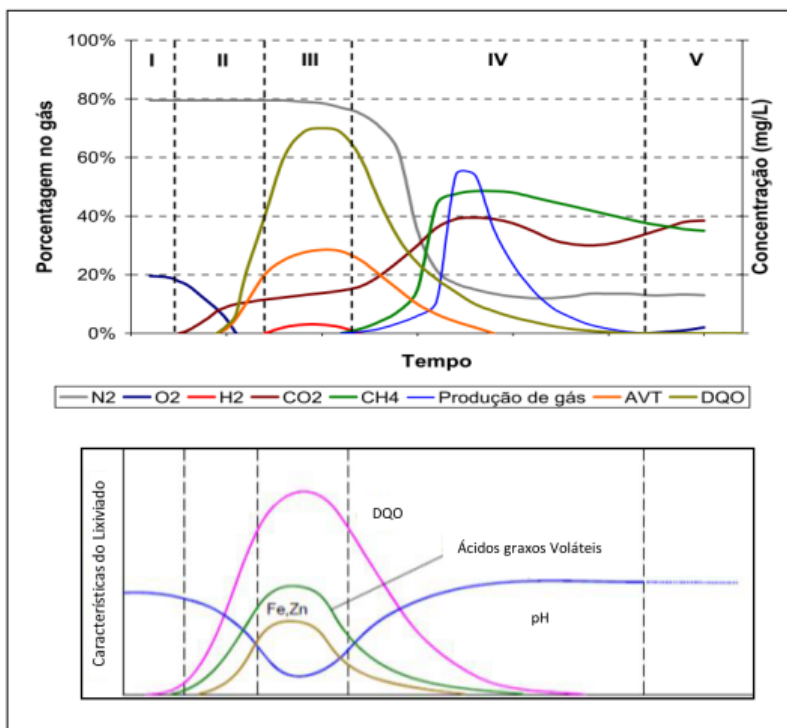
Lu et al. (1985) comentam, que, no início do processo de degradação anaeróbia há a prevalência da fermentação ácida, tendo como resultados lixiviados com baixo pH, alta concentração de ácidos voláteis e concentrações consideráveis de íons inorgânicos (por

exemplo: Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+). Nesta condição, o pH geralmente diminui conforme a produção de ácidos graxos voláteis, o aumento parcial da pressão de CO_2 , o aumento na concentração de cátions e ânions, provavelmente resulta da lixiviação de materiais rapidamente solúveis, incluindo aqueles originalmente disponíveis na massa dos resíduos e aqueles gerados pela biodegradação da matéria orgânica.

No metabolismo anaeróbio, os microrganismos se desenvolvem na ausência de oxigênio, podendo, entretanto, ser tolerado (anaeróbios facultativos) ou não (anaeróbios estritos). Os principais microrganismos são as bactérias. Os principais gases gerados no processo biológico de decomposição dos resíduos em um aterro sanitário, de acordo com diversos pesquisadores do tema, são: dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, ácido sulfídrico, metano, nitrogênio e oxigênio, assim como ácidos graxos voláteis. O dióxido de carbono e o metano são os principais gases produzidos pela decomposição anaeróbia dos componentes sobre os resíduos sólidos (CASTILHOS et al., 2003).

De acordo com Barros (2004), dependendo dos valores de pH e de DBO_5 é possível dizer em que fase de decomposição se encontram os resíduos urbanos: a fase inicial, acidogênica ou de fermentação ácida, caracteriza-se por valores de pH baixos e DBO_5 elevados. A segunda fase de fermentação metanogênica caracteriza-se por valores de pH mais elevados e DBO_5 menores. Nessa fase, há decomposição dos produtos da fermentação ácida, sendo convertidos em metano (CH_4), substâncias húmicas e água. A formação e a taxa de geração dos principais constituintes do gás de aterro são variáveis ao longo do tempo e seguem várias fases distintas que podem ser observadas na Figura 3.

Figura 3 - Fases de formação do biogás de aterro



Fonte: Pohland e Harper (1985). Adaptado de Souto 2009.

As seguintes fases apresentadas na Figura anterior são descritas a seguir (TCHOBANOGLIOUS; THEISEN; VINIL. 1993).

Fase I (ajuste inicial): A decomposição biológica da matéria orgânica ocorre principalmente em condições anaeróbias, devido à presença de certas quantidades de ar no interior do aterro. A principal fonte de microrganismos para a decomposição aeróbia e anaeróbia nessa fase é a terra que é usada como material de cobertura para a divisão das células do aterro e como camada final.

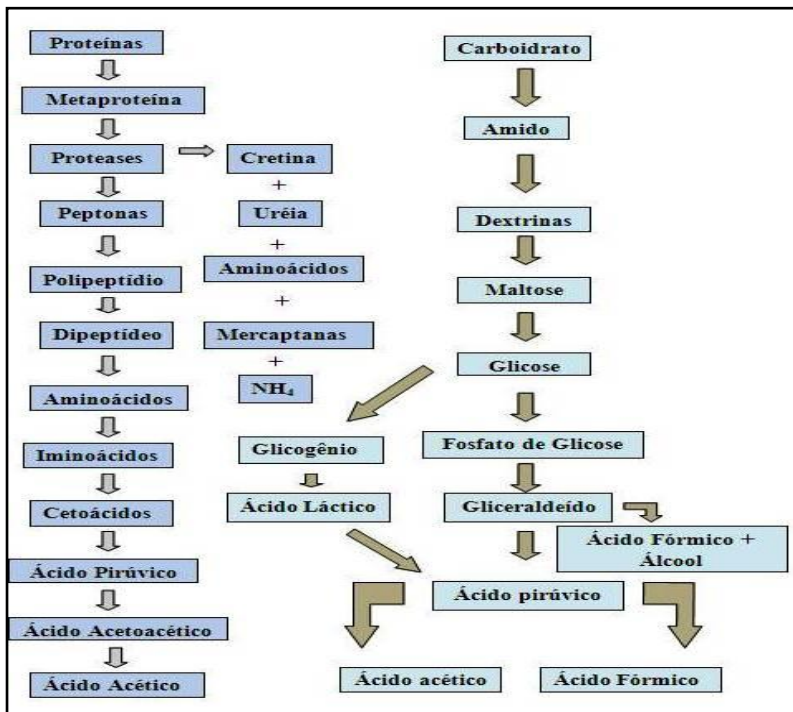
Fase II (Transição): a quantidade de oxigênio decai e as reações anaeróbias se desenvolvem. Nitratos e sulfatos que reagem como receptores de elétrons nas reações biológicas de conversão. As reações de redução podem ser monitoradas medindo-se o potencial de óxido

redução dos RSU, aproximadamente entre -50 a -100 milivolts para nitratos e sulfatos. A produção de metano ocorre com valores entre -150 a -300 milivolts. Com a continuidade da queda do potencial do oxido-redução os microrganismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono iniciam a conversão dos materiais orgânicos complexos em ácidos orgânicos e outros produtos intermediários. Nesta fase, o pH do lixiviado começa a cair devido a presença de ácidos orgânicos e pelo o efeito das elevadas concentrações de CO₂ dentro do aterro.

Fase III (Ácida): as reações iniciadas na fase de transição são aceleradas com a produção de quantidades significativas de ácidos orgânicos e quantidades menores de gás hidrogênio. As etapas que formam esta fase são:

- Hidrólise: Transformação de materiais particulados complexos (lipídeos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos) em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores), que podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas.
- Acidogênese: conversão dos produtos solúveis, oriundos da hidrólise, em ácidos graxos voláteis, principalmente, e ainda alcoóis, ácido láctico, gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio (Figura 4) além de novas células bacterianas. Os produtos solúveis oriundos da hidrólise são metabolizados no interior das células bacterianas fermentativas e excretados. Essas bactérias são também denominadas bactérias fermentativas acidogênicas.

Figura 4 - Degradação de proteínas e carboidratos



Fonte: Colin 1984 apud Castilho (2003).

- Acetogênese: oxidação, pelas bactérias acetogênicas, dos produtos gerados na fase acidogênica, por exemplo, propionato de butirato, em substratos apropriados para as bactérias metanogênicas. De todos os produtos metabolizados pelas bactérias acidogênicas, apenas o hidrogênio e o acetato podem ser utilizados diretamente pelas bactérias metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato (CHERNICHARO, 1997).

Existem duas vias possíveis (CASTILHO, 2003).

- a) Via homoacética; utilizado pelas bactérias homoacetogênicas que reduzem os íons bicarbonato em íon acetato utilizando o hidrogênio segundo a seguinte reação.



(ΔG° à pH 7 em condições padrão)

As bactérias capazes de realizar estas reduções são:

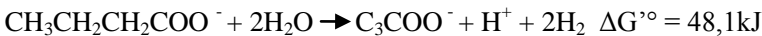
Clostridium aceticum, *Acetobacterium wodii*, *Clostridium formicoaceticum*.

- b) Acetogênese; a partir dos ácidos graxos voláteis (A.G.V).
Realizada por um número extremamente restrito de bactérias produtoras de hidrogênio (OHPA – “Obligate Hydrogen Producing Acetogenic”), a desihidrogênção dos AGV, etanol e lactato são processos termodinamicamente impossíveis nas condições normais porque as variações de energia livre são positivas como são apresentadas a seguir.

Propionato



Butirato



No entanto, essas reações termodinamicamente tornaram-se possíveis a baixíssimas pressões parciais de hidrogênio e são bioquimicamente realizadas quando a variação de entalpia livre fica negativa tornando-se suficiente para permitir o crescimento das bactérias.

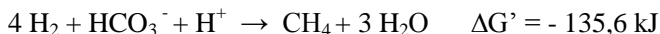
Essas condições podem ser obtidas pela transferência do hidrogênio entre as bactérias acetogênicas (OHPA) e as bactérias metanogênicas ou sulfato redutoras. Entre as espécies acetogênicas mais comuns temos:

- *Syntrophobacter Wolinii* – efetua a descarboxilação do propionato em acetato, CO_2 e H_2 em simbiose com bactérias que utilizam hidrogênio (BOONE & BRYAM 1980).
- *Syntrophomonas Wolfei* e *Clostridium Bryantii* SP. nov. – efetua a degradação do butirato em cultivos com uma bactéria que utiliza hidrogênio.

Fase IV (Metanogênica): nesta fase predominam microrganismos estritamente anaeróbios, sendo a etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono. E efetuada pelas bactérias metanogênicas em substrato como ácido acético, hidrogênio, dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas, e monóxido de carbono, as metanogênicas, formam metano a partir de ácido acético ou metanol, são ditas acetoclásticas. E as que produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono, de hidrogenotróficas (CHERNICHARO 1997).

- Redução de CO₂ em metano

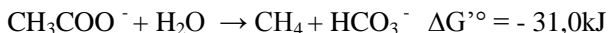
A respiração anaeróbia utiliza o CO₂, bicarbonatos e carbonatos como aceptores de elétron, ou seja, é o trabalho das bactérias metanogênicas (algumas espécies de termófilas de *Metanosarcina* e *Metanotrix*). Geralmente, a reação de redução pode ser escrita (THAUER 1997).



A redução pelas bactérias metanogênicas do CO₂ em metano passa por diferentes intermediários (formiato, aldeído fórmico e metanol) ligadas a coenzimas ou a cofatores específicos como a coenzima FA e a coenzima M (a única estrutura química que é bem conhecida: HS - CH₂ - CH₂ - SO₃⁻) Que estão envolvidas na fase final que conduz à liberação de CH₄.

- Decarboxilação do acetato em metano

O estudo realizado por investigadores (SMITH; MAH, 1996 apud CASTILHO, 2003) tem demonstrado que o metano produzido pela digestão anaeróbia, geralmente o grupo metil do acetato como o principal precursor (encima de 70%). A reação de descarboxilação do acetato e apresenta a continuação.

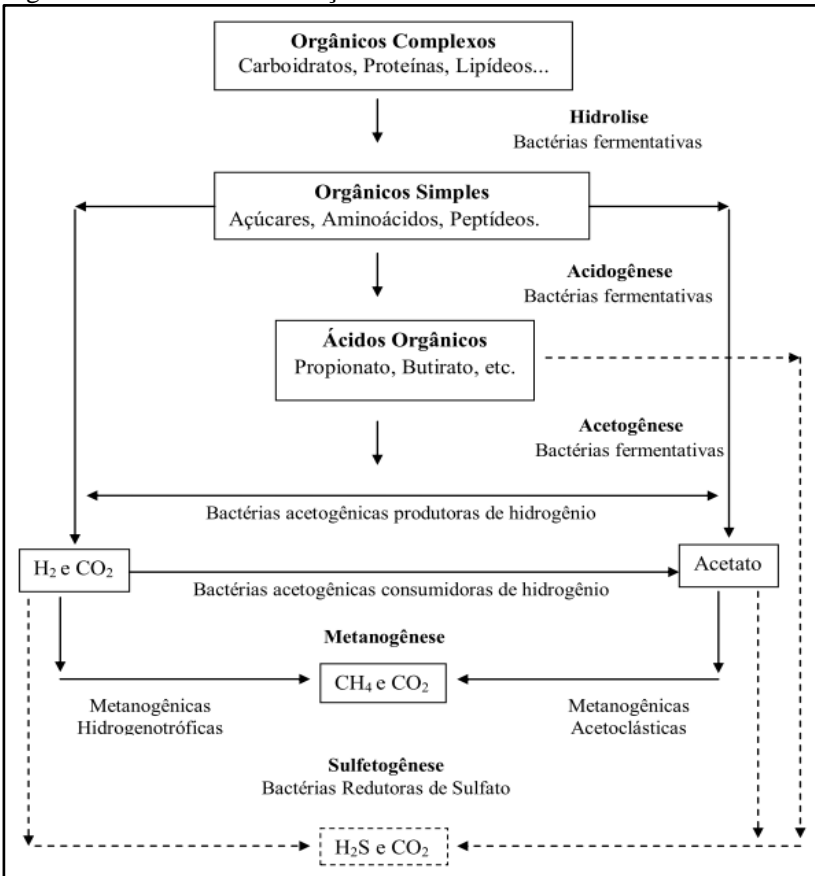


O mecanismo bioquímico pelo qual as bactérias (*Methanosarcina barkeri*, *Methanobacterium soehngenii* e *Methanococcus mazei*) realizam acetoclastic ainda não é bem compreendido. Segundo Ensinas (2003), o pH do lixiviado nesta fase tende a ser básico, na faixa de 6,8 a 8,0.

Chernicharo (1997) destaca que o processo de digestão anaeróbia pode incluir, ainda, uma quinta fase:

Fase V (Sulfetogênese): fase de redução de sulfato e formação de sulfetos. Na produção de sulfetos, o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como receptores de elétrons na oxidação de compostos orgânicos. Nesse processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto pela ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias Sulforedutoras, Figura 5), capazes de competir, em uma ampla gama de substratos, com as bactérias fermentativas, acetogênicas e metanogênicas.

Figura 5 - Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia com redução de sulfato.



Fonte: Chernicharo (1997).

Segundo Tchobanoglous, Theisen e Vinil (1993), a duração de cada fase na produção do biogás do aterro depende da distribuição da matéria orgânica no aterro, da disponibilidade de nutrientes, do teor de umidade do RSU e do grau de compactação inicial dos RSU.

2.1.7.5 Principais grupos microbianos participantes do processo de digestão anaeróbia dos RSU

Os principais grupos microbianos que participam no processo de digestão anaeróbia são apresentados de forma resumida na Tabela 9.

Tabela 9 - Diferentes grupos de bactérias que participam no processo de digestão anaeróbia.

Gênero ou espécie de bactérias	Fase do processo da digestão anaeróbia	Substrato
<i>Bacteroides, eubacterium, lactobacillus, butirybio, bifidobacterium, costridium</i>	Hidrólise e Acidose	Polissacarídeos, celulose, amido, hemicelulose, pectina, carboidratos, proteínas e lipídeos.
<i>Acetogênicas (produtoras de H₂), Homoacetogênicas (consumidoras de H₂), metanogênicas hidrogenotróficas (consumidoras de H₂)</i>	Acetogênese	Propionato, ácidos orgânicos de cadeias longas, alcoóis, lactato, butirato, palmitato, aminoácidos, açúcares até aromáticos, como benzoato.
<i>Methanosarcina SP, methanotrix soehngenii, methanobacterium etc.</i>	Metanogênese	Acetato, H ₂ , metanol, metilamina, formiato.

Fonte: Mcinerney; Bryam (1981) apud Novaes (1987); Zeikus, apud Craveiro, (1994); Quaresma (1992).

2.2 LIXIVIADO

Com relação aos RSU, um dos principais problemas observados é decorrente da ação nociva do lixiviado. O processo básico de formação do lixiviado pode ser resumido da seguinte forma: ao percolar através dos resíduos, a água dissolve componentes orgânicos, inorgânicos e produtos em decomposição, formando um líquido altamente poluente e de complexa composição, denominado vulgarmente como chorume.

A produção do lixiviado implica na necessidade do RSU possuir em sua constituição elevado teor de matéria orgânica e umidade. São várias as fontes de água que contribuem para a formação e aumento da vazão do lixiviado, destacando-se: a água das chuvas (considerada como a principal fonte), a água de nascentes, a umidade contida nos resíduos ou líquidos depositados na área de despejo, a umidade local e a umidade oriunda da decomposição do RSU orgânico (SCHALCH, 1984).

A concentração de uma espécie química (compostos orgânicos, elementos-traço e outros), em particular encontrada no lixiviado, depende principalmente da composição e do estágio de decomposição do RSU, da solubilidade da aquela espécie química e do pH da amostra (PHILIPS et al ., 1994).

2.3 ELEMENTOS-TRAÇO

O termo elemento-traço tem sido usado para definir elementos-traço catiônicos e aniônicos presentes em baixas concentrações (usualmente $< 0,1$ dag/kg) em solos e plantas (PIERZYNSKI et al., 1994; SPARKS, 1995; ESSINGTON, 2004), muito embora Al, Fe e Ti, os quais ocorrem em concentrações mais elevadas na litosfera (principalmente em ecossistemas tropicais), também sejam tratados como elementos-traço por alguns autores (MCBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Este termo tem sido preferido em diversas publicações recentes que tratam desse assunto (MCBRIDE, 1994; SPARKS, 1995; STUMM & MORGAN, 1996; HAYES & TRAINA, 1998; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001; ESSINGTON, 2004), em detrimento da expressão metal pesado, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (p.e. IUPAC), tendo se tornado, por isso, sem sentido (DUFFUS, 2001).

Elementos-traço são elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 ou número atômico maior do que 20.

Entretanto, o termo “elementos-traço” é utilizado para elementos químicos que contaminam o meio ambiente, provocando diferentes danos à biota, podendo ser elementos-traço, semi-elementos-traço e mesmo não elementos-traço como o selênio. Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco. Esses elementos são encontrados naturalmente no solo em concentrações inferiores àquelas consideradas como tóxicas para diferentes organismos vivos. Entre os elementos-traço, o arsênio, o cobalto, o cromo, o cobre, o selênio e o zinco são essenciais para os organismos vivos (TSUTIYA, 1999).

As definições baseadas na densidade são fracas, pois a concepção de ser ou não elemento traço está mais ligada às propriedades químicas que à densidade. Assim, pode-se argumentar que os elementos-traço enquadram-se no conjunto de elementos localizados entre o grupo 3 e o 16 a partir do 4º período, da Tabela periódica (HAWKES, 1997).

Os metais são potencialmente tóxicos para a maioria das formas de vida. Estudos ecológicos revelam o movimento e a concentração dos metais através da cadeia alimentar, bem como a persistência e transformação desses elementos dentro dos ecossistemas (RICKLEFS, 1996).

2.3.1 Elementos-traço nos RSU

Na composição dos RSU, podemos encontrar componentes que contribuem como fontes de elementos-traço para o composto e o lixiviado. Os plásticos aparecem como principal fonte de Cd (67 a 77% do total). O Pb e o Cu se manifestam em quantidades importantes nos metais ferrosos (29 a 50% de Pb e 14 a 50% de Cu). O couro contribui com 35% do Cr e a borracha com 32 a 37% do Zn. O papel aparece como notável fonte de Pb (10 a 14%) (ROUSSEAU et al., 1989).

Outra contribuição significativa de elementos-traço vem das baterias recarregáveis entre as baterias níquel-cádmio que constituem um importante foco de preocupação para os ambientalistas. Isso decorre de dois fatores fundamentais: o crescente volume de dispositivos eletroeletrônicos portáteis comercializados anualmente (cerca de 80% das baterias são embutidas nesses equipamentos), dos quais grande porcentagem vai para o RSU domiciliar após o final da vida útil e, os impactos gerados pelos materiais usados na manufatura dessa bateria, principalmente por causa da persistência ambiental, deposição e concentração em sedimentos, RSUs e a bioacumulação do cádmio e do

níquel em animais e vegetais (FURTADO, 2003). Nessa bateria, já foram identificados os seguintes elementos: alumínio, cobalto, carbono, cromo, ferro, manganês e zinco (RYDH, 2003).

2.3.2 Elementos-traço no lixiviado

Como anotado anteriormente, o lixiviado apresenta uma composição química extremamente variável de forma geral, sabendo-se que, entre seus diversos compostos, encontramos os elementos-traço, principalmente se resíduos industriais fazem parte do RSU depositado em um aterro sanitário (OLIVEIRA, 2004). Na Tabela 10, 11 e 12, são apresentados as concentrações de alguns elementos-traço encontrados no módulo I (operou entre o ano de 1989 até outubro do ano 2000) e II (opera desde novembro do ano 2000) do aterro sanitário de Ribeirão Preto (CELERE et al., 2007), dados do aterro sanitário de Ano Liosia localizado na região de Attica na Grécia e do aterro sanitário de Biguaçu (STRELAU 2006).

Tabela 10 - Concentração de metais no lixiviado coletado nos módulos I e II do aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e respectivos valores máximos permitidos.

		Elementos-traço (mg/L)						
Módulo	Parâmetro	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
I	Média	0,01	0,175	ND	ND	0,676	2,085	8,429
	Desvio padrão	0,013	0,087	ND	ND	0,689	1,998	7,421
	Mínimo	0,002	0,032	ND	ND	0,3	0,715	1,62
	Máximo	0,077	0,362	0,6	0,002	4,085	11,08	33,937
	Mediana	0,077	0,173	ND	ND	0,485	1,566	5,222
	Média	0,012	0,164	ND	ND	0,428	2,372	9,146
	Desvio padrão	0,01	0,081	ND	ND	0,402	1,608	7,913
	Mínimo	0,002	0,075	ND	ND	0,122	0,64	1,822
II	Máximo	0,042	0,407	ND	0,037	1,927	6,707	34,72
	Mediana	0,01	0,143	ND	ND	0,298	1,721	5,898
Valores máximos permitidos *		0,02	0,5	1	0,01	1	0,5	5

ND: valores abaixo do limite de detecção.

* Resolução no. 430/2011 do CONAMA.

Tabela 11 - Concentração (mg/L) dos elementos-traço encontrados no lixiviado do trecho I e II do aterro sanitário de Ano Liosia (região de Attica na Grécia).

Parâmetro	TRECHO 1					TRECHO 2			
	VMP	Elementos-traço (mg/L)				Min.	Máx.	Média	SD
		Min.	Máx.	Média	SD	Min.	Máx.	Média	SD
Ferro	15,0	6.35	7.19	6.76	0.314	5.17	8.27	6.42	0.885
Zinco	5	0.36	0.79	0.53	0.144	0.51	1.08	0.71	0.218
Chumbo	0,5	0.24	0.42	0.32	0.062	0.43	0.57	0.50	0.043
Cromo	0,5	1.20	2.44	1.45	0.420	0.80	1.95	4.45	0.339
Cádmio	0,02	0.02	0.04	0.03	0.006	0.02	0.04	0.03	0.008
Cobre	1	0.16	0.31	0.22	0.045	0.16	0.23	0.20	0.027
Níquel	2,0	0.24	0.97	0.67	0.287	0.46	0.81	0.67	0.135

Fonte: Fatta; Papadopoulos; Loizidou (1999); Resolução no. 430/2011 do CONAMA.

VMP: Valores máximos permitidos.

Tabela 12 - Resultados das concentrações dos elementos-traço no aterro sanitário de Biguaçu.

Aterro Sanitário do Município de Biguaçu		
Concentração (mg/kg) de Elementos-traço		
	VMP	Média
Cr	0,5	ND
Cu	1	ND
Pb	0,5	ND
Ni	2	0,15
Cd	0,2	ND
Fe	15	ND
Zn	5	1,11
Hg	0,01	ND

Fonte: * Resolução no. 430/2011 do CONAMA; Strelau (2006).

ND: valores abaixo do limite de detecção; VMP: Valores máximos permitidos.

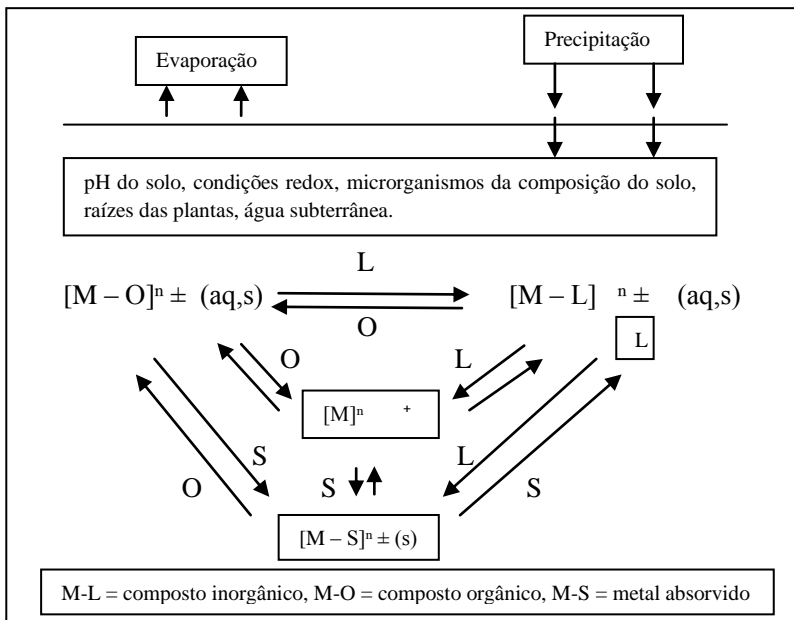
Pode-se observar que a concentração da maioria dos elementos-traço presente no lixiviado dos aterros sanitários anteriores estão abaixo dos padrões de lançamento de efluente (CONAMA 2011), exceto para o Pb e o ZN do aterro sanitário de Ribeirão Preto e o Cr e Cd do aterro sanitário de Ano Liosia. Todas as concentrações encontradas no aterro sanitário de Biguaçu (STRELAU 2006) donde chegam todos os RSU da grande Florianópolis estiveram abaixo dos padrões de lançamento de efluentes (CONAMA 2011).

2.3.3 Química dos elementos-traço no solo

A química dos elementos-traço no solo é muito importante na área da investigação porque determina a forma como o elemento se encontra presente no meio. Esta informação é útil para conhecer as formas químicas como se apresentam os elementos, sua solubilidade, a sorção e as características de desadsorção dos elementos em relação aos componentes do solo, tais como argila e matéria orgânica, podem acontecer alterações provavelmente como conseqüências de mudanças de pH e Eh no solo e da disponibilidade química e bioquímica dos elementos por causa da natureza complexa do solo, sua heterogeneidade e variabilidade de local para local, é muito comum encontrar dados e

interpretações conflitivas (BRÜMMER, 1986). Um esquema geral das reações dos elementos-traço no solo é apresentado na figura 6.

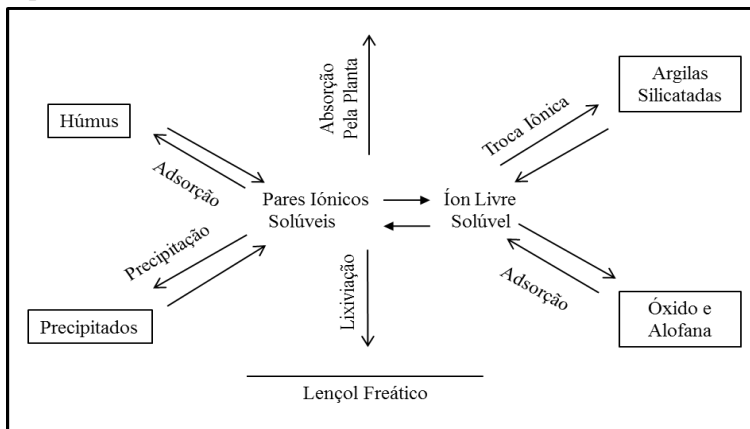
Figura 6. Representação esquemática das reações dos elementos-traço no solo



Fonte: Brümmer (1986).

As reações que controlam a disponibilidade de elementos-traço em solos compreendem adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (BARROW, 1989). A figura 7 ilustra resumidamente os processos que governam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de elementos no solo. Esses processos são influenciados por diferentes atributos (Tabela 13), sendo o pH e o potencial redox os mais relevantes (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001), pois além de afetarem diretamente as reações supracitadas (HARTER, 1983; BARROW, 1985; BASTA & TABATABAI, 1992; MCBRIDE, 1989; HESTERBERG, 1998; PIERANGELI, 2001a), são também os principais fatores que controlam a especiação dos elementos-traço em solução (Tabela 13).

Figura 7. Processos dinâmicos interativos que governam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de elementos nos solos.



Fonte: McBRIDE (1994).

Uma importante reação química a que estão sujeitos determinados elementos-traço em solos é sua redução em ambiente de baixo potencial redox (baixo pe^* ou alta concentração de elétrons no meio) ou sua oxidação em ambiente de alto potencial redox (alto pe ou baixa concentração de elétrons no meio).

Tabela 13 - Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço

ATRIBUTO DO SOLO	BASE PARA O IMPACTO	IMPACTO NA MOBILIDADE
Ligantes inorgânicos dissolvidos	-Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Ligantes orgânicos dissolvidos	-Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Baixo pH	- Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	- Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
	- Precipitação crescente de oxiânions	Diminuição
Alto pH	- Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos de metal	Diminuição
	- Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	- Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	-Aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
	- Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	- Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição
Alto conteúdo de húmus	- Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou de revestimentos de Fe, Al e Mn	- Aumento na adsorção de cátions com aumento do pH	Diminuição
	- Aumento na adsorção de anions com decréscimo do pH	Diminuição

Continuação da tabela 13 - Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traço

ATRIBUTO DO SOLO	BASE PARA O IMPACTO	IMPACTO NA MOBILIDADE
Redox	- Diminuição da solubilidade em baixo pe na forma de sulfetos do metal quando na presença de S	Diminuição
	- Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes comparados com trivalentes	Aumento
	- Diminuição na complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
	- Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998)

*A atividade elétrica (a_e) é um índice que expressa a quantidade de elétrons no sistema. De forma semelhante ao conceito de atividade de outras substâncias, esta denota a contribuição de elétrons para a energia livre parcial do sistema. Pode ser expressado como o logaritmo da atividade de elétrons (pe), assim como o pH para atividade de prótons (VELLOSO et al., 1993a).

Em sistemas redox naturais, as variáveis Eh e pH estão diretamente relacionados e, a partir de seus valores, pode-se determinar o valor de pe (figura 8). Para solos, o valor de pe em função do Eh (-200 a 700 mV) e do pH (4,5 a 8,5) varia de -5 a 12, com um pH de 7,0 o pe oscila geralmente entre 10 a -5, indicando: solos oxidados ($pe > 7$); solos suboxidados (pe de 2 a 7) e solos anóxicos ($pe < 2$). A tabela 14 apresenta os estados de oxidação mais comuns, sob condições de pH ácido ou alcalino, de alguns elementos-traço potencialmente tóxicos, enquanto que a tabela 15 traz aqueles mais

ativos (excluindo-se Fe e Mn) em termos de transformações redox bem como seus possíveis números de oxidação mais estáveis em solos.

Figura 8 - Relação entre pe e E_H quando no equilíbrio de sistemas "redox" em água (incluindo solo) (25°C). Adaptado de Tian-Yen (1985) pelo autor 2012.

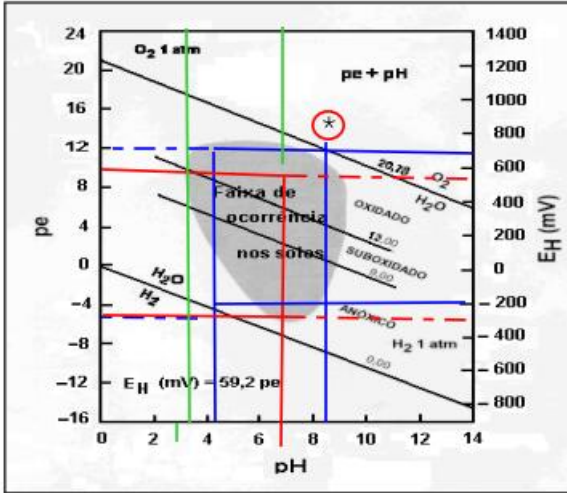


Tabela 14 - Estados de oxidação representativos e especiação de elementos-traço na solução do solo

Elemento	Solos Ácidos	Solos Alcalinos
Ag (I)	Ag^+ , $AgCl^0$	Ag^+ , org
As (III)	H_3AsO_3	AsO_3^{-3}
As (V)	$H_3AsO_4^-$	$HAsO_4^{-2}$
B (III)	H_3BO_3	$H_4BO_4^-$
Ba (II)	Ba^{2+}	Ba^{2+}
Be (II)	Be^{2+}	$Be(OH)_3^-$, $Be(OH)_4^{-2}$
Cd (II)	Cd^{2+} , $CdSO_4^0$, $CdCl^+$	Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdSO_4^0$, $CdHCO_3^-$
Co (II)	Co^{2+} , $CoSO_4^0$	$Co(OH)_2^0$
Cr (III)	$Cr(OH)^{2+}$	$Cr(OH)_4^-$
Cr (VI)	CrO_4^{-2}	CrO_4^{-2}
Cu (II)	Org, Cu^{2+} , $CuCl^+$	$CuCO_3^0$, org, $CuHCO_3^-$,
Hg (II)	Hg^{2+} , $HgCl_2^0$, CH_3Hg^+ , org	$Hg(OH)_2^0$, org
Mn (II)	Mn^{2+} , $MnSO_4^0$, org	Mn^{2+} , $MnSO_4^0$, $MnCO_3^0$, $MnHCO_3^+$
Mo (V)	$H_2MoO_4^0$, $HMoO_4^-$	$HMoO_4^-$, MoO_4^{-2}
Ni (II)	Ni^{2+} , $NiSO_4^0$, $NiHCO_3^+$, org	$NiCO_3^0$, $NiHCO_3^+$, Ni^{2+}
Pb (II)	Pb^{2+} , org, $PbSO_4^0$, $PbHCO_3^+$	$PbCO_3^0$, $PbHCO_3^+$, org, $Pb[(CO_3)_2]^{-2}$, $PbOH^+$
Sb (II)	$Sb(OH)_4^+$, $Sb(OH)_3$	$Sb(OH)_4^-$
Sb (V)	$Sb(OH)_5^0$, $Sb(OH)_6^-$	$Sb(OH)_6^-$
Se (IV)	$HSeO_3^-$	SeO_3^{-2}
Se (VI)	SeO_4^{-2}	SeO_4^{-2}
V (IV)	VO^{2+}	Oxidado de composto V (V)
V (V)	VO^{2+} , polivanadatos	$VO_2(OH)_2^-$, $VO_3(OH)^{-2}$
Zn (II)	Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$, org	$ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3^0$, org, Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$

“org” Indica que o elemento pode estar predominantemente na forma orgânica.

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).

Tabela 15 - Forma redox ativas de elementos-traço na solução do solo.

Elemento	Baixo pe	Alto pe
As (III,V)	AsO_3^- , $^3\text{AsH}_3(\text{g})$ ou $\text{As}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$	$\text{As}_2\text{O}_4^{-3}$
Co (II,III)	Co^{2+}	Co^{3+}
Cr (III,VI)	Cr^{3+}	CrO_4^{-2}
Np (IV,V)	$\text{NpO}_2(\text{s})$	NpO_2^+
Pu (III,IV,V,VI)	$\text{Pu}^{3+}, \text{PuO}_2(\text{s})$	$\text{PuO}_2, \text{PuO}_2^+, \text{PuO}^{2+}$
Sb(III,V)	$\text{Sb}(\text{OH})_2^+$	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$
Se (IV,V)	SeO_3^{-2}	SeO_4^{-2}
U (IV,VI)	$\text{UO}_2(\text{s})$	UO_2^{+2}
V	VO^{2+}	VO_2^+

Fonte: Adaptado de Hayes & Traina (1998).

A concentração de elementos-traço na solução da maioria dos solos é muito baixa, normalmente na faixa de 1 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (partes por bilhão), não sendo raros os casos em que estes teores são menores que 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que normalmente está abaixo do limite de detecção da maioria dos métodos de análise (MCBRIDE, 1994). Nestas condições, esses elementos tendem a ser retidos no solo via adsorção, principalmente na forma não trocável, sendo que a troca iônica é característica de cátions metálicos muito eletropositivos como Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ (MCBRIDE, 1989). Entretanto, em situações onde o produto das concentrações (atividade) do elemento-traço e do seu íon acompanhante possa sobrepujar o valor da constante do produto de solubilidade de algumas fases sólidas, então reações de precipitação-dissolução passam a ser importantes no controle da solubilidade e disponibilidade de elementos-traço na solução do solo (Tabela 16).

Tabela 16 - Possíveis controladores da solubilidade de elementos-traço na solução do solo.

Elemento	Condições aeróbicas	Condições anaeróbicas
Ag	AgCl, Ag ₂ O (altopH)	Ag, Ag ₂ S
As	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ , Mg ₃ (AsO ₄) ₂ , As ₂ O ₅ ,	As, As ₂ S ₃ , As ₂ O ₃
B	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Ba	BaSO ₄ , BaCO ₃	BaSO ₄ , BaCO ₃
Be	Be(OH) ₂ , BeSO ₄ , BeO	Be(OH) ₂
Cd	Cd(OH) ₂ , CdCO ₃	Cd, CdS
Co	Co(OH) ₂ , CoSO ₄ , CoCO ₃	Co(OH) ₂ , CoSO ₄ , CoCO ₃
Cr	Cr(OH) ₃ (pH baixo a neutro)	Cr(OH) ₃
Cu	CuO, CuCO ₃ , Cu(OH) ₂ CO ₃	Cu, CuS, Cu ₂ S
Hg	HgCl ₂ , HgO, Hg(OH) ₂	Hg, HgS
Mn	MnO ₂ , MnOOH, Mn ₃ O ₄	Mn(OH) ₂ , MnCO ₃ , MnS
Mo	FeMoO ₄	FeMoO ₄
Ni	NiO, NiCO ₃ , Ni(OH) ₂	Ni, NiS
Pb	PbO, PbCO ₃ , Pb(CO ₃)OH ₂	Pb, PbS
Sb	Sb ₄ O ₆ , SiO ₂	Sb, Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃
Se	Muito solúvel	Se, Sb ₂ O ₃
Si	SiO ₂	SiO ₂
Tl	Tl(OH) ₃ , Tl ₂ O ₃	Tl ₂ S, Tl ₂ O
V	V ₂ O ₅	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , V(OH) ₃
Zn	ZnO, Zn(OH) ₂ , ZnCO ₃ , ZnSO ₄	Zn, ZnS

Fonte: adaptado de Hayes & Traina (1998)

Muitas das formas tóxicas dos metais catiônicos (p.e., Ag⁺, Cu⁺², Cr⁺³ e Pb⁺²) apresentam baixa mobilidade no solo, por formarem fortes complexos de esfera-interna (adsorção específica) com os minerais. Esse comportamento ficou bem evidenciado para adsorção de Pb em Latossolos brasileiros, em estudo realizado por Pierangeli et al.

(2001c), enquanto que para Cd, a adsorção foi predominantemente não-específica (formação de complexos de esfera externa), o que torna esse elemento-traço mais móvel nesses Latossolos, em comparação com o Pb (PIERANGELI et al., 2002b). É interessante ressaltar que esta capacidade de formar complexos fortes, que geralmente é a responsável pela alta toxicidade de alguns elementos-traço, permitindo que eles alterem algumas funções metabólicas normais, pode também torná-los menos disponíveis no solo, pois as reações com os minerais passam a prevalecer (HAYES & TRAINA, 1998). Algumas formas aniônicas tóxicas, que geralmente apresentam uma maior mobilidade no solo (Tabela 17), podem ser motivo de preocupação, muito embora algumas condições específicas encontradas em solos tropicais (p.e., altos teores de óxidos de Fe e Al) possam minimizar os possíveis efeitos adversos.

Tabela 17 - Mobilidade relativa de alguns elementos-traço em solos .^{*}

Elemento	Base para mobilidade	Mobilidade Relativa
Ag(I)	Cátion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos, argilas e húmus	B
	Forma sulfetos insolúveis	M
As(III)	Oxiânion é adsorvido mais fracamente que o arsenato em óxidosálicos e só a pH mais alto	M
As(V)	Oxiânion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos, Forma precipitado relativamente insolúvel com Fe.	B
B(III)	Ânion borato não é adsorvido nem complexado fortemente	A
Ba(II)	Cátion é insolúvel como carbonato ou sulfato	B
	Pode ser fixado através de troca em argilas	B
Be(II)	Cátion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos e argilas Forma hidróxidos insolúveis	B
Cd(II)	Cátion é moderadamente adsorvido em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonato insolúvel e sulfeto precipita	B
Co(II)	Cátion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos e argilas Forma sulfetos insolúveis em pH alto	B
Cr(III)	Cátion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma precipitado insolúvel do oxido do metal	B
Ni(II)	Cátion se comporta de modo semelhante ao Cu(II)	B

Elemento	Base para mobilidade	Mobilidade Relativa
Np(IV)	Forma óxidos muito insolúveis em pH baixo ou neutro	B
	Forma hidróxido solúvel do ânion	M
Np(V)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma complexos solúveis na forma de carbonato	M
Pu(III)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos e argilas	B
	É oxidado a óxido insolúvel de PU(IV)	B
Pu(IV)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos e argilas	B
	Forma óxidos muito insolúveis	B
	Forma complexos solúveis na forma de hidróxidos e carbonatos	M
Pu(V)	É reduzido para formar óxido insolúvel	B
	Pu(IV) Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas	B
	Forma complexos orgânicos solúveis	M
Pu(VI)	É reduzido para formar óxido insolúvel	B
	Pu(IV)	
	Forma complexos orgânicos solúveis	M
Pb (II)	Semelhante ao Cu(II)	B
Sb (III)	Semelhante ao As(III)	M
Sb (V)	Semelhante ao As(V)	M
Se(IV)	Oxiânion é fracamente adsorvido em óxidos metálicos	A
Se(VI)	Oxiânion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos	B
		B
	Forma precipitados insolúveis com Fe	
Sr(II)	É moderadamente adsorvido em óxidos metálicos e argilas	M
	Forma carbonatos insolúveis	B
Tl(I)	Cátion é fracamente adsorvido em óxidos metálicos e argilas	A
	Fixado por argilas?; Forma sulfetos insolúveis	B

Continuação da tabela 17. Mobilidade relativa de alguns elementos-traço em solos .

Elemento	Base para mobilidade	Mobilidade Relativa
Tl(III)	Forma óxidos metálicos insolúveis a qualquer pH	B
U (IV)	Forma óxidos insolúveis a qualquer pH	B
U (V)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas Forma complexos de carbonato e fluoreto solúveis	B M
V(IV)	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas Cátion fortemente complexado com húmus	B B
V(V)	Oxiânion não é fortemente adsorvido em pH neutro ou alto Pode ser moderadamente adsorvido em pH mais baixo pH; reduzido a V(IV) em baixo pH	A M
Zn(II)	Cátion é fortemente adsorvido em óxidos metálicos e argilas;forma sulfetos insolúveis Fracamente adsorvido em baixo pH; forma complexos solúveis em pH alto	B A

*Letras indicam mobilidade relativa: A= alta; M= média e B= baixa.

Fonte: adaptado de Hayes & Traina (1998)

Conforme evidenciado na tabela 13, a presença de ligantes orgânicos ou inorgânico (p.e. PO_4^{3-}), previamente adsorvidos (GUILHERME & ANDERSON, 1998) ou em solução (GUILHERME et al., 1995; Ali & DZOMBAK, 1996), afeta a disponibilidade de elementos-traço no solo. Segundo Harter & Naidu (1995), ligantes orgânicos podem aumentar ou diminuir a adsorção de elementos-traço em óxidos de Fe e Al. Uma concentração excessiva de ligantes em solução tende a suprimir a adsorção de metais catiônicos por efeito de competição ou complexação (McBRIDE, 1994; Ali & Dzombak, 1996), enquanto que uma paridade molar ligante: metal favorece a adsorção (GUILHERME et al., 1995), possivelmente pela formação de complexos ternários solo-ligante-metal (McBRIDE, 1994). A adsorção prévia de P (1000 mg P kg PO_4^{3-} solo) em amostras de horizontes A e B de Latossolos brasileiros tem se mostrado efetiva no aumento da adsorção e na diminuição da dessorção de Pb e Cu no solo, sendo, no entanto, menos efetiva para o caso do Cd (GUILHERME & ANDERSON, 1998, PIERANGELI et al., 2002a). A importância dos

ligantes na disponibilidade de elementos-traço, com especial ênfase para os oxianions, tem sido evidenciada em vários estudos (MELAMED et al., 1995; MANNING & GOLDBERG, 1996; HIEMSTRA & VAN RIEMSDIJK, 1999; RIETRA et al., 1999; GAO & MUCCI, 2001; LIU et al., 2001).

Um quadro resumido das principais interações a que estão sujeitos alguns elementos-traço em solos e que afetam a sua mobilidade é mostrado na tabela 14. Felizmente, conforme já evidenciado anteriormente, algumas formas consideradas muito tóxicas de elementos-traço podem não apresentar alta mobilidade em solos, o que realça o importante papel dos solos como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Em se tratando de elementos-traço em ecossistemas tropicais, isto é, especialmente importante no caso de solos que apresentam altos teores óxidos, os quais tendem a interagir muito fortemente com oxianions e metais catiônicos como Pb^{+2} e Cu^{+2} , reduzindo assim, o potencial de impacto ambiental negativo desses elementos.

O solo não é somente um receptor geoquímico para os contaminantes senão que também atua como um regulador natural que controla o transporte de elementos químicos e substância a atmosfera, hidrosfera e biota. Em distintas publicações tem-se definido contaminação do solo e poluição do solo como dois términos diferentes. Knox et al. (1999) se referem ao solo contaminado como um solo cujo estado químico se desvia da composição normal, mais que não tem um efeito negativo para os organismos. A poluição ocorre quando um elemento ou uma substância está presente em concentrações maiores que a natural (“background” o línea base) como um resultado da atividade humana e tem um efeito negativo sobre o ambiente e seus componentes. Os solos não se consideram poluídos ao menos que exista uma concentração umbral que empece a afetar os processos biológicos. O termo poluição tem sido pouco aceitado. A União Europeia propôs as diretivas de Kelley (Tabela 18) para classificar os solos de acordo com o grado de contaminação por elementos-traço, estabelecendo cinco categorias: solo: no contaminado, contaminação ligeira, contaminação alta e contaminação inusualmente alta.

Os elementos-traço originados em distintas fontes podem chegar à superfície do solo. Seu destino posterior dependerá das propriedades físicas e químicas do solo e especialmente de sua especiação. Apesar de a química dos contaminantes do solo estar sendo

objeto de numerosos estudos, o conhecimento do comportamento dos elementos-traço contaminantes é incompleto. A persistência dos contaminantes no solo é muito mais longa que em outros compartimentos da biosfera, e a contaminação de solos, especialmente por elementos-traço, parece ser virtualmente permanente.

Os metais acumulados no solo desaparecem lentamente por lixiviação, absorção pelas plantas y erosão. A tabela 19 amostra a media vida estimada para alguns elementos-traço mediante estudos de lixiviação realizados por Limura et al. (1977), junto com o tempo de residência, de acordo com dados recopilados por Bowen (1980) para solos em clima temperado. Em solos de bosques chuvosos tropicais, a velocidade de lixiviação dos elementos é muito maior e a media vida é más corta estimando-se ao redor de 40 anos. Todas as estimaciones que se têm realizado indicam claramente que a remoção completa dos contaminantes metálicos dos solos é quase impossível.

Tabela 18 - Diretivas de Kelley para a classificação de solos contaminados

Parâmetro	Valores típicos para solos não contaminados	Contaminação ligeira	Contaminação	Contaminação alta	Contaminação extraordinariamente alta
	----- mg/kg solo seco -----				
pH ácido	6-7 (*7,0)	5-6	4-5	2-4	< 2
pH alcalino	7-8	8-9	9-10	10-12	> 12
Arsênio	0-30	30-50	50-100	100-500	> 500
Cádmio	0-1 (*1,0)	1-3	3-10	10-50	> 50
Cromo	0-100 (*41)	100-200	200-500	500-2500	>2500
Cobre (disponível)	0-100 (*25)	100-200	200-500	500-2500	>2500
Chumbo	0-500 (*20)	500-1000	1000-2000	2000-%	>1%
Chumbo (disponível)	0-200	200-500	500-1000	1000-5000	>5000
Manganês	0-500	500-1000	1000-2000	2000-1%	>1%
Níquel (disponível)	0-20 (*17)	20-50	50-200	200-1000	>1000
Zinco (disponível)	0-250 (*30)	250-500	500-1000	1000-5000	>5000

Fonte: Kelly 1996.* Valores de referência de elementos-traço em solos Brasileiros Fadigas *et al.* (2006).

Tabela 19 - Vida média e tempo de residência de alguns elementos-traço no solo.

Elemento	1ª vida média, segundo tempo de residência, estudos de lixiviação em clima temperado.	
	----- ANOS -----	
Ni	-	1000 a 3000
Cu	310 a 1500	1000 a 3000
Zn	70 a 510	1000 a 3000
Se	-	1000 a 3000
Cd	13 a 1100	75 a 380
Hg	-	500 a 1000
Pb	740 a 590	1000 a 3000

Fonte: Bowen,1980 & Limura et al.(1977).

2.3.4 Elementos-traço associados com matéria orgânica

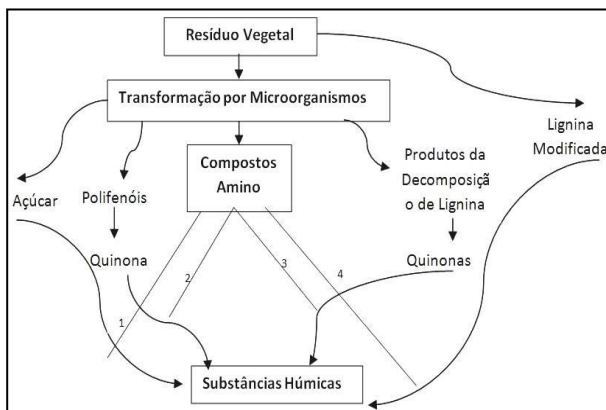
A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grupos fundamentais. O primeiro está formado por compostos bem definidos quimicamente, geralmente incolores e que são exclusivos do solo. A maioria destas substâncias são compostos simples, de baixo peso molecular, utilizado geralmente pelos microorganismos como substrato, portanto de existência transitória. Entre estes compostos se encontram proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas, alcoóis, auxinas, aldeídos e ácidos aromáticos e alifáticos. Estes compostos constituem, aproximadamente, de 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos minerais.

O segundo é representado pelas substâncias húmicas propriamente ditas, constituindo de 85 a 90 % da reserva total do carbono orgânico, Kononova (1982). Estas substâncias são amplamente distribuídas sobre a Terra, encontrando-se no solo ou nas águas. Originam-se da degradação química e biológica de resíduos orgânicos e da atividade sintética da biota do solo, demonstrado na figura 9. Os produtos então formados associam-se em estruturas complexas mais estáveis, de coloração escura, elevado peso molecular, separadas com base em características de solubilidade. Classificam-se em:

- Humina- fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Possui reduzida capacidade de reação.

- Ácidos Húmicos- fração escura solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. Quimicamente são muito complexos, formados por polímeros compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular e grande capacidade de troca catiônica. Combina-se com elementos metálicos formando humatos, que podem precipitar (humatos de cálcio, magnésio, etc.) ou permanecer em dispersão coloidal (humatos de sódio, potássio, amônio, etc.).
- Ácido Fúlvico - fração colorida que se mantém solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Quimicamente são constituídos, sobretudo, por polissacarídeos, aminoácidos, compostos fenólicos, etc. Apresentam um alto conteúdo de grupos carboxílicos e seu peso molecular é relativamente baixo. Combinam-se com óxidos de Fe, Al, argilas e outros compostos orgânicos. Possuem propriedades redutoras e formam complexos estáveis com Fe, Cu, Ca e Mg.
- Ácidos Himatomelânicos- fração dos ácidos húmicos solúveis em álcool.

Figura 9 - Mecanismos de formação de substâncias húmicas. Síntese de compostos amino por microorganismos são observados como reagem com ligninas modificadas (via 4), quinonas (via 2 e 3), e açucares redutores (via 1) para formar complexos poliméricos de cor escura.

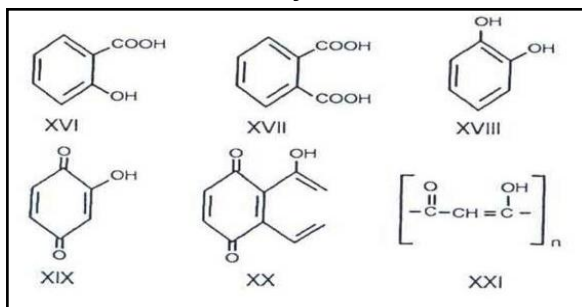


Estruturalmente, as três frações húmicas são similares, mas diferem em peso molecular e conteúdo de grupos funcionais. Nesse contexto, observou-se que os ácidos fúlvicos possuem o menor peso molecular, menos carbono e nitrogênio e tem o mais alto conteúdo de grupos funcionais possuidores de oxigênio (CO_2H , OH , $\text{C}=\text{O}$) por unidade de peso que as outras duas frações húmicas. A estrutura química e propriedades da fração humina parecem ser similares àquelas dos ácidos húmicos. A insolubilidade da humina pode ser proveniente dela ter sido firmemente adsorvida ou ligada a constituintes inorgânicos do solo. A resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos parece também ser em grande parte devido à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis, Schnitzer (1978).

A matéria orgânica também caracteriza a especiação dos elementos-traço no sedimento. O material orgânico participa na solubilização de espécies metálicas por complexação dos íons metálicos, mas também pode atuar retirando íons metálicos da solução e contribuir para a sedimentação. Por exemplo, substâncias húmicas com peso molecular variando de 700 a $\geq 2.000.000$ u.m.a, contendo grupos orgânicos, tais como polissacarídeos, proteínas e fenóis. Que rapidamente coordenam os íons metálicos (FERGUSSON 1990).

A capacidade das substâncias húmicas de formar complexos com elemento traço é devido à elevada quantidade de oxigênio presentes nos grupos funcionais, que incluem COOH , compostos fenólicos, enólico, alcoólico OH , e $\text{C}=\text{O}$. Grupos amino e imino também podem estar envolvidos. As estruturas húmicas apresentam uma variedade de locais potenciais para a complexidade, como descrito na figura 10.

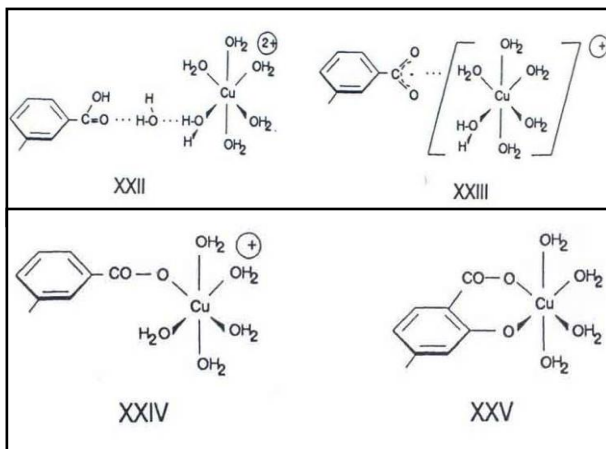
Figura 10 - Locais potenciais de interação das substâncias húmicas para complexidade com elementos-traço.



Fonte: Fergusson (1990).

Devido à natureza heterogênea das substâncias húmicas, a complexidade dos elementos traço pode ser considerada como ocorrendo em um grande número (contínuo) de sítios reativos com afinidades de ligação que variam de forças fracas de atração (ou seja, iônica) para a formação de fortes ligações coordenadas estáveis. Ligação de Cu^{+2} (Figura 11), por exemplo, poderia ocorrer através de: (1) uma ponte de água (XXII), (2) atração eletrostática por um grupo COO^- receptor (XXIII), (3) formação de ligações coordenadas com um único grupo doador (XXIV), e (4) a formação de uma estrutura quelato (anel), com uma combinação COO^- com o sítio OH fenólico (XXV).

Figura 11 - Diferentes formas de ligações entre substâncias húmicas e elementos-traço.



Fonte: Fergusson (1990).

A Ligação de um elemento traço deveria primeiramente ocorrer nesses sítios que formam complexos fortes (ou seja, formação das ligações coordenadas e as estruturas de anel). Assim, as estruturas dos tipos XXIV e XXV representam as formas predominantes de elementos traços complexados quando substâncias húmicas estão presentes em abundância. Vinculando a ligações mais fracas (XXII e XXIII) tornam-se cada vez mais importante como os locais mais fortes tornam-se saturados. Muitos pesquisadores têm enfatizado a formação dos anéis de quelato (ver XXV), mas ela não pode ser considerada a única, nem mesmo a mais relevante unidade estrutural de complexidade. Evidência

indireta para a formação de complexos altamente estáveis veio das dificuldades na obtenção do metal livre dos ácidos húmicos do solo.

2.3.5 Contaminação da matéria orgânica por elementos-traço

De acordo com Van et al. (1987), os restos de alimentos, podas de jardins, entre outras, são relativamente livre de elementos-traço, ocorrendo a contaminação através da mistura (durante a estocagem, transporte e compostagem propriamente dita) com materiais não compostáveis, ricos nesses metais. São dois os mecanismos de contaminação da matéria orgânica por elementos-traço. O primeiro mecanismo é a contaminação direta, através da incorporação de partículas finas, como óxidos metálicos, cinzas e limalhas à matéria orgânica úmida. E, por último, a contaminação por lixiviação de íons metálicos da parte inorgânica para a matéria orgânica. Os limites de tolerância (Tabela 20) para metais pesados em composto orgânico de resíduos sólidos urbanos, estabelecidos em alguns países, “resultam de adaptações de limites preestabelecidos para lodo de esgoto (Tabela 21)” (LAKE, 1987).

Tabela 20 - Limites de tolerância de elementos-traço em compostos orgânicos de resíduos sólidos urbanos, segundo alguns países.

Metais Pesados (mg/kg)	Países/Localidades						Valores de Referências (7)
	Alemanha (1)	Suíça (2)	EPA (3)	França (4)	Áustria (5)	CCE (6)	
Fe	*	*	*	*	*	*	*
Hg	1	3	17	20	1 a 4	16 a 25	*
Cd	1,5	3	39	40	1 a 6	20 a 40	5,0
Ni	5	50	420	400	30 a 200	300 a 400	100
Pb	150	150	300	1600	200 a 900	1000 a 1750	500
Cr	100	150	1200	2000	50 a 300	*	300
Zn	400	500	2800	6000	300 a 1500	2500 a 4000	1500
Cu	100	150	1500	2000	0 a 1000	1000 a 1750	500

Fontes: (1) Grossi, 1993; (2) Nunesmaia, 1997; (3) EPA(EUA) , (NORA),1993;(4) França 1981; (5) Lutz,1984; (6) CEE (CEE,1986); (7) Silva et al. (2002).

Nota: sem informação (*)

Tabela 21 - Teores de elementos-traço, em composto orgânico de lodo de esgoto.

Composto orgânico de lodo de esgoto	Elementos-traço (mg/kg)							
	Fe	Hg	Cd	Ni	Pb	Cr	Zn	Cu
Valores	(*)	17	39	420	300	1000	2800	1500

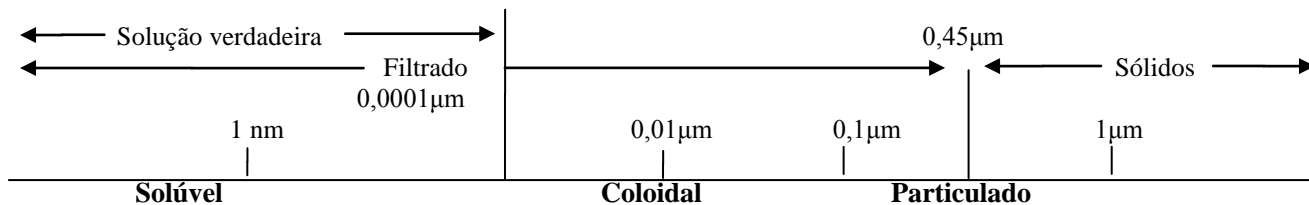
Fonte: CONAMA (2006).

*valor não informado

2.3.6 Química dos elementos-traço na água

A composição química de um elemento na água é importante no que respeita à química ambiental. A especiação também nos dá informação sobre a mobilidade e disponibilidade do metal para os seres vivos e sua toxicidade potencial. Os elementos se apresentam em uma ou mais de três categorias em relação ao tamanho. Espécies < 0,45 mm disse-se arbitrariamente que são solúveis em água e, acima de 0,45, as espécies são um tanto partículas em suspensão ou sedimentadas. As variações nas espécies, segundo o tamanho, são amostradas na figura 12 para o chumbo e cádmio.

Figura 12 - Especificação na água com respeito à gravimétrica.



Íon do metal livre		composto orgânico	Espécie do metal unido as partículas orgânicas de elevado peso molecular	Espécie do metal que absorve metais	Espécie do metal no material orgânico	Sólidos orgânicos absorção, precipitação
Espécies						
Pb^{2+}	PbCO_3	Pb, Cd^-	Pb, Cd^-	Pb, Cd^-	Pb, Cd^-	Pb, Cd^-
Cd^{2+}	PbHCO_3^+ PbNTA PbCl^+ CdCO_3	compostos de ácidos fúmicos	compostos de ácidos húmicos	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Pb, Cd^- MnO_2	aminoácidos Pb, Cd^- compostos orgânicos	Argilas $\text{PbCO}_3(\text{s})$ $\text{CdCO}_3(\text{s})$ $\text{Cd}(\text{OH})_2^-(\text{s})$ $(\text{CO}_3)_2$ Cds
Chumbo e Cádmiio	CdCl^+ CdCl_2					

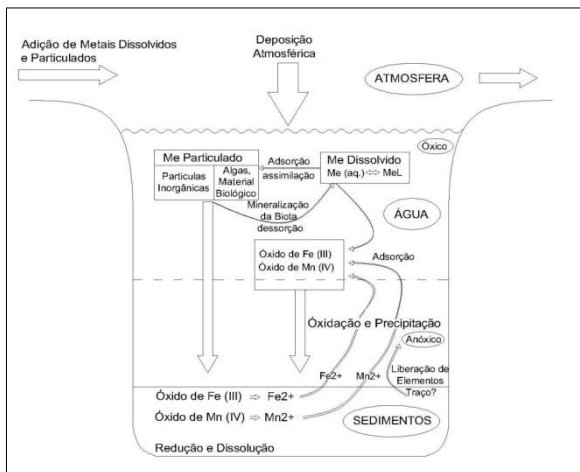
Os fatores que influenciam a especiação dos elementos-traço são:

A solubilidade dos elementos dos compostos, o estado de oxidação, a disponibilidade do agente complexante, a formação de complexos, a formação do par iônico, a adsorção ou desadsorção do material particulado, o potencial redox, as condições de pH do meio ambiente e os processos bioquímicos. A fim de decidir a importância relativa destes fatores, deve ser considerada a cinética, a termodinâmica, o equilíbrio químico e os valores da constante de estabilidade.

A concentração de elementos-traço em águas superficiais é consequência de: i) geoquímica das rochas e solos de origem da bacia (metais liberados pelo intemperismo); ii) poluição antropogênica (derivada de resíduos ou deposição atmosférica); e iii) reações químicas (adsorção em partículas e outras superfícies e deposição nos sedimentos) (Stumm & Morgan, 1996). Uma quantidade significativa da fração total de elementos-traço de um rio encontra-se normalmente na fração não-dissolvida, adsorvida à superfície de partículas sólidas em suspensão. Elementos-traço estão normalmente presentes em concentrações muito baixas em águas superficiais não poluídas, frequentemente na faixa de nM (10^{-9} mol/L) a pM (10^{-12} mol/L).

Elementos-traço em águas podem interagir com outros solutos, formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. Podem também se unir a partículas inorgânicas ou orgânicas através de adsorção e assimilação, ficando, neste caso, na forma particulada. Uma vez particulado, o elemento-traço pode precipitar-se ou sedimentar-se no fundo do corpo d'água. Ele retornará à forma dissolvida através da mineralização da biota, desadsorção ou ressolubilização. Próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica, de depleção de O_2 , onde reações de redução e dissolução de óxidos de Fe(III) e Mn(IV) podem liberar metais catiônicos (p.e., Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}) ou aniônicos (p.e., ASO_3^{-3}) que se encontravam adsorvidos a estes óxidos. A dissolução destes óxidos leva também à liberação de Fe^{+2} Mn^{+2} que, uma vez atingindo a região óxica próxima à superfície, na presença de O_2 , sofrem oxidação e reprecipitação, levando novamente à formação de óxidos de Fe(III) e Mn(IV), que podem adsorver elementos-traço dissolvidos e, eventualmente, sofrerem sedimentação no fundo do lago, ficando sujeitos a novos ciclos de redução e dissolução, e assim por diante (Figura 13).

Figura 13. Representação esquemática do ciclo de elementos-traço em lagos.



Fonte: Adaptado de Stumm & Morgan (1996).

A contaminação de águas por elementos-traço é facilitada pela dispersão de materiais particulados no ambiente. Esses elementos, uma vez no ar ou no solo, são facilmente carreados para corpos d'água, podendo ficar disponíveis ou retidos nos sedimentos. A afinidade dos elementos-traço pelas partículas sólidas, as quais tendem a se sedimentar através da coluna d'água, controla o tempo de residência e a concentração desses na água (Stumm & Morgan, 1996). Assim como ocorre em solos, o pH tem grande influência no destino do elementos-traço na coluna d'água. Para cátions metálicos, a concentração na forma dissolvida decresce com o aumento do pH, já que as formas precipitadas e adsorvidas são favorecidas em pH mais básicos. Um resumo do papel dos diferentes materiais particulados no controle da concentração de elementos-traço em águas e, conseqüentemente, no seu potencial de contaminação, é apresentado na tabela 22.

Tabela 22 - Materiais particulados presentes em lagos e seu papel para regular a presença de elementos-traço em águas.

Material particulado	Características
Fitoplâncton e outros materiais biológicos	<ul style="list-style-type: none"> • A superfície dos organismos tem grande afinidade por elementos-traço como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (formação de complexos de superfície). • Organismos também absorvem e assimilam nutrientes (P, N, Si, S, etc.) e elementos-traço essenciais (p.e., Cu, Zn e Co) e outros que são confundidos como sendo essenciais (p.e., Cd e AsO_4^{-3}). • Fitoplâncton é mineralizado na coluna da água e no sedimento.
CaCO ₃ (normalmente formado por precipitação em lagos)	<ul style="list-style-type: none"> • Elementos-traço e PO_4^{-3} são adsorvidos e podem ficar incorporados aos sedimentos. O efeito do CaCO₃ na remoção de elementos-traço é geralmente pequeno, mas pode ser importante onde efluentes são tratados com compostos de Ca.
Hidróxido de Fe(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Grande afinidade (formação de complexos de superfície) por cátions metálicos, PO_4^{-3}, SiO_4^{-4} e oxianions se As e Se. Óxidos de Fe(III), mesmo em pequenas proporções, podem remover quantidades significativas de elementos-traço da coluna da água. • Na interface óxica-anóxica, óxidos de Fe(III) podem representar uma grande parte dos materiais particulados. O ciclo interno do Fe, através da dissolução redutiva e da oxidação-precipitação, está acoplado ao ciclo dos elementos-traço.
Óxidos de Mn(III e IV) (na sua maioria formados dentro da água)	<ul style="list-style-type: none"> • Grande afinidade por elementos-traço e grande área superficial específica. Ciclo redox é importante para regular a concentração e as transformações dos elementos-traço no fundo de lagos e nos sedimentos.
Silicatos e óxidos de Al	<ul style="list-style-type: none"> • Troca iônica, ligação com PO_4^{-3} e íons metálicos. O efeito na remoção de elementos-traço é pequeno, a não ser que estejam presentes em grandes quantidades no lago.

Fonte: Adaptado de Stumm & Morgan (1996).

Outra fonte comum de contaminação das águas superficiais são os tristemente comuns lixões. O lixiviado e a água que drena esses depósitos de RSU a céu aberto atingem facilmente os cursos d'água, levando consigo contaminantes e patógenos dos mais diversos. Agravando ainda mais a situação, é hábito de determinadas comunidades de utilizarem voçorocas como lixões. Nessas condições, o transporte de contaminantes é facilitado, já que as voçorocas normalmente encontram-se no nível do lençol freático e junto ao curso d'água. A ocorrência ou não de contaminação, contudo, depende largamente da qualidade dos RSU lançado no lixão. Lixões utilizados por indústrias de “fundo de quintal” (grandes e médias indústrias não só dispõem de seus próprios sistemas de descarte como também são mais facilmente controladas), por exemplo, são uma fonte comum de elementos-traço. Já lixões onde predomina resíduo doméstico raramente são fontes de elementos-traço (Zuliani et al., 2002).

2.3.7. Química dos elementos-traço no sedimento

Os elementos-traço podem estar associados com o sedimento por diferentes caminhos, sendo que uma tentativa para distinguir os componentes principais, é o caminho dos elementos minoritários (traços) que estão associados com eles e mostrados na tabela 23, e alguma das propriedades das fases do sedimento que acumulam elementos-traço são mostrados na tabela 24.

Tabela 23 - Mecanismo e a importância relativa da especiação de elementos-traço em sedimento.

Mecanismo	Detritos minerais (inc.lodo)	Resíduos orgânicos	Material orgânico reativo	Precipitados metal pesado	Fe/Mn hidróxidos óxidos	Carbonatos fosfatos
Incorporado em posição lattice	a**	a*			a*	a*
Sorção física	b*,c	b*,c	b*		b*	
Sorção química ou precipitação Combinação	d**,c	d**,c	d**	d*	d***	d**
Insolúveis discretos				e***		
Floculação, agregação, complexação	f***,c	f**,c	f***		f**,c	f**,c

(a) Ligação na posição de red do isomorfo, (b) adsorção física como energia de neutralização, (c) camadas em outras substâncias, (d) envolve a formação de ligações químicas entre metal traço e espécie como M-O -, (e) precipitação do composto do metal pesado excedendo o produto da solubilidade da substância, (f) partículas pequenas <0,45 juntando-se para formar partículas maiores insolúveis. Série em importância do processo para especiação de metal pesado; *** > ** > * (Duinker, 1980,79 Försner, 1980,107 Horowitz, 1985, Salomon e Försner, 1984).

Tabela 24 - Algumas propriedades de fases de sedimentos que acumulam elementos-traço.

Propriedades	Fase		
	Mn/Fe Hidróxido	Matéria orgânica	Lodo*
Tamanho	Grãos finos	Pequenos para grande	Grãos finos
Cristal	Amorfo ou Pouco cristalino	Não cristalina	Cristalino
Area de superfície	Grande	Grande	Grande
Capacidade de troca do cátion	Alta	Alta	Moderadamente alta
Carga da superfície	Alta, negativa	Alta, negativa	Alta, negativa

*Capacidade do lodo para concentrar metais pesados: montmorillonite(2:1 lodo expandido)> vermiculite(2:1 limite do lodo expandido)> illite(2:1 lodo não expandido)~chlorite(2:2 lodo)> kaolinite(1:1 lodo).

2.3.7.1 Incorporação dos elementos-traço em minerais detríticos

A incorporação dos elementos-traço em minerais detríticos e em outros minerais como argila, pode acontecer por substituição de íons ou de um metal por outro, como o Pb^{2+} substituindo K^+ ou Ca^{2+} . O metal pode também ser incorporado na estrutura do mineral, como elemento-traço nas carapaças dos organismos marinhos.

2.3.7.2 Precipitação de compostos específicos

Quando a constante do produto da solubilidade K_{sp} , de um material pouco solúvel é excedida, a precipitação de compostos específicos pode acontecer. Compostos de baixa solubilidade de elementos-traço estão associados comumente no meio ambiente a ânions tais como hidróxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos.

2.3.7.3 Sorção física

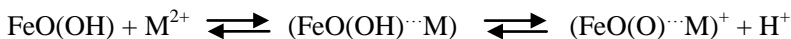
A sorção pode acontecer por atração eletrostática, que não é de caráter específico. Uma dupla camada elétrica é criada entre a superfície carregada. (por exemplo, em uma argila ou Mn/Fe óxido hidratado) e o

material adsorvido, o qual pode ser uma espécie iônica ou polar como a água.

2.3.7.4 Quimiosorção e coprecipitação

A sorção de elementos-traço por argilas é controlada pelo número de sítios livres de sorção da superfície da argila. O número está influenciado pelas posições livres e quebradas das ligações, e a proporção de átomos substituídos por outros de diferentes valências na argila (Pickering, 1980, Scudato, 1975). O pH, a natureza das espécies dos elementos-traço, ou seja, sua energia e hidratação, também influenciam na sorção. O tipo de argila também é significativo dependendo de sua habilidade de acumular elementos-traço.

A quimiosorção e a eventual Coprecipitação de elementos-traço com hidróxidos de manganês e ferro é o principal processo para a incorporação de elementos-traço no sedimento. Os dois metais estão submetidos a reações de oxidação e redução, ambos sendo móveis no estado reduzido, Mn (II) e Fe (II), e são espécies insolúveis no estado oxidado Mn (III), Mn (IV) e Fe (III). A sorção de elementos-traço envolve a sorção pela superfície do hidróxido, e por troca de prótons ou outros íons metálicos.



Como o tamanho da partícula aumenta, os íons metálicos podem ir incorporando-se no reticulado do hidróxido, assumindo uma posição reticular. (XX) A sorção dos elementos-traço no hidróxido e a eventual sedimentação dos materiais podem ser chamadas de coprecipitação.

2.3.8 Problemática dos elementos-traço no meio ambiente

A característica de toxicidade dos elementos-traço não está relacionada com suas características essenciais, senão principalmente com as concentrações, mobilidade e reatividade com outros componentes do ecossistema e estado de oxidação nos quais se podem apresentar, por exemplo, Cr^{6+} . Cabe lembrar que os seres vivos "necessitam" (em pequenas concentrações) de muitos destes elementos para a regulação de seu metabolismo. Exemplos de elementos-traço requeridos pelo organismo incluem o cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e zinco. O caso do ferro é notável entre

estes, sendo vital para a formação da hemoglobina (ABOLLINO et al., 2002; ALLOWAY; AYRES, 1993).

Todos os elementos-traço se encontram presentes nos meios aquáticos (a água quimicamente pura não existe na natureza), embora suas concentrações em ausência de contaminação sejam muito baixas. Os elementos-traço estão presentes nestas águas como colóides, partículas minerais (sólidos em suspensão), ou fases dissolvidas (cátions ou íons complexos). As formas coloidais podem dar lugar à formação de hidróxidos, entretanto as partículas sólidas incluem uma grande variedade de minerais. As fases dissolvidas podem ser, por sua vez, capturadas por meio da adsorção ou absorção em argilas ou hidróxidos. Posteriormente, os compostos orgânicos podem constituir fases com grande capacidade de captura de cátions metálicos, que, em certas ocasiões, dão lugar a fases extremadamente tóxicas (p.ex., metilmercurio: CH_3Hg).

Por sua vez, a química do sistema aquoso regula as trocas de adsorção-absorção no sistema água-sedimento. A adsorção remove o elemento-traço da coluna de água; a desorção o incorpora novamente a estas. As variáveis que regulam o sistema são: a salinidade, o potencial redox (Eh), e o pH, assim, pode-se observar que:

- Um incremento da salinidade leva a uma competição entre elementos-traço e elementos-traço dos grupos I e II, pelos sítios de ligação (p.ex., espaço interlamilar nas argilas), o que se traduz na expulsão dos elementos-traço, ou seja, sua devolução a coluna de água.
- Um incremento do Eh gera a instabilidade dos compostos reduzidos (p.ex., sulfetos), colocando o elemento-traço em solução.
- Um decréscimo do pH tem dois efeitos: 1) induz à dissolução de compostos elementos-traço-carbonato (p.ex., cersusita: PbCO_3); e 2) aumenta a solubilidade dos elementos-traço dissolvidos.

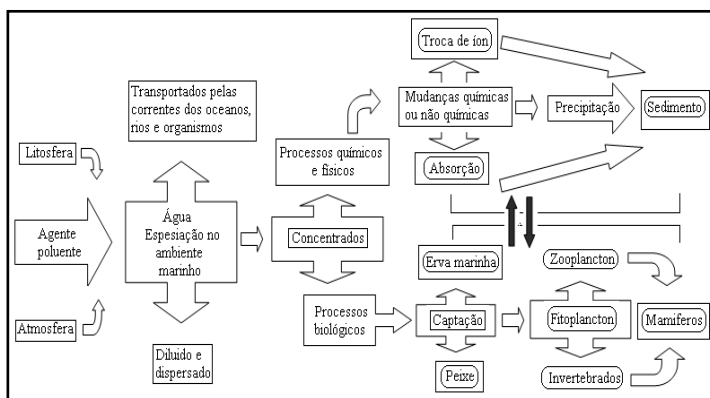
2.3.9 Fontes de elementos-traço no meio ambiente

Os elementos-traço formam menos que 1% dos constituintes da crosta terrestre. Os macros elementos O, Si, Al, Fé, Ca, K, Mg, Ti, H, P

e S compreendem 99% da crosta terrestre. Os elementos-traço ocorrem como impurezas de muitos cristais de minerais primários. Estes minerais primários ocorrem em rochas ígneas resultantes do resfriamento e posterior solidificação do magma. Em rochas sedimentares, os elementos traço ocorrem adsorvidos aos minerais secundários, os quais são produtos do intemperismo, desintegração e decomposição química de rochas primárias. Minerais primários e secundários diferem muito no conteúdo de elementos-traço nas rochas ígneas e sedimentares (ALLOWAY; AYRES, 1993).

Entende-se por “contaminação do meio ambiente” a introdução pelo homem, direta ou indireta, de substâncias ou energia no meio marinho, incluindo os estuários que produzem ou podem produzir efeitos nocivos, tais como danos aos recursos vivos e a vida marinha, perigosos para a saúde humana, a obstrução das atividades marítimas, incluindo a pesca e outros usos legítimos do mar, deteriorização da qualidade da água do mar para sua utilização e menosprezo das áreas de lazer (NAÇÕES UNIDAS, 1984, apud ESCOBAR 2002). De acordo com esta definição, a contaminação das bacias hidrográficas é considerada com a inclusão dos “estuários”. A figura 14 mostra o movimento dos poluentes na hidrosfera.

Figura 14 - Movimentos dos poluentes na Hidrosfera



Fonte: Fergusson (1982).

As fontes Antropogênicas dos elementos-traço como resultado das atividades humanas na terra, como fertilizantes e pesticidas são fontes primárias. Existem também as fontes secundárias provenientes de atividades como fundições e pulverizações.

2.4 PRINCIPAIS ELEMENTOS-TRAÇO DE INTERESSE DO TRABALHO

2.4.1 Cromo

Segundo ALBERT (1985), o cromo é um elemento-traço branco azulado muito duro, pertencente ao grupo VI dos elementos de transição. O cromo Hexavalente (Cr^{6+}) é mais tóxico que o trivalente (Cr^{3+}). Este último se encontra na cromita, mas, ao entrar em contato com o oxigênio do ar, se oxida convertendo-se em Cr^{6+} . O cromo nunca se encontra em estado livre na natureza, porém seus compostos estão muito disseminados.

Alguns minerais e pedras preciosas devem sua cor ao cromo. A fonte mineral mais importante de cromo é a cromita (FeOCr_2O_3), utilizada para fins comerciais. Os compostos de cromo desempenham funções conhecidas nos processos vitais de alguns organismos e, inclusive, encontram-se em cinzas de animais e vegetais. Não obstante, sabe-se também que estes compostos têm efeitos nocivos nos seres humanos quando se encontram em concentrações acima das naturais.

Na civilização moderna, o cromo e seus compostos são muito importantes para diversos usos, dentre eles a utilização como corantes, pigmentos e mordentes de tecidos; porém, é primordial considerar sua toxicidade no meio de trabalho e no meio ambiente geral, pois os vapores e dejetos de cromo se espalham através da atmosfera pelo mundo todo e ocasionam danos desde leves como irritações, até graves como câncer. Assim, torna-se indispensável conhecer a toxicologia do cromo.

2.4.1.1. Toxicidade do cromo

Entre os efeitos produzidos por o cromo segundo a BMCISQ, 2004 temos:

Efeito no Ambiente Abiótico: Em lugares próximos a indústrias que trabalham com compostos do cromo, observa-se a presença de pó, de dejetos no processo da fabricação de cromato e também em chaminés. Produz também corrosão nas pinturas de casas, automóveis e, além disso, os compostos de cromo podem entrar no organismo por exposição acidental.

Efeito no meio biótico: O cromo VI é liberado na atmosfera, solo e água durante a manufatura e eliminação de produtos e insumos

contendo cromo VI, ou na queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou gás). As partículas de cromo VI assentam em menos de 10 dias, dependendo das suas dimensões, da chuva e do vento e ligam-se fortemente às partículas do solo. Pequenas quantidades podem ser levadas até corpos d'água. O cromo VI na água adere-se às partículas em suspensão que sedimentam, com dissolução muito pequena. Na Austrália o nível máximo permitido em água doce de 0,01 mg/L e na água de mar de 0,05 mg/L. Nos EUA na água potável é de 100 µg/L.

O cromo VI penetra facilmente nas membranas biológicas, formando complexos com o DNA, tendo ainda potencial ação oxidante sobre o mesmo. Altera a função de enzimas, os parâmetros químicos do sangue, diminui a resistência a agentes patogênicos, causa alterações de comportamento, perda de apetite, alterações histopatológicas, inibição da fotossíntese e alterações populacionais.

No ecossistema, o cromo VI pode ter efeitos tóxicos entre moderados e agudos sobre plantas, aves, peixes, mamíferos, etc. Há um grande potencial para sua acumulação em peixes.

Os principais danos na saúde humana são:

- Dano gastrintestinal.
- Insuficiência hepato-renal.
- Lesões nasais, cutâneas, hepáticas e renais.

Ademais, os compostos de cromo podem penetrar no organismo por exposição crônica e afetar vários sistemas. Quando os compostos de cromo são ingeridos por longo tempo, produzem irritações, úlceras, hepatite, etc.

2.4.2 Níquel

O níquel puro é um metal relativamente duro prateado que ocorre naturalmente na crosta terrestre. Com propriedades químicas que lhe permitem combinar-se com outros metais formando ligas, com um brilho amarelado, devido à formação de óxidos.

Muito dos compostos do níquel são solúveis em água e insolúveis em amônia e de meia solubilidade em ácido clorídrico, ácido sulfúrico a quente e são solúveis em ácido nítrico.

O níquel se encontra na crosta terrestre em uma concentração média de 0,008%, com relação à terra a concentração média do níquel é estimada em 2%, em peso, tornando-se o quinto elemento em abundância depois do ferro, do oxigênio, do magnésio e do silício. Nos mananciais, a concentração do níquel se encontra entre 2,0 a 10,0 µg/L, e as concentrações do níquel encontradas nos oceanos são menores,

variando entre 0,2 a 0,6 $\mu\text{g/L}$ (DUKE 1980; MASTROMATTEO 1986 e WHO, 2000).

2.4.2.1 Toxicidade

Em uma exposição laboral de 8 horas diárias e 40 horas semanais, a concentração de Ni e seus compostos solúveis não deve superar aos 0,05 mg/cm^3 . Suspeita-se que o sulfeto de níquel em forma de vapor ou em gases sejam cancerígenos. O níquel tetracarbonilo ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), gerado durante o processo de obtenção deste metal, é um gás extremamente tóxico (C A R N E S et al., 2009; ATSDR 2005).

Em pequenas quantidades, o níquel é essencial, porém, quando ingerido em grandes quantidades, pode ser perigoso para a saúde humana. A ingestão de altas quantidades de níquel origina as seguintes consequências: elevadas probabilidades de desenvolver câncer de pulmão, nariz, laringe e próstata, enfermidades e náuseas após da exposição ao gás de níquel, embolia pulmonar, falhas respiratórias, defeitos de nascimento, asma e bronquite crônica, reações alérgicas e desordens cardíacas. Desconhece-se o acúmulo do níquel em plantas ou animais, como resultado o níquel não se biomagnifica na cadeia alimentar. Os compostos que contém níquel podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (niquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce (ATSDR 2005).

2.4.3 Cobre

O cobre apresenta quatro estados de oxidação: metálico (Cu^0), íon cuproso (Cu^+), íon cúprico (Cu^{2+}) e íon trivalente (Cu^{3+}). Sua abundância isotópica natural é de 69,17% para o ^{63}Cu e de 30,83% para ^{65}Cu . Dentre suas propriedades, destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, baixa corrosividade (ou resistência à corrosão), capacidade de se amalgamar e aspecto agradável (WHO, 1998; ATSDR, 1990; BARCELOUX, 1999). Pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se na natureza tanto na forma elementar como metálica.

2.4.3.1 Toxicidade

A toxicidade do cobre geralmente decresce com aumento da dureza da água, provavelmente pela competição entre cálcio e cobre pelos sítios de adsorção em superfícies biológicas. Assim, quanto maior a concentração de cálcio menor a adsorção de cobre. Vários estudos correlacionam à toxicidade do cobre a atividade do íon cúprico.

A disponibilidade do cobre em sedimentos é influenciada pela presença de sulfetos, comuns nas águas doces e salgadas. Esses sulfetos solúveis em solução ácida fraca, denominados sulfetos ácidos voláteis (SAV), são um fator-chave no controle da toxicidade de vários elementos-traço, entre eles o cobre. A toxicidade dos elementos-traço não é observada quando estes se ligam aos sedimentos e quando a concentração de SAV é maior do que a soma da concentração molar dos elementos-traço ali presentes (WHO, 1998).

A toxicidade aguda decorrente da ingestão de cobre não é frequente em seres humanos e usualmente relacionados à ingestão acidental por alimentos (WHO, 1998). Vários casos de exposição aguda única foram relatados na literatura. Tais relatos referem-se ao uso de sulfato de cobre nas doses de 0,4 a 100 mg. Cu e os sintomas apresentados foram vômito, sensação de ardor epigástrico, diarreia, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, neurotoxicidade, aumento da pressão sanguínea e frequência respiratória (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrilas das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase e glutathione redutase, os quais são responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais. A inibição da glicose-6-fosfatase leva à hemólise. A intoxicação aguda por cobre causa erosão do epitélio gastrintestinal, associado à necrose centrilobular do fígado e necrose tubular dos rins (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

A exposição crônica pode levar a um espessamento e esverdeamento da pele, dentes e cabelo. Em nível pulmonar, pode-se observar a irritação das fossas nasais, úlceras e perfuração de septo, além de hepatotoxicidade. Pode diminuir a fertilidade em animais de experimentação, tanto em machos como em fêmeas.

2.4.4 Cádmi

Este elemento pertence ao grupo II B da Tabela periódica e se encontra no subgrupo onde incluem também o zinco e o mercúrio. Sua Valência é 2. As solubilidades dos sais de cádmio na água são variáveis, já que os halogênios, o sulfato e o nitrato são relativamente solúveis. Entretanto, o óxido, o hidróxido e o carbonato são praticamente insolúveis na água (BADILLO, 1985).

2.4.4.1 Toxicidade

A ingestão de alimentos ou bebidas contaminados com cádmio pode originar transtornos agudos no trato gastrointestinal. Os sintomas incluem náuseas, salivação, vômito, dor abdominal tipo cólica e dor de cabeça. Nos casos mais severos, pode apresentar diarreia e choque.

No sistema ósseo, os efeitos se relacionam com o dano ao rim, já que o cádmio interfere no metabolismo do cálcio. Em animais de experimentação com deficiência de cálcio, a retenção de cádmio foi mais elevada que nos animais com uma dieta normal de cálcio. O cádmio acelera também o processo de osteoporose causado pela deficiência de cálcio.

2.4.5 Chumbo

O chumbo é um elemento relativamente abundante que se encontra no ar, água, solo, plantas e animais. Suas fontes naturais são as erosões de solos, os desgastes dos depósitos dos minerais de chumbo e as emissões vulcânicas. Sua proporção na crosta terrestre é aproximadamente de 15 mg/kg e a quantidade total se estima em $3,8 \times 10^{14}$ toneladas. Do ponto de vista comercial, os minerais mais importantes são a galena (sulfeto de chumbo, PbS), a cersusita (carbonato de chumbo, $PbCO_3$). A galena é a principal fonte de produção de chumbo e se encontra geralmente associada com diversos minerais de zinco e, em pequenas quantidades, com cobre, cádmio, ferro, etc.

2.4.5.1 Toxicidade

Segundo LARINE (1997), às quantidades de chumbo introduzidas diariamente no organismo humano se tem valor de 300 a 460 µg, que corresponde fundamentalmente aos alimentos (220 a 400 µg), água (10 a 100 µg) e ar urbano (20 a 80 µg).

No homem, a intoxicação depende do tipo de composto do chumbo, a intoxicação crônica se apresenta geralmente pela absorção de óxidos, carbonatos e outros compostos solúveis em água através do trato digestivo. A intoxicação aguda é menos frequente e pode resultar da inalação de partículas de óxido de chumbo. A intoxicação por chumbo orgânico geralmente se deve à inalação de chumbo tetraetila, o qual é altamente volátil e lipossolúvel.

Um dos sintomas mais comuns de intoxicação aguda é a dor típica da cólica gastrointestinal. A princípio, existe um estado de anorexia, com sintomas de dispepsia e prisão de ventre e, depois, um ataque de dor abdominal generalizado. Outros sintomas que se pode apresentar é diarreia, sabor metálico na boca, náusea e vômitos, fadiga, insônia, debilidade, etc. As concentrações de chumbo no sangue associadas com a intoxicação se encontram num intervalo de 80 a 100 µg/100 mL e em outras ocasiões encontra-se até 300µg/100mL do sangue (BADILLO, 1985)

2.5 TESTES TOXICOLÓGICOS

Testes toxicológicos são utilizados para avaliar as concentrações e a duração da exposição a agentes xenobióticos para produzir um efeito pré-determinado, ou seja, um teste toxicológico é desenvolvido para mensurar o grau da resposta produzida por um nível específico de estímulo - concentração do composto em estudo (RAND e PETROCELLI, 1985).

2.5.1 Toxicidade aguda

O efeito toxicológico agudo é uma resposta rápida e muitas vezes abrupta dos organismos aquáticos a um determinado estímulo, que se manifesta em geral num intervalo de 0 a 96 horas. Normalmente o efeito

é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede, como por exemplo, o estado de imobilidade em alguns crustáceos como a *Daphnia magna* (COONEY, 1995).

Grandes partes dos testes de toxicidade aguda envolvem a exposição de grupos de organismos a diferentes concentrações da substância a ser testada através de diferentes diluições de uma mesma amostra. A morte dos organismos é a resposta mais comum nos testes de toxicidade aguda.

Os resultados dos testes de toxicidade aguda são expressos como o percentual de organismos mortos e/ou imobilizados em cada concentração e como a CL50 e/ou CE50 que é a expressão matemática da dose e/ou concentração da substância que provoca a morte/imobilização de 50% da população exposta (PARRISH, 1995).

Testes de toxicidade aguda são amplamente utilizados, pois fornecem uma resposta rápida sofrida pelos organismos expostos à determinada substância, em um curto período de tempo, é de fácil execução e apresentam um baixo custo (Aragão e Araújo, 2006).

Ao selecionar determinada espécie para ser utilizada como organismo-teste em testes de toxicidade, a sensibilidade deste organismo deve ser observada. É necessário que determinada espécie seja bastante sensível a uma diversidade de agentes químicos, de maneira que possibilite a obtenção de resultados precisos, garantindo desta forma boa repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados (BERTOLETTI & DOMINGUES, 2006).

As espécies *D. magna* e *V. fischeri* atendem a vários critérios para a seleção de um organismo-teste. Estes organismos têm sido utilizados em testes de toxicidade agudos e crônicos, tendo inúmeras pesquisas e trabalhos publicados relatando informações sobre as técnicas de cultivo, os requisitos de temperatura, luz e nutrientes e sobre sua resposta a diversas substâncias tóxicas (BURATTINI et al., 2004; ISO 11348-3. 2007; ISO 6341. 1996 e DIN 38412. 1989).

Testes de toxicidade aguda realizados por Pivato e Gaspari, 2006 para determinar a toxicidade do lixiviado proveniente de aterros sanitários italianos com a *V. fischeri* mostraram ser tóxico e muito tóxico. Estes organismos para este tipo de lixiviado, de aterros velhos mostrou-se eficientes. Com relação a *D. magna* os testes de toxicidade aguda realizados por Brentano, 2006 mostraram um elevado potencial tóxico para o lixiviado bruto e ausência de toxicidade para o lixiviado tratado.

2.6 MODELAGENS MATEMÁTICAS

Um modelo matemático de um sistema dinâmico pode ser definido como uma equação, ou um conjunto delas, que representa a dinâmica desse sistema com precisão, ou pelo menos de uma forma bastante razoável. A obtenção de um modelo matemático aceitável é a primeira e a mais importante parte a ser considerada na análise do sistema. Um modelo matemático pode não ser único para um determinado sistema e nem mesmo pertencer a um único domínio, podendo, por exemplo, ser formulado nos domínios do tempo ou da frequência, dependendo do sistema considerado e de suas circunstâncias particulares, e assumindo, assim, diferentes formas (OGATA, 2003).

Construir o modelo matemático de um sistema significa obter a equação ou o conjunto de equações, que representam sua dinâmica. Algumas etapas importantes que podem ser tomadas como prioritárias nos estudos para a obtenção de um modelo matemático de um sistema como definir e compreender o que se deseja modelar e seus componentes. Em sistemas complexos, pode ser utilizada a modelagem por subsistemas, de forma que seja simplificado o processo, de atingir as percepções e formulações das hipóteses a serem consideradas, equacionar modelos, solucionar as equações, examinar e validar a solução e as hipóteses, aceitando ou não o modelo obtido (DORF & BISHOP, 2001). A final deve ser resolver o problema da maneira mais simples possível, e não complicá-lo desnecessariamente (BASSANEZI & FERREIRA 1998).

Alguns modelos são tão complicados de resolver manualmente, que é necessária a utilização de programas estatísticos. Estes programas podem ser considerados como ferramentas de grande ajuda para a realização de cálculos trabalhosos e também para a validade do modelo na comparação dos dados experimentais com os dados preditos. Exigisse métodos estatísticos para determinar quão significativos é o ajuste e como comparar a qualidade do ajuste obtido com outros modelos. Programas como Curve Expert, Gnuplot, Statisc 7.0 e Minitab 16 são muito valiosos para auxiliar este tipo de atividade.

Segundo PEGOLLO (2005) em forma resumida abordagem matemática de um determinado sistema pode basear-se nos seguintes tópicos:

- Definir e compreender o sistema e seus componentes;
- Formular o modelo matemático e listar as hipóteses necessárias;
- Decidir por qual abordagem o modelo será construído;

- Escrever as equações diferenciais que descrevem o modelo;
- Solucionar as equações;
- Examinar e validar o modelo e as hipóteses consideradas;
- Reprojetar ou reanalisar o sistema, caso necessário;
- Diminuir a importância das experiências no próprio local, conseguindo as respostas a assuntos particulares entre determinadas hipóteses alternativas;
- Priorizar, interpolar, aproximar, extrapolar e prever dados;

2.6.1 Modelos mecanísticos e modelos empíricos

Para o uso de modelos matemáticos em pesquisa, existe pelo menos duas abordagens, sendo que sua escolha depende do que se espera que o modelo seja: mecanístico ou empírico. Não existe uma fronteira bem definida entre estes modelos, razão pela qual é normal encontrar modelagem compreendendo a mistura destes modelos.

Os modelos mecanísticos são construídos antes de fazer os experimentos, pensando no possível mecanismo de desenvolvimento e deduções originada do mesmo, As hipóteses criadas serão testadas pelo experimento para definir o modelo a ser usado. Porém, o pesquisador cria mentalmente o mecanismo, sendo guiado pelos dados existentes e o conhecimento para este mecanismo, criando sua própria combinação do uso empírico e da sua intuição.

No modelo empírico se pressupor a existência de um mecanismo após da realização do experimento, adaptando os dados ao modelo preexistente, desta maneira se inicia uma investigação como um empírico e a termina como um mecanista. De forma geral, o pesquisador se desenvolve entre os dois métodos de modelos, o progresso alcançado pode ser por qualquer dos dois métodos e possivelmente com os dois (método mecanístico-empírico), de modo de alcançar o resultado desejado.

2.6.1.1 Pontos fortes do método mecanístico

- As variáveis escolhidas para o modelo além de terem significado científico devem fornecer informações do sistema real.
- Separadamente, as variáveis podem ser analisadas e o alcance de um parâmetro afeta o comportamento de todo o sistema. São designadas prioridades as variáveis analisadas com a finalidade de

conhecer seu comportamento no sistema e a possíveis modificações para trazer bons resultados.

- Para modelo mecanístico seria bom ter um maior número de variáveis do que o correspondente modelo empírico. Desta maneira, fica menos adequado simplificar os dados e mais complexo obter estimativas de respostas do sistema ou extrapolar e pode ser difícil para propósitos comparativos.

- O modelo mecanístico, é construído propondo uma forma disciplinada pelo qual este modelo possua solução, analisando os diferentes aspectos do sistema que são poucos compreendidos nos quais as hipóteses razoáveis são difíceis de conhecer.

2.6.1.2 Pontos fortes do método empírico

- Objetivo principal está em delinear a resposta do sistema, dando pouca importância nas razões do mecanismo desenvolvido pelo sistema.

- Resume boa parte dos dados em termos de variáveis apropriadas. O resumo é fundamental para alcançar respostas para o sistema, de maneira de poder interpolar e extrapolar as informações, e também para finalidade de comparação.

- Facilidade de construção do modelo e simplicidade.

- A principal desvantagem deste modelo é que os parâmetros são frequentemente quantidades sem significado físico ou biológico.

- Quando a partir de um modelo empírico podemos comparar diferentes tipos de situações, esperamos que as diferenças desses tipos sejam refletidas na alteração de uma única variável do modelo e passa a ser importante, atribuindo um certo significado científico a aquela variável, podendo esta ser uma tentativa de construir um modelo mecanístico que tenha como resultado as mesmas equações ou alguma semelhante.

2.6.2 Modelos matemáticos e equações diferenciais

Um problema real não pode ser representado de maneira exata, em toda sua complexidade, por uma equação matemática ou um sistema de equações. Porém, se trabalhamos com as variáveis essenciais do fenômeno observado, o modelo matemático que simula tal fenômeno poderá levar a soluções bastante próximas daquelas observadas na realidade.

É muito frequente, em se tratando de modelar um fenômeno ou um experimento qualquer, obtermos equações que envolvam as

“variações” das quantidades (variáveis) presentes e consideradas essenciais. Desta forma, as leis que regem tal fenômeno são traduzidas por equações de variações. Quando estas variações são instantâneas, o fenômeno se desenvolve continuamente e as equações matemáticas são denominadas equações diferenciais, ao passo que, se as variáveis envolvidas forem discretizadas, isto é, funções de uma rede de pontos, em que temos as médias das variações, então as equações que descrevem o fenômeno serão denominadas equações de diferenças. Quando observamos a desintegração (variação) de uma substância, constatamos que o número de variações por unidade de tempo é proporcional à quantidade de substância presente em cada instante. Assim, se $x = x(t)$ representa a quantidade de substância presente em cada instante t , a equação matemática que representa o fenômeno é dada por a equação 1.

$$\frac{dx(t)}{dt} = \lambda X(t) \quad (1)$$

Onde $\frac{dx}{dt}$ representa a variação sofrida pela substância e λ é designada pela constante do decaimento ou constante de desintegração. Se $X(0) = X_0$, então, equação 2.

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda X \quad (2)$$

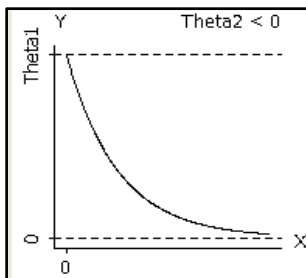
Onde $\lambda > 0$ é usamos o sinal negativo porque a concentração da substância diminui com o passar do tempo e, portanto, $\frac{dx}{dt} < 0$.

A solução particular da equação é dada por a equação 3.

$$X = X_{(0)}e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Este tipo de decaimento exponencial é representado pela seguinte curva obtida com ajuda do programa estatístico Minitab 16 (Figura 15).

Figura 15 - Decaimento exponencial de um composto.



Onde $\Theta_2 = -\lambda$ e $\Theta_1 = X$

Este tipo de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem tem sido aplicado com sucesso em modelos matemáticos considerados simples tais como modelos de desintegração (decaimento) radioativa (FRIEDLANDER et al., 1981), resfriamento de um corpo - difusão de calor (Lei do resfriamento de Newton), cinética de transferência de massa modelo de Elovich (NCIBIA et al., 2009). Absorção de drogas (SILVA, 2010) e transferência de metais pesados (SILVA; BERGAMASCO; VENDITE, 2007).

2.6.3 Modelos matemáticos compartimentais

Os modelos compartimentais constituem uma abordagem clássica na estimativa de taxas de transferências. Cada etapa é tratada como um compartimento. Informações sobre a velocidade com que o elemento-traço é transferido do sistema podem ser associadas às taxas de variações no tempo das concentrações dos elementos-traço em cada compartimento. Matematicamente, a modelagem compartimental adotada resulta em um sistema de equações diferenciais ordinárias, cujas soluções não são lineares com respeito aos parâmetros de interesse.

Segundo BASSANEZI & FERREIRA (1988), a forma geral de um sistema compartimental com p compartimento é dada pela seguinte equação:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^p k_{ji}x_j - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^p k_{ij}x_i - k_{io}x_i + b_i u_i(t) \quad (4)$$

Onde $x_i(0) = \lambda_i$ conhecido. Por simplicidade e por ser mais utilizado em aplicações. Considerasse tal sistema linear.

$$x_i = x_i(t)$$

é a quantidade de material (ou concentração) existente no compartimento i , no instante t .

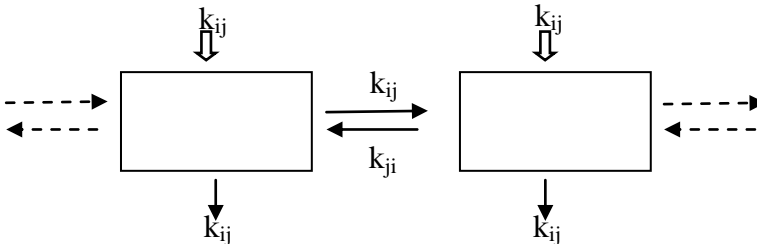
$$k_{ji} x_j$$

é o fluxo do compartimento j para o compartimento i , isto, é, diretamente proporcional à quantidade x_j , mais independente da quantidade de x_i do compartimento receptor. O índice 0 denota o meio ambiente e as constantes k_{ij} são consideradas todas positivas.

$$b_i u_i(t)$$

é o fluxo do meio ambiente (input) para o compartimento receptor i . A figura 16 mostra a ilustração para a equação (1) para dos p compartimentos.

Figura 16 - Sistema de transferência de compostos entre dois compartimentos



Se o sistema tiver apenas um compartimento, o sistema da equação (4) toma a forma de uma equação de primeira ordem linear, mas os ajustes a serem realizados podem ser não lineares, dependendo das estimativas das variáveis a ser analisadas.

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_{i0}x_1 + b_i u_i(t) \quad (5)$$

Um exemplo de tal modelo é dado pela velocidade de decaimento da concentração de uma substância

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \quad (\text{neste caso } b_1 = 0 \text{ na equação 5})$$

2.6.4 Modelos matemáticos determinísticos e dinâmicos

Estes modelos não permitem que as variáveis sejam aleatórias. Além disso, suas características operacionais devem ser relações exatas, e não funções de densidade de probabilidade. As variáveis modificam-se com o tempo, tornando-o um fator de grande importância na sua representação. Nestes modelos, o tempo é representado de duas formas: discreta ou contínua (NAYLOR et al., 1977; PESSOA et al., 1997).

As variáveis são atributos necessários para descrever as interações entre as entidades do sistema, relacionando um componente a outro. Podem descrever entidades ou variáveis auxiliares aos cálculos necessários. Recebem esse nome porque podem sofrer alterações nos valores das entidades que representam.

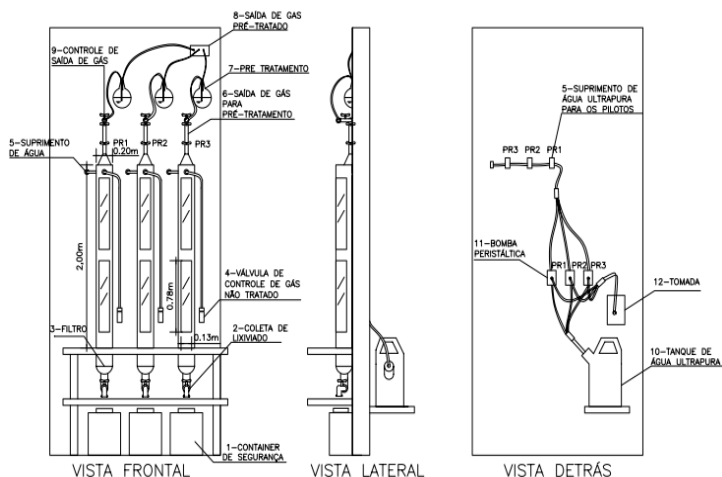
Tendo em conta as abordagens anteriores sobre os diferentes modelos matemáticos e os resultados obtidos pelos reatores pilotos, aplicaremos o modelo compartimental de um só compartimento proposto por BASSANEZI & FERREIRA (1988) com ajudas das equações diferenciais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MONTAGEM E OPERAÇÃO DOS REATORES PILOTO SIMULADORES DE LIXIVIADO PRODUZIDO EM ATERRO SANITÁRIO

Foram construídos três reatores pilotos (Figura 17) que simulam um aterro sanitário, denominados reator piloto 1 (RP1), reator piloto 2 (RP2) e reator piloto 3 (RP3), com dimensões de 2 m de altura e 200 mm de diâmetro. Duas janelas de acrílico (78 x 13 cm) foram instaladas em cada reator, para visualização. A parte superior do piloto foi fechada com uma tampa de PVC e nesta tampa foi acoplado um sistema de simulação de chuva e saída de gases para um sistema de tratamento. Na parte inferior, foi colocada uma camada suporte de seixos para facilitar a percolação do lixiviado e evitar a colmatção. A estrutura foi fechada com uma tampa de PVC, onde foi instalada uma torneira para a coleta do lixiviado.

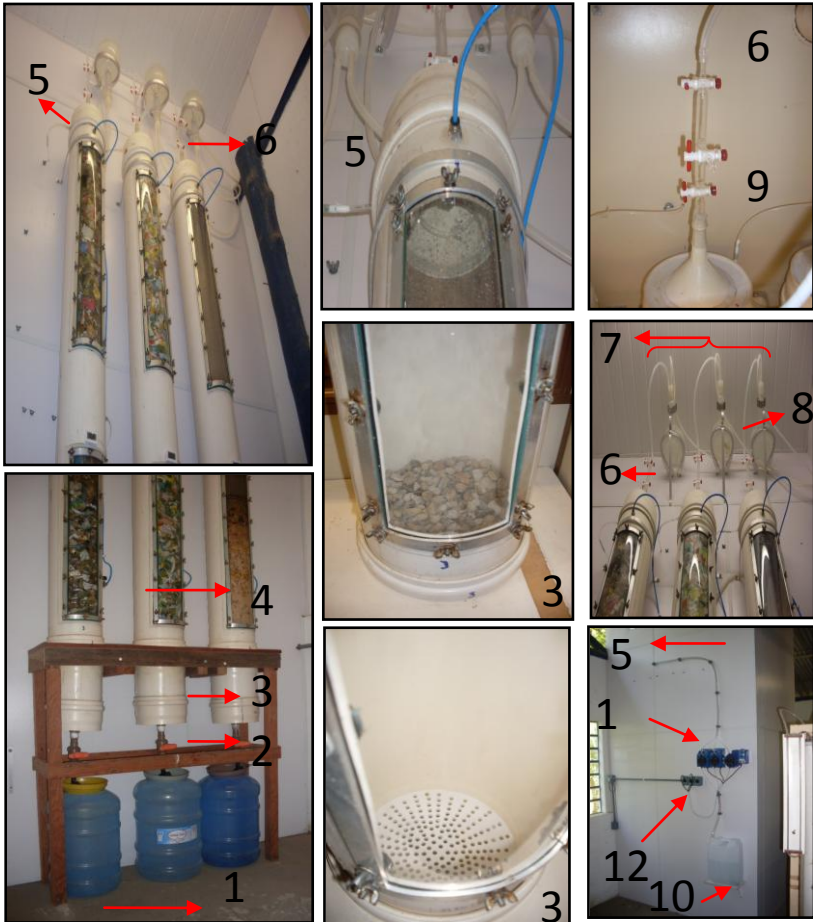
Figura 17 - Esquema dos três pilotos que simulam um aterro de RSU.



1- Recipiente de segurança. 2- Válvulas para coleta do lixiviado. 3- Filtro. 4- Controle da saída do gás não tratado. 5- Entrada de água ultrapúrea para os pilotos. 6- Saída do gás para pré-tratamento. 7- Pré-tratamento.

8- Saída do gás pré-tratado. 9- Controle da saída do gás. 10- Reservatório de água ultrapúrea. 11- Bombas peristálticas. 12- Tomada.

Continuação da tabela 17 - Esquema dos três pilotos que simulam um aterro de RSU.



3.1.1 Resíduos utilizados, preenchimento dos pilotos

Três tipos de resíduos foram utilizados para o preenchimento dos pilotos: 1) resíduos orgânicos (RO), provenientes de um restaurante universitário; 2) RSU sintético (RSU-S) que foi composto a partir de dados de uma análise de composição gravimétrica de RSU da região norte da cidade de Florianópolis - SC – Brasil (BORGES, 2009, comunicação pessoal) e 3) RSU provenientes da coleta da região norte da cidade de Florianópolis-SC-Brasil (RSU-C) e coletada na usina de triagem da COMCAP (Companhia Melhoramentos da Capital) no ano de 2009. O RP1 foi preenchido com 100% de RO. O RP2 foi preenchido com uma mistura de RSU-S e RO, simulando a composição de resíduos de um aterro. O RP3 foi preenchido com RSU-C. A gravimetria dos RSU dos reatores RP1, RP2 e RP3 foi realizada conforme ABNT NBR 10007-2004.

A composição gravimétrica final dos reatores pilotos e a concentração dos elementos-traço presentes nos mesmos são descritas na Tabela 25. O material inserido em cada um dos três pilotos foi compactado até atingir uma densidade equivalente a $0,4 \text{ t/m}^3$. Os pilotos foram mantidos à temperatura de $34 \pm 5^\circ\text{C}$ durante todo o experimento.

Tabela 25 - Composição gravimétrica dos resíduos introduzidos nos reatores pilotos.

RSU	RP1		RP2		RP3	
	Massa (g)	Massa (%)	Massa (g)	Massa (%)	Massa (g)	Massa (%)
Resíduos Orgânicos	25231	100	13040	51,8	12130	48,1
Sacos de Supermercado	-	-	889	3,5	1264	5
Sacos Plásticos Pretos	-	-	404	1,6	361	1,4
Copos Plásticos	-	-	202	0,8	289	1,1
Embalagens de Doces	-	-	121	0,5	253	1
Garrafas PET	-	-	2424	9,6	1444	5,7
Papéis Jornais	-	-	1064	4,2	725	2,9
Folhetos de Papéis	-	-	1596	6,3	2901	11,5
Isopores Azuis	-	-	1	0,004	67	1,1
Isopores Brancos	-	-	14	0,1	605	9,6
Luvras Cirúrgicas	-	-	55	0,2	76	0,3
Fraldas	-	-	495	2	1438	5,7
Metais	-	-	230	0,9	130	0,5
Multicamadas	-	-	950	3,8	400	1,6
Tecidos	-	-	2690	10,7	410	1,6
Vidros Brancos	-	-	801	3,2	46	0,2
Vidros Marrons	-	-	89	0,4	4	0,02
Outros	-	-	166	0,7	2688	2,7
Totais	25231	100	25231	100	25231	100

Fonte: Borges. (2009) (comunicação pessoal); Restrepo (2009).

3.1.2 Operação do piloto

Após o preenchimento, o sistema de simulação de chuvas foi acionado iniciando a operação e monitoramento dos lixiviados produzidos. O simulador de chuva foi programado para introduzir água ultrapura semanalmente, de acordo com a média de precipitação mensal dos últimos 30 anos para a região da Grande Florianópolis - Santa Catarina – Brasil (EPAGRI/ CIRAM/INMET, 2009). Os gases produzidos foram tratados por lavagem em uma solução saturada de hidróxido de sódio. Os pilotos foram operados durante 17 (dezesete) meses.

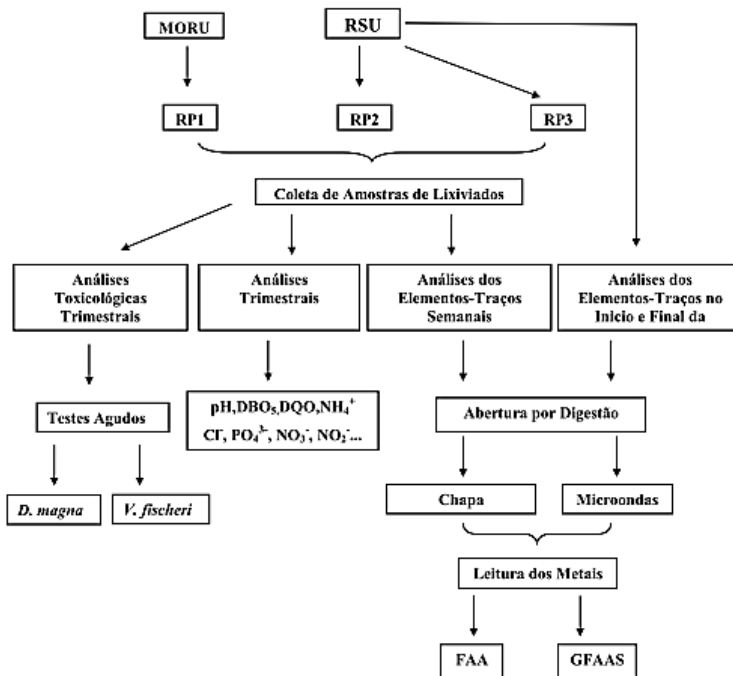
3.2 COLETAS DAS AMOSTRAS DE RSU

Foram realizadas duas coletas de amostras dos RSU de cada reator piloto no início e no final da pesquisa. As amostras coletadas foram homogêneas, trituradas, peneiradas (diâmetro 45 e 75 mesh) e, posteriormente, foram retiradas alíquotas para análise dos elementos-traço. Também foram analisados individualmente os principais RSU.

3.2.1 Coleta das amostras de lixiviado

As coletas das amostras foram realizadas semanalmente para análises das concentrações dos metais para a modelagem de transferência e trimestralmente para as análises físico-químicas e toxicológicas (Figura 18). Assim, a cada três meses, houve coincidência nas campanhas de amostragem. A frequência das coletas foi estabelecida baseada na necessidade de obter-se o maior número de dados possíveis, para melhor caracterizar as variáveis físico-químicas e os efeitos toxicológicos. Ainda, o modelo matemático de transferência utilizado tem como principal variável o tempo, significando que, quanto maior o número de dados no tempo, as taxas de transferência serão mais representativas.

Figura 18- Fluxograma metodológico das coletas das amostras dos RSU e lixiviado para as análises físico-químicas e toxicológicas



O volume coletado de amostras foi de 400 mL e 1000 mL para as campanhas semanais e trimestrais, respectivamente, com auxílio de um frasco de polietileno. A frequência de coleta trimestral foi determinada em função de que em intervalos menores de tempo as amostras não apresentariam diferenças significativas nas concentrações em algumas variáveis analisadas (CLÉMENT et al., 1996). Cinco baterias de análises (denominadas a, b, c, d, e) foram realizadas com as amostras coletadas trimestralmente. As amostras foram armazenadas e congeladas em um freezer a -20°C para posterior análise. Para serem analisadas, as amostras foram descongeladas à temperatura ambiente por um período de 15 horas, seguido de 2 horas de sedimentação do material em suspensão. O sobrenadante foi coletado para as análises físico-químicas e para os testes de toxicidade. O excesso de lixiviado produzido no interior dos pilotos foi retirado após cada amostragem e destinado a tratamento adequado.

3.3 ANÁLISES LABORATORIAIS

3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS PARA TESTES DE TOXICIDADE

A Tabela 26 apresenta as variáveis físico-químicas analisadas e os métodos utilizados.

Tabela 26 - Variáveis físico-químicas analisadas e os métodos utilizados.

Variáveis	Unidade	Método	Equipamento
pH		pH Analion 2000 Micoprocessado	pH Analion 2000 Micoprocessado
DBO ₅	mg.L ⁻¹	SM* - 5210C	Estufa de DBO e bandeija BOD TRAK II - HaCH
DQO	mg.L ⁻¹	SM - 5220D	Espectrofotômetro HACH DR3900
DBO ₅ /DQO	mg.L ⁻¹	-	-
Amônia	mg.L ⁻¹	MCN ***- (Vogel 2002)	Espectrofotômetro HACH DR3900
Cloretos	mg.L ⁻¹	4500 - Cl- B	Bureta titulométrica manual
Condutividade	mS/cm	Condutímetro Lutron CD - 4303	Condutímetro Lutron CD - 4304
Fósforo	mg.L ⁻¹	SM - 4500C	Espectrofotômetro HACH DR3900
Nitrito	mg.N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹	SM - 4500 - N0 ²⁻ B	Espectrofotômetro HACH DR3900
Nitrato	mg.N-N0 ₃ ⁻ L ⁻¹	SM - 4500 - N0 ³⁻ D	Espectrofotômetro HACH DR3900
Sulfato	mg.L ⁻¹	SM - 4500 SO ₄ ⁻² A-E	Espectrofotômetro HACH DR3900
ST	mg.L ⁻¹	SM - 2540B, E	Estufa, Dissecador
STV	mg.L ⁻¹	SM - 2540B, E	Forno, Mufla, Dissecador
STF	mg.L ⁻¹	SM - 2540B, E	
Cr	mg.L ⁻¹	EPA** - 301A	AAS atomição por chama (Varian-50B)
Cu	mg.L ⁻¹	EPA - 3010A	AAS atomição por chama (Varian-50B)

Continuação da tabela 26 - Variáveis físico-químicas analisadas e os métodos utilizados.

Variáveis	Unidade	Método	Equipamento
Pb	mg.L ⁻¹	EPA - 3020A	AAS com forno de grafite (Varian-640Z)
Ni	mg.L ⁻¹	EPA - 3010A	AAS atomição por chama (Varian-50B)
Cd	mg.L ⁻¹	EPA - 3020A	AAS atomição por chama (Varian-50B)

* Standard Methods; ** Environmental Protection Agency; *** Método Colorimétrico de Nessler.

3.3.1.1 Análise dos elementos-traço (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd)

3.3.1.1.1 Abertura das amostras de RSU por digestão ácida com a utilização de microondas

As amostras de RSU foram raladas ou trituradas quando possível, pesou-se uma alíquota de cada componente dos RSU e colocado em vasos de Teflon de 100 mL posteriormente foi adicionado 7 mL de HNO_3 + 1,5 mL de HF + 1 mL de H_2O_2 com variações (Apêndice A1) e colocado no microondas marca Milestone, modelo ETHOS PLUS, Sorisole, Itália. O programa utilizado para digestão foi o sugerido para o equipamento. Após este processo o material digerido foi transferido para tubos de polipropileno (tubos Falcon) e avolumados para 50 mL.

3.3.1.1.2 Abertura das amostras de matéria orgânica dos RSU por digestão ácida com a utilização de chapa aquecedora

Foram pesadas 5 g de amostras individuais de todos os resíduos da composição gravimétrica, homogeneizadas, alíquotas pesando 0,01 g foram transferidas para um erlenmeyer de 125 mL, com uma pipeta adicionou-se lentamente 25 mL de HNO_3 (1:1) em todas as amostras. Foi feito um branco com 25 mL de HNO_3 (1:1) efetuando o mesmo procedimento feito para as amostra da composição gravimétrica. Os erlenmeyers contendo as amostras e o branco foram colocados numa chapa aquecedora e cobertos com um vidro de relógio mantendo a temperatura entre 90 e 95 °C. Após esta etapa, as amostras foram aquecidas durante duas horas, mexendo regularmente para impedir que a amostra não ficasse aderida na parede do recipiente. A temperatura da solução foi verificada periodicamente e ajustada quando necessário. Após duas horas de aquecimento, as amostras foram retiradas da chapa aquecedora e mantidas à temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 50 mL de água ultra-pura, com objetivo de lavar as paredes do recipiente. Por fim, as amostras foram filtradas e analisadas.

3.3.1.1.3 Abertura no lixiviado

Transferiu-se 100 mL da amostra (previamente agitada e acidificada $\text{pH} < 2$ e em triplicata) para um béquer de Teflon de 150 mL. Após esta etapa, adicionou-se 3 mL de HNO_3 concentrado, cobrindo o béquer com um vidro de relógio e foi colocado em uma chapa aquecedora com temperatura entre 90 – 95 °C, até a permanência de 5 mL da amostra. Após o resfriamento à temperatura ambiente, adicionou-se 3 mL de HNO_3 concentrado. O béquer foi coberto com o vidro relógio e colocado novamente na chapa aquecedora, até o composto da digestão ficar transparente. Havendo a necessidade, foram acrescentados pequenos volumes de ácido, para manter a amostra com volume de 3 mL, até completar a digestão, tomando o cuidado para não cristalizar as amostras. Os béqueres contendo as amostras foram resfriados a temperatura ambiente e, posteriormente, adicionado 1 mL (1:1) de HCl (10 mL / 100 mL da solução final). Após, as amostras foram agitadas levemente por 15 minutos para dissolver possíveis precipitações.

Posteriormente, as amostras foram filtradas e ajustadas com água ultra pura até o volume final de 100 mL (Métodos 3010 A e 3020A da EPA sujeito a possíveis modificações de acordo com a complexidade das matrizes e o equipamento utilizado).

3.3.1.2 Leitura das amostras por espectroscopia de absorção

As amostras processadas foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica com atomização de chama e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Os resultados obtidos foram os teores disponíveis e totais dos elementos-traço Cr, Cd, Cu, Ni e Pb, nos três reatores nos diferentes tempos de degradação dos RSU e com três repetições, cujas informações foram submetidas à análise estatística Anova e teste de Tukey, utilizando o programa Statisc 7.0.

3.3.2. Testes toxicológicos

3.3.2.1 Cultivo do Organismo *D. Magna*

O cultivo de *D.magna* foi realizado segundo as normas ISO 6341 (ISO, 1996) e DIN 38412 (DIN, 1989), conforme descrito em Flohr et

al. (2012). Foram utilizados béqueres com capacidade para 1,5L de meio de cultura M4, meio utilizado para crescimento dos organismos. Cada béquer comportou de 25 a 30 indivíduos. Os organismos foram alimentados com cultura algácea de *Scenedesmus subspicatus* produzido conforme ISO 8692 (ISO, 2004), no meio de cultura CHU (CHU, 1942). As culturas foram mantidas em ambiente com temperatura controlada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e em fotoperíodo de 16h de luz e $\text{OD} \geq 2,0$ mg/L.

3.3.2. 2 Teste de Toxicidade Aguda com *D. magna*

Este teste foi realizado segundo a NBR 12713 (ABNT, 2009). Coletou-se 1litro de lixiviado de cada reator mensalmente (durante um período de 15 meses) num frasco de polietileno. Posteriormente, armazenados e congelados num freezer. Antes de testar os lixiviados, foram descongeladas à temperatura ambiente durante um período de 15 horas, seguido de 2 horas de sedimentação do material em suspensão. Para proceder ao teste, o sobrenadante foi subsequentemente recolhido para os testes de toxicidade e baseando-se na exposição de neonatos de *Daphnia magna*, de 2 a 26 horas de idade, em diferentes diluições da amostra por um período de 48 horas.

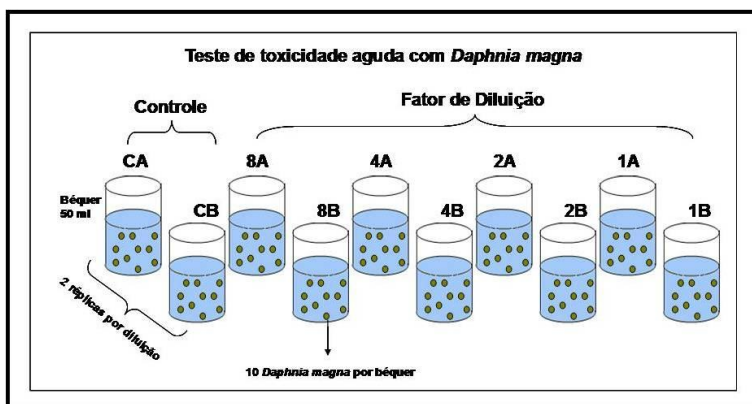
As determinações das diluições utilizadas foram baseadas em ensaios preliminares, o que determinou uma faixa de concentrações entre os fatores de diluições de 1 a 1600. Para cada teste, foi realizado paralelamente um controle negativo, utilizando somente água de diluição (meio ISO), descrito na norma ISO 6341 (ISO, 1996), onde por norma é permitido apresentar no máximo 10% de imobilidade dos organismos.

O teste de cada amostra foi realizado em duplicata, e cada diluição foi preparada em béqueres contendo 25 mL de solução-teste correspondente a diluição. Após o preparo de todas as diluições, foram adicionados 20 organismos por diluição, sendo expostos 10 em cada béquer. A preparação do teste agudo iniciou-se partindo do maior fator de diluição para o menor fator de diluição, sendo iniciado com a preparação do controle. Durante o período de duração do teste agudo (48 horas) os organismos foram mantidos em incubadora em temperatura controlada de $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ sem iluminação e alimentação.

A CE_{50} 48h foi calculada utilizando-se os programas estatísticos recomendado por USEPA 821 - 02- 012 para os dados paramétricos usando o Trimmed Spearman-Kärber Method (HAMILTON et al., 1997). Para os dados não paramétricos, foi preparado um controle,

utilizando somente água de diluição (meio ISO). Após o preparo, a água de diluição permaneceu sob aeração por 12 horas para solubilização total dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH. No controle dos testes, a imobilidade aceita é de no máximo 10%. Durante a elaboração dos testes, cada diluição foi preparada em béqueres de 25 mL, contendo 20 mL de solução-teste. São adicionados 20 organismos por diluição, sendo expostos 10 em cada béquer. Este esquema pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 - Esquema do teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.



Fonte: Fuzinato (2009).

3.3.2.3 Teste Agudo com a bactéria marinha luminescente *V. fischeri*

Os testes foram realizados com equipamento denominado Microtox® 500. Que mede e registra a luminescência emitida pelas bactérias. Foi utilizado como organismo teste bactérias da espécie *V. fischeri* da linhagem NRRL B-11177 provenientes da SDI®, denominado Microtox Acute Reagent®. A opção escolhida para os testes foi baseada na metodologia proposta pela ISO 11348-3 (2007) de acordo com instruções fornecidas pelo software. Os passos realizados para a execução do teste estão demonstrados no apêndice A2.

O sistema Microtox® consiste de um luminômetro com unidade integrada de comando e medição e um termobloco embutido neste luminômetro. Para a realização de testes de toxicidade aguda com *V. fischeri*, foi utilizado como organismo teste a espécie *V. fischeri* da

linhagem NRRL B-11177 provenientes da SDI® , denominado Microtox Acute Reagent®.

O teste de toxicidade foi realizado em temperatura controlada pelo equipamento, que mantém a série de diluições do teste em $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e o reagente bacteriano em $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. A medição da intensidade luminosa emitida pelas bactérias é realizada em 3 momentos: antes da bactéria entrar em contato com a amostra a ser testada, 15 e 30 minutos após o contato da bactéria com a amostra, sendo que 15 minutos é o tempo mais usual.

Os procedimentos a serem executados para a realização do teste são controlados pelo software Microtox Omni 4.0, que é gerenciado pelo próprio equipamento. Para a realização do teste utilizando *V. fischeri*, devem ser tomados alguns cuidados relacionados à amostra a ser testada. Inicialmente, é verificado o pH, oxigênio dissolvido e salinidade da amostra. Se a amostra apresentar pH entre 6 e 8,5, o teste pode ser realizado sem que sejam necessários ajustes de pH. Se necessário o ajuste, este deve ser feito utilizando solução de ácido clorídrico 1N (HCl) ou hidróxido de sódio 1N (NaOH).

O volume de ácido ou base a ser adicionado na amostra não deve exceder 5% do volume total da amostra. A amostra deve ter salinidade mínima correspondente a 20 g/L de Cloreto de Sódio (NaCl), ou seja, ter uma salinidade correspondente a 20% . Em amostras com salinidade inferior é necessária a adição de NaCl para o ajuste osmótico. Por exemplo, em 10 mL de amostra que não tenha salinidade é necessário adicionar 0,20 g de NaCl para o ajuste osmótico.

A concentração de oxigênio dissolvido da amostra não deve ser inferior a 0,5 mg/L, eis que amostras com concentração de OD inferior a este valor podem ocasionar efeito de inibição sobre a 92 luminescência das bactérias indicando toxicidade para a amostra independente de esta apresentar substâncias nocivas.

Além do pH, salinidade e OD, cor e turbidez em excesso, também são considerados interferentes no teste de toxicidade utilizando *Vibrio fischeri*. Amostras coradas podem ocasionar a perda da luminescência devido à absorção de luz. Esta perda de luminescência pode ocorrer quando uma amostra apresenta coloração visível na série de diluições, especialmente na faixa de cores vermelha a marrom (ABNT, 2006^c). Neste caso, deve se realizar o procedimento de correção de cor que consta no software do equipamento.

Amostras com alta turbidez devem ser deixadas em repouso para sedimentação por 1 h e/ou centrifugadas por 10 minutos em uma rotação de 5000 G, sendo possível ainda realizar a filtração da amostra. Após a

verificação dos possíveis interferentes, é realizado então o teste de toxicidade aguda utilizando *V. fischeri*.

Para que o teste seja considerado válido, deve ser realizado previamente um teste de sensibilidade do lote de bactérias a ser utilizado. A substância de referência utilizada para os testes de sensibilidade foi o sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 100 mg/L. A CE 50,15min para o Sulfato de Zinco deve ser um valor entre 3 – 10 mg/L. Ainda, para que o teste seja considerado válido deve ser determinado o fator de correção para o controle, de acordo com o tempo de exposição da bactéria. O fator de correção deve ser um valor entre 0,6 e 1,8.

Em testes de toxicidade com *V. fischeri*, não é possível testar a amostra bruta (100%), pois em função da adição de soluções necessárias para a realização do mesmo ocorre automaticamente a diluição. A diluição mais próxima a 100% de amostra corresponde ao fator de diluição 1: 1,25, ou seja, 80% de amostra. Este fator de diluição é considerado 1:1, pois é o mais próximo que se pode testar da amostra bruta.

Neste estudo, para os testes de toxicidade com *V. fischeri* foram realizadas 8 diluições, iniciando com 6,25% de amostra, que corresponde ao fator de diluição 16 até 80% de amostra, correspondente então ao fator de diluição 1: 1,25.

Os resultados dos testes foram determinados através da CE 50,15min., que corresponde à concentração efetiva que causa a inibição de 50% da luminescência. Os cálculos da CE 50,15min foram realizados pelo software do equipamento.

3.3.3 Modelagem da transferência de elementos-traço no sistema RSU – lixiviado

Na modelagem matemática do sistema RSU-Lixiviado, construiu-se um modelo de transferência de elementos-traço, com base nos modelos compartimentais proposto por BASSANEZI & FERREIRA (1988). Devido ao comportamento dos valores das concentrações dos elementos-traço, foi proposto um modelo determinístico de equações de diferenças não linear a disponibilidade de cada elemento-traço (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd) no lixiviado.

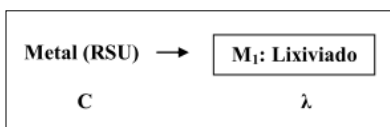
Foram criados modelos de regressão não linear com ajuda do programa estatístico Minitab 16, comparando as diferentes funções (potência convexa, modelo linear generalizado com logaritmo e regressão convexa entre outras) a função exponencial foi à que melhor

se ajustou as duas variáveis (Concentração dos elementos-traço no lixiviado no tempo t) quando $\Theta = \exp(\Theta^2 \cdot x)$ e $\Theta < 0$.

No estudo da influência do tempo da amostragem do lixiviado sobre a disponibilidade dos elementos-traço provenientes dos RSU, foram obtidos valores utilizados na determinação da taxa de decaimento dos elementos-traço no tempo, mediante o valor $\lambda = "b"$ do modelo exponencial de regressão $y = a \cdot e^{(-b \cdot x)}$ que representa o modelo de transferência dos elementos-traço no sistema RSU-lixiviado, no qual: X = tempo entre as amostras (cada unidade = 7 dias) e Y = teor de metal no lixiviado (M_1), "a" é a concentração (C) em $X=0$ quando $t=0$.

Estabeleceu-se um fluxograma de transferência dos elementos-traço aplicado na forma de RSU no sistema RSU-Lixiviado, considerados dois compartimentos (Figura 20).

Figura 20- Fluxograma da passagem dos elementos-traço do sistema RSU - Lixiviado.



Tem-se que o compartimento M_1 que denota o Lixiviado. Portanto, o modelo proposto baseou-se na seguinte proposição (Equação 6)

$$\frac{dM_1}{dt} = -\lambda M_1 \quad (6)$$

Em que,

M_1 - concentração do elemento-traço no lixiviado no instante t ;
 λ - velocidade de decaimento do elemento-traço (taxa constante);
 t - tempo.

As condições iniciais: $M_1(0) = C$, em que $C = \text{RSU}$ contendo elementos-traço (mg/ kg). A eq.(1) é independente, então a solução exponencial imediata $M_1(t)$ dada pela relação (Equação 7).

$$M_1(t) = C \cdot e^{-\lambda t} \quad (7)$$

Para a estimativa dos parâmetros do modelo proposto λ e C , foram utilizados os dados reais obtidos das leituras dos elementos-traço

das amostras de cada reator piloto RP1, RP2 e RP3, realizando-se ajuste não linear com ajuda do programa Minitab 16 aos modelos compartimentais, realizando-se interações até a convergência dos parâmetros.

$$\text{RSU} \longrightarrow M_1 = ?$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -\lambda M_1$$

Comportamento dos elementos-traço no tempo

$$\frac{dM_1}{M_1} = -\lambda dt \longrightarrow \int \frac{dM_1}{M_1} = -\int \lambda dt$$

$$\ln M_1 = -\lambda \cdot t + C \longrightarrow \text{elevando } e^x \longrightarrow$$

$$e^{\ln M_1} = e^{(-\lambda \cdot t + C)} \longrightarrow M_1 = e^{-\lambda \cdot t} \cdot \underbrace{e^C}_C \longrightarrow C$$

$$M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (7)$$

Equação que rege a transferência da concentração dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado (Equação 2). Como a taxa de transferência está relacionada com a velocidade então a partir da equação 2 foi extraída a equação que rege a taxa de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado (Equação 8).

$$TF = \lambda \cdot M_1 \quad (8)$$

4. RESULTADOS

4.1 MONTAGEM E OPERAÇÃO DOS REATORES

Os reatores (RP1, RP2, RP3) foram montados conforme estabelecido na metodologia. Não houve problemas de funcionamento, os sistemas hidráulicos simuladores de chuvas garantiram um volume médio mensal (Apêndice A3). Simulou corretamente as condições hidráulicas, químicas e biológicas produzindo volume de lixiviado suficiente para a realização das análises físico-químicas, químicas e toxicológicas. Operou durante 17 meses, sendo coletado semanalmente 400 mL de lixiviado e a cada 3 meses 1000 mL.

4.2 CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS-TRAÇO NOS DIVERSOS TIPOS DE RESÍDUOS QUE COMPÕE OS RSU

Para conhecer as concentrações dos elementos-traço individuais da composição gravimétrica dos RSU (Tabela 27), foram feitas análises conforme metodologia descrita. Estes dados, embora não utilizados na modelação matemática, podem ser úteis como referência de concentrações dos elementos traços em cada tipo de resíduos que compõe os RSU.

Tabela 27 - Concentração dos elementos-traço presentes nos RSU contidos nos três reatores pilotos.

Resíduos	Elementos-traço (mg/L)				
	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd
Resíduos Orgânicos	19,29	130,15	40,16	52,05	1,62
Sacos Supermercado	3,03	1303,16	5,71	1,79	0,12
Saco Plástico	9,44	386,63	248,91	2,66	82,72
Copo Plástico	1,64	220,47	2,59	8,62	3,20
Emb. Doces	1,87	399,29	12,45	1,17	20,24
Emb. Suco de Caixa	5,16	321,48	3,02	5,76	1,31
Luvas Cirúrgicas	0,57	308,98	0,90	1,60	3,00
Fraldas	-	-	-	-	-
Isopor Azul	1,50	340,61	1,85	1,13	0,93
Isopor Branco	3,69	295,20	2,36	1,35	2,96
Papel Jornal	0,68	388,52	0,16	1,88	1,11
Garrafa Pet	0,06	241,84	31,69	0,34	0,03
Folheto de Papel	0,01	64,39	1,15	0,89	13,54
Vidro Branco	1,07	2,46	170,58	0,20	0,04
Vidro Marrom	128,72	9,25	62,85	3,64	0,25

4.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADOS DAS COLETAS TRIMESTRAIS

As coletas de amostras realizadas nas campanhas trimestrais foram utilizadas para a realização de análises físico-químicas e testes toxicológicos.

As análises das variáveis físico-químicas das amostras dos três pilotos (Tabela 28) indicam que os lixiviados produzidos são misturas complexas, compostas por substâncias orgânicas e inorgânicas, que contêm consideráveis concentrações de macronutrientes, induzindo uma DQO e DBO₅ elevada. As concentrações de elementos traços encontradas evidenciam o transporte dessas substâncias da matriz sólida para o meio aquoso (KULIKOWSKA and KLIMIUK, 2008). Todos os resultados das análises sugerem que as amostras dos lixiviados possuem potencial tóxico.

Tabela 28 - Resultados das análises das variáveis físico-químicas das amostras dos reatores pilotos (RP1, RP2 e RP3) para as cinco campanhas das coletas das amostras (a, b, c, d, e) durante o período de operação dos reatores.

Variáveis	Unidade	RP1					RP2					RP3				
		a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
pH		3,6	4,6	3,7	4,4	4,9	4,2	4,6	4,5	4,8	5,2	5,6	5,7	5,6	7	7,1
DBO ₅	mg/L	48.920	48.200	49.800	52.000	40.000	50000	44360	49680	48000	46000	21.520	29.080	33.280	23000	18600
DQO	mg/L	93.504	92.325	95.121	90.329	87435	93.472	98.427	96.127	91.941	85.315	53.117	55.938	51.824	50.309	41.377
DBO ₅ /DQO	mg/L	0,52	0,52	0,52	0,58	0,46	0,53	0,45	0,52	0,52	0,54	0,41	0,52	0,64	0,46	0,45
NH ₄ ⁺	mg/L	1.907	1.240	1.552	1.725	1.692	3.937	2.085	2.877	2.843	2.794	3.243	1.860	2.488	2.325	2.530
Cl ⁻	mg/L	147	146	142	147	121	135	120	130	124	115	112	115	130	123	113
Condutividade	mS/cm	19,5	13	16	10	9,8	23	27	23	16	15	30	32	23	5,4	5
PO ₄ ³⁺	mg/L	1781	1670	1063	1055	932	625	616	846	216	192	150	164	171	137	121
NO ₂ ⁻	mg N/L	1,1	1	1,1	1,2	1,1	0,2	0,3	0,5	0,4	0,3	4,5	3,4	1,4	0,9	0,4

Continuação da Tabela 28 - Resultados das análises das variáveis físico-químicas das amostras dos reatores pilotos (RP1, RP2 e RP3) para as cinco campanhas das coletas das amostras (a, b, c, d, e) durante o período de operação dos reatores.

Variáveis	Unidade	RP1					RP2					RP3				
		a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
NO ₃ ⁻	mg N/L	27	79	52	12	11	50	58	30	0,5	0,7	3,3	1,6	43	0,2	1,8
SO ₄ ²⁻	mg/L	209	321	1325	89	80	453	400	842	643	532	64	695	546	36	43
ST	mg/L	81	47	51	10	10	46	31	55	20	17	21	24	25	24	24
STV	mg/L	68	21	32	8,5	5	29	16	38	15	13	4,6	9	12	1	13
STF	mg/L	13	26	20	1,2	5	17	15	17	5	5	16	14	14	23	11
Cr	mg/L	0,51	0,171	0,207	0,36	0,04	0,248	0,491	0,477	0,309	0,4	0,13	0,32	0,326	0,472	0,1
Cu	mg/L	0,475	0,148	0,058	0,057	0,02	0,138	0,184	0,194	0,092	0,17	0,114	0,101	0,048	0,06	0,09
Pb	mg/L	0,138	0,027	0,167	0,015	0,004*	0,18	0,107	0,34	0,093	0,86	0,077	0,14	0,119	0,002**	0,02
Ni	mg/L	0,74	1,02	0,505	0,788	0,4	1,535	1,628	1,022	1,383	2,45	0,671	0,39	0,267	0,242	1,06
Cd	mg/L	0,052	0,009	0,015	0,008	0,002	0,026	0,007	0,015	0,012	0,01	0,028	0,005	0,061	0,022	0,01

(*) < ao índice de quantificação. (***) < ao índice de detecção.

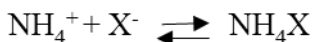
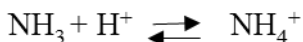
A análise das variáveis físico-químicas dos lixiviados dos reatores pilotos (Tabela 28) mostrou uma diminuição gradativa de seus valores. Isto indica uma tendência à estabilização das reações químicas e bioquímicas.

Com respeito aos elementos-traço presentes no lixiviado observou-se uma diminuição da concentração durante o tempo de operação no RP1. No lixiviado do RP2, apenas o nível de cádmio apresentou uma tendência decrescente significativa. O mesmo aconteceu com cobre, chumbo e cádmio do RP3. Estas variações durante o tempo podem ser explicadas pelas diferentes reações destes elementos com os diferentes compostos presentes nos RSU (BOZKURT et al., 1999 e 2000; KULIKOWSKA et al., 2008).

A concentração do níquel do lixiviado do RP1 e RP2 durante o período da amostragem mostrou uma tendência crescente, ou seja, o mesmo comportamento apresentado pelo chumbo no lixiviado do RP2. O comportamento dos elementos-traço, do pH e a relação DBO₅ / DQO nas amostras de lixiviado dos reatores RP1, RP2 e RP3 evidenciou que se tratam de lixiviados novos (TIMUR AND OZTURK, 1999; KANG et al., 2002; MARTTINEN et al., 2003; KJELDSEN et al., 2002; BOZKURT et al., 1999 BILGILI et al., 2007).

Analisando-se os valores dos STV e STF em cada reator piloto, ficou evidente a maior carga de resíduos orgânicos no RP1 e subsequentemente no RP2 e RP3. Com respeito aos resíduos inorgânicos, a maior carga se encontra no RP3, seguido do RP1 e RP2 (WOODARD AND CURRAN, 2006).

Os valores de amônia ionizada verificados nas amostras dos reatores pilotos encontram-se na faixa de variação esperada para lixiviados de aterros sanitários (MARTTINEN et al., 2003; STATOM et al., 2004). Verificou-se uma pequena diminuição da concentração de amônia ionizada nos três reatores pilotos provavelmente devido à reação com os ânions presentes nos RSU que complexam com a amônia ionizada e diminuem sua disponibilidade, liberando somente parte desta para o lixiviado durante o intercâmbio do H⁺ com o NH₄⁺ de acordo com a formula seguinte (UK ENVIRONMENTAL AGENCY, 2002a, b).



A concentração de fosfato, cloreto e sulfato se elevou gradativamente até 270 dias nas amostras do RP2 e RP3. Exceto para as

amostras do RP1, onde o fosfato e cloreto se elevaram nos dias 180 e 360, respectivamente, quando atingiram o valor máximo. Da mesma forma, no RP3, a concentração de sulfato atingiu o valor máximo no 180º dia. Após este período a concentração, foi diminuindo lentamente durante o tempo, provavelmente devido ao aumento da solubilidade em função do aumento do pH, e ainda, devido a percolação de água (MANNING and ROBINSON, 1999; RAFIZUL et al., 2009a), junto com a diminuição do sulfato observou-se o decréscimo da DQO o que pode indicar Sulfetogênese CHERNICHARO (1997).

As condições de operação dos reatores (anaeróbicas) foram favoráveis para manter a predominância da espécie nitrato sobre o nitrito. A concentração do nitrito nas amostras do RP1 e RP2 se manteve praticamente estável, no RP3 o nitrato teve uma rápida redução. O nitrato das amostras do RP1, RP2 e RP3 apresentaram tendências decrescentes. Isto pode ser explicado, em parte, pelo aumento dos valores do pH, que aumenta com o consumo de íons H^+ durante a redução do nitrato (BORDEN et al., 1995).

Os testes de toxicidade mostraram que todas as amostras analisadas são altamente tóxicas (Tabela 29) com a exceção das amostras RP3d e RP3e, que foram consideradas como muito tóxicas para as duas espécies testadas. O organismo *D. magna* se mostrou mais sensível que o organismo *V. fischeri*. O grau da toxicidade das amostras dos lixiviados dos reatores pilotos foi estabelecida segundo a proposição de Marsalek et al. (1999): não tóxico $CE_{50} > 100$; potencialmente tóxico $100 > CE_{50} > 40$; tóxico $40 > CE_{50} > 10$; muito tóxico $CE_{50} < 9$.

Tabela 29 - Resultados dos testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* para as amostras dos reatores piloto RP1, RP2 e RP3.

Amostras	<i>D. magna</i>	<i>V. fischeri</i>
	CE _{50, 48h} (%)	CE _{50, 15 min} (%)
RP1a	0,15	8,38
RP1b	0,36	12,14
RP1c	0,15	5,02
RP1d	0,44	9,05
RP1e	0,5	*
RP2a	0,1	8,7
RP2b	0,18	9,31
RP2c	0,2	*
RP2d	0,34	7,18
RP2e	0,41	*
RP3a	0,84	2,62
RP3b	0,62	*
RP3c	0,98	*
RP3d	32,56	22,61
RP3e	35	23

*Não calculado

Mesmo que a CE_{50, 48h}, de algumas amostras de lixiviado apresentassem diferenças significativas ($p < 0,05$) quando comparadas em cada piloto, podemos observar a tendência da diminuição da toxicidade nos reatores pilotos.

Comparando-se a toxicidade entre os lixiviados dos reatores RP1, RP2 e RP3, pode-se observar, de acordo com a média da CE_{50, 48h}, que o lixiviado produzido nas amostras do RP2 foi o mais tóxico (CE_{50, 48h}, média de 0,2%). A elevada toxicidade pode estar relacionada pela mistura da parte orgânica e sintética, produzindo reações químicas que facilitam a solubilização de substâncias tóxicas da matriz sólida para a fase aquosa (OLIVERO et al., 2008; BILGILI et al., 2007). Por se tratar de resíduos de restaurante, o processamento do alimento pelo cozimento pode aumentar a velocidade de decomposição do RO ocasionando numa fermentação rápida, e conseqüente diminuição do pH (REINHART and AL-YOUSFI, 1996; LESKOVA et al., 2006 e AZEVEDO et al., 2008).

O lixiviado produzido em RP1 apresentou o segundo maior valor de toxicidade ($CE_{50, 48h}$, média de 0,3%). Estas amostras também induziram toxicidade para as duas espécies estudadas, não havendo diferença significativa ($p < 0,05$) entre as toxicidades dos lixiviados produzidos no RP2. Os altos índices de toxicidade das amostras do RP1 podem estar relacionados com os baixos valores de pH. Estes baixos valores de pH podem ser justificados pelo mesmo processo de degradação dos RO verificado em RP2, porém neste caso em maior intensidade pois o preenchimento do RP1 é 100% RO proveniente de um restaurante universitário. Este comportamento é confirmado pelos elevados valores dos STV, os quais representam uma estimativa dos RO nos resíduos sólidos (WOODARD and CURRAN, 2006).

Nas amostras de lixiviados do RP2 verificou-se também que as concentrações dos elementos-traço Cr, Cu, Pb e Ni foi maior (Tabela 30) quando comparado aos outros reatores, provavelmente devido à rápida degradação dos RO, acidificando o meio, e criando condições favoráveis a solubilidade dos elementos contidos na matriz sintética (KULIKOWSKA and KLIMIUK 2008; GIANNIS et al., 2008). A composição do RP1 exclusivamente de RO impossibilita que os elementos-traço lixiviados se associem à outra matriz por processos de adsorção, absorção, complexação e quelação. Estudos realizados por Raninger et al. (1999), Malher et al. (2002) e Pessin et al. (2006) mostraram o RO como o responsável pelas emissões de gases do efeito estufa, pela alta concentração de DBO, DQO e o baixo pH do lixiviado do aterro sanitário. Com a redução da carga orgânica, é esperada uma maior facilidade no tratamento do lixiviado, o que permitiria a implantação de estações de tratamento menos complexas e onerosas. Além disto, espera-se a redução no volume de geração do lixiviado e dos resíduos a serem aterrados.

Tabela 30 – Somatória das concentrações dos elementos-traço nas amostras de lixiviado dos RSU do RP1, RP2 e RP3.

Elementos-traço	Unidades	RP1	RP2	RP3
Cr	mg/kg	1,288	1,925	1,348
Cu	mg/kg	0,758	0,778	0,413
Pb	mg/kg	0,351	1,58	0,357
Ni	mg/kg	3,453	8,018	2,63
Cd	mg/kg	0,086	0,07	0,126

Esperava-se que a toxicidade dos lixiviados produzidos no RP2 fosse significativamente maior que dos lixiviados do RP1, pois a matéria inorgânica, considerada com maior potencial tóxico que a orgânica, representa aproximadamente 50% da massa do RP2. Esta hipótese não foi confirmada, pois a análise estatística não mostrou diferença significativa entre as CE₅₀. Provavelmente, o tempo de operação do RP2 não foi suficiente para acontecer às reações químicas ou bioquímicas necessárias (KULIKOWSKA et al., 2007 ; RENOUE et al., 2008).

O lixiviado que apresentou a menor toxicidade (CE₅₀, 48h, média 14%) foi o produzido pelo reator RP3. Este reator apresentou um comportamento diferente, provavelmente pela composição do resíduo de preenchimento (parcela vegetal elevada). O lixiviado teve valores de pH mais elevados quando comparado com os lixiviados produzidos no RP1 e RP2. Entretanto, as últimas duas amostras coletadas deste reator (RP3d e RP3e) apresentaram valores de pH próximos a neutralidade e toxicidade consideravelmente reduzida. Este comportamento também sugere que o pH pode ter influenciado na toxicidade (GIANNIS et al., 2008). Os valores de pH das duas últimas amostras do RP3 demonstram a transição da fase ácida para a fase metanogênica da degradação dos RSU, o que evidencia a evolução da degradação em direção à estabilização do sistema (CHU et al., 1994; KIM, 2005). Apesar das médias dos pHs das amostras de lixiviado apresentarem diferenças significativas entre RP1 e RP2 com relação RP3, observou-se uma convergência de todas as amostras tenderem à estabilização.

A respeito das concentrações totais dos elementos-traço nos três reatores, pode-se observar que o RP3 apresentou a menor concentração

dos elementos-traço nas amostras do lixiviado. Esse comportamento deve-se provavelmente à presença de solo e RO, que tem capacidade de sorção significativa especialmente em pH altos (KJELDSEN et al., 2002; BOZKURT et al., 1999). Os baixos valores apresentados de elementos-traço pelas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3 são característicos de lixiviados novos, e valores semelhantes foram observados em estudos de Ritkowski and Stegmann, 2001; Difallah et al. (2006) e Inanc et al. (2007).

Na tentativa de identificar as principais variáveis responsáveis pelo efeito tóxico causado pelas amostras dos lixiviados, foram realizadas correlações dos resultados das variáveis físico-químicas com os resultados da variável toxicológica $CE_{50, 48h}$, para *D. magna* (Apêndice A4), pois este organismo se mostrou mais sensível e mais adequado para análise toxicológica dessas misturas complexas (FJALLBORG et al., 2005; FLOHR et al., 2012).

As concentrações encontradas das diferentes variáveis analisadas (Tabela 17 A) mostram que o nitrito, apesar de ser considerado um composto tóxico, apresenta concentrações que não causam efeitos tóxicos agudos. Segundo Xiang et al.(2012), observaram que a capacidade tóxica do nitrito se dá a partir de concentrações de 4 mg/L. Apenas a amostra RP3a apresentou valor de 4,5 mg/L, este valor pode estar relacionado com uma maior redução do nitrato (CENPES/PDEDS/BTA, 2008).

Estes dados são evidenciados pela baixa correlação entre nitrito das amostras do RP1 e RP2 com a $CE_{50, 48h}$, que resultou em um $R^2 = 0,001$ e para o RP3 resultou em um valor maior, $R^2 = 0,59$ (Tabela 31).

Tabela 31 - Coeficiente de correlação entre as variáveis analisados nas amostras dos lixiviados dos reatores pilotos com a $CE_{50, 48h}$.

Variáveis	RP1	RP2	RP3
pH	0,91	0,91	0,997
Condutividade	0,86	0,75	0,93
DBO ₅	0,22	0,14	0,45
DQO	0,86	0,63	0,64
DBO ₅ /DQO	0,04	0,11	0,17
NH ₄ ⁺	0,03	0,13	0,01
Cl ⁻	0,29	0,62	0,01
PO ₄ ³⁻	0,22	0,69	0,81
NO ₂ ⁻	0,001	0,001	0,59
NO ₃ ⁻	0,13	0,83	0,001
SO ₄ ⁻	0,43	0,03	0,46
ST	0,79	0,64	0,06
SVT	0,73	0,42	0,01
STF	0,28	0,88	0,06
Cr	0,30	0,00	0,004
Cu	0,36	0,04	0,04
Pb	0,95	0,39	0,83
Ni	0,001	0,33	0,14
Cd	0,53	0,42	0,15

A correlação de STV do RP1 e STF de RP2 com as respectivas $CE_{50, 48h}$, das amostras, apresentaram uma estimativa de contribuição na toxicidade das amostras de lixiviado dos resíduos orgânicos no RP1 e a matéria inorgânica no RP2 (WOODARD and CURRAN, 2006). A pesar dos valores dos STF estarem em maior concentração nas amostras de lixiviado do RP3, estes não apresentaram correlação com a $CE_{50, 48h}$, o que pode sugerir a não formação de compostos tóxicos (OLIVERO et al., 2008).

O PO₄³⁻ presente nas amostras de lixiviado do RP2 e RP3 e NO₃⁻ e Cl⁻ no RP2 apresentaram uma relativa correlação com a toxicidade provavelmente devido à formação de fosfatos, nitratos e cloretos metálicos que além de serem tóxicos influenciam na diminuição do pH do meio, possivelmente devido a formação de sais ácida (SUZUKI, and TAKEUCHI 1994; HASEGAWA et al., 1995; ALBERTI et., al 1996).

Em geral, os elementos-traço analisados Cr, Cu, Ni não apresentaram uma correlação significativa com a toxicidade. Porém, os valores médios de cobre 0,13 mg/L estão acima da concentração (0,009 mg/L) considerada tóxica segundo a CETESB (1990). Entretanto, o elemento-traço Pb apresentou comportamento diferenciado.

Embora as concentrações de Pb quantificadas estejam abaixo das concentrações que causam efeito agudo (0,45 mg/L CETESB 1990), quando relacionado com a $CE_{50, 48h}$, de RP2 e RP3, encontrou-se valores de R^2 de 0,95 e 0,83, respectivamente. Existem evidências de que o Pb pode complexar-se com partículas de matéria coloidais com diâmetro $>0,45\mu m$, podendo aumentar a toxicidade (SARIN et al., 2000; KASCHL et al., 2002; Karsten et al., 2007). O Cd, além de mostrar uma tendência rápida de diminuição de sua concentração (Tabela 27), foi o elemento-traço que apresentou a segunda maior correlação com a $CE_{50, 48h}$. O Cd, apesar de estar presente em baixas concentrações (KASCHL et al., 2002; HALIM et al., 2004), pode estar complexado com compostos orgânicos que podem incrementar sua toxicidade. A maioria dos elementos-traço permanece no aterro devido a sua migração ser muito limitada em comparação com a quantidade que sai do aterro, especialmente em processos anaeróbios. O lento movimento dos elementos-traço, além da diminuição de sua disponibilidade e toxicidade, acontece possivelmente porque eles estão submetidos a uma forte adsorção as partículas do solo, precipitação, complexação e quelação com ligantes inorgânicos e orgânicos (XIAOLI et al., 2007; LOGAN, 1992; SHUMAN, 1998).

Apesar de o baixo pH melhorar a disponibilidade dos elementos-traço no lixiviado, Olivero et al. (2008) afirma que a toxicidade pode diminuir com o aumento de substâncias iônicas e pode aumentar com aumento da MO. Este comportamento foi observado nas amostras do RP1, na correlação dos sólidos totais com a $CE_{50, 48h}$.

Considerando que a acidez mineral se apresenta em $pH < 4,5$ e a acidez carbônica com $4,5 < pH < 8,2$ (SNOEYINK and JENKINS, 1980; APHA, 2005), podemos afirmar que a acidez das amostras dos lixiviados do RP1 é devida a presença de ácidos minerais. Estes ácidos podem-se formar pela hidrólise de compostos contendo elementos-traço de acordo com os ânions presentes no meio, entre eles HNO_3 , H_2SO_4 , HCl entre outros (SNOEYINK and JENKINS, 1980; FERGUSSON, 1990 ; SUZUKI and TAKEUCHI, 1994).

Uma correlação entre o pH e as diferentes variáveis analisadas (Tabela 32; Apêndice A4.1) demonstra uma contribuição do Pb e do Cd

provavelmente pela hidrólise de sais destes elementos que acidificam o meio pela liberação de H^+ (SUZUKI and TAKEUCHI, 1994).

O cloreto, além de participar na acidez do RP2, também teve participação quando correlacionado com a $CE_{50, 48h}$. Estes elementos provavelmente formaram seus ácidos respectivos (FERGUSSON, 1990; SUZUKI and TAKEUCHI, 1994). O sinergismo também pode ter contribuído significativamente com a acidez. Observa-se que, à medida que os ácidos vão sendo neutralizados, a acidez mineral diminui para dar lugar, a acidez carbônica como o indicado pelo RP3. À medida que o pH se aproxima do ponto de neutralidade, observa-se uma diminuição da toxicidade, este comportamento foi também observado por Giannis et al. (2008).

A correlação dos sólidos (ST, STV, STF) com o pH mostrou o mesmo comportamento apresentado quando correlacionado com a $CE_{50, 48h}$, o que demonstra uma participação maior dos RO na acidez do lixiviado.

Tabela 32 - Correlação entre as variáveis analisados nas amostras dos lixiviados dos reatores pilotos com o pH.

Variáveis	RP1	RP2	RP3
DBO ₅	0,02	0,357	0,438
DQO	0,74	0,64	0,62
DBO ₅ / DQO	0,14	0,02	0,17
NH ₄ ⁺	0,15	0,29	0,02
Cloretos	0,38	0,85	0,01
Condutividade	0,78	0,50	0,91
PO ₄ ³⁻	0,16	0,57	0,80
NO ₂ ⁻	0,053	0,007	0,58
NO ₃ ⁻	0,02	0,57	0,22
SO ₄ ⁻	0,29	0,00	0,43
ST	0,65	0,65	0,07
SVT	0,74	0,49	0,01
STF	0,08	0,73	0,06
Cr	0,53	0,08	0,01
Cu	0,41	0,001	0,04
Pb	0,88	0,47	0,80
Ni	0,0002	0,47	0,13
Cd	0,63	0,65	0,18

A influência do pH na toxicidade é confirmada pelos valores da condutividade à medida que o pH tende a neutralidade, a condutividade decresce porque tem menos íons em solução, consequentemente diminuindo a toxicidade.

Os valores da DQO nos três pilotos diminuíram com o aumento do pH. Correlacionado estas variáveis com o pH, observou-se um R^2 de 0,74; 0,64 e 0,61 para os RP1, RP2 e RP3, respectivamente, o que demonstra que a medida que o pH tende a neutralidade a DQO diminui devido à degradação da MO, consequentemente diminuindo a toxicidade (METCALF and EDDY, 2003). Estes comportamentos são evidentes, por se tratar de um lixiviado a caminho da estabilização. Estudos realizados em lixiviados com pH acima de 5 não apresentam correlações significativas entre o pH e a $CE_{50, 48h}$ (FJALLBORG et al., 2005). Segundo Pablos et al. (2011), a correlação não deve ser considerada uma relação de causa-efeito, mas uma associação entre as variáveis físico-químicas e do conteúdo total de substâncias tóxicas no lixiviado.

Conhecendo a toxicidade do lixiviado, se faz necessário tomar providencia sobre o gerenciamento e o tratamento deste tipo de efluente. Estudos sobre tratamento de lixiviado utilizando processos de evaporação/destilação mostraram eficiência para remoção da maior parte das variáveis correlacionadas com a toxicidade (BIRCHLER et al., 1994; MACHADO et al., 2011).

Um pré-tratamento mecânico e biológico se faz necessário, porque este reduz o potencial de emissão de gases e de carga orgânica no lixiviado, além de otimizar as áreas de disposição, ocasionando em uma diminuição da quantidade de RO a ser aterrada e consequente redução dos impactos (MALHER. 2002; STOKES and HORVATH, 2010).

4.4 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADOS DAS COLETAS SEMANAIS

Os dados das análises das campanhas semanais estão no Apêndice A5. Estes resultados foram utilizados na modelagem matemática para definir as taxas de transferências para cada elemento-traço. A seguir, são apresentados os perfis das concentrações de Cr, Cu, Pb, Ni e Cd nas amostras coletadas semanalmente. Ainda, com objetivo de comparação, são apresentados os resultados das concentrações dos citados metais, nos RSU no início e final do período de operação dos reatores.

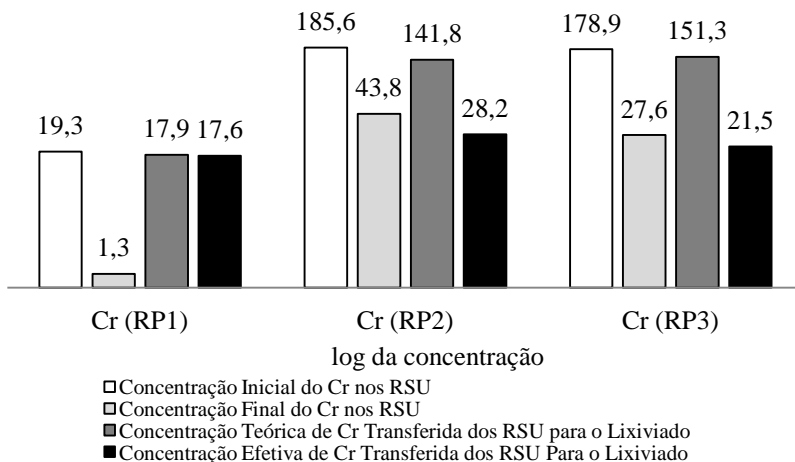
Os dados das figuras da concentração do Cr, Cu, Pb, Ni, e Cd nos RSU e no lixiviado são apresentados em forma logarítmica para uma melhor observação. As legendas apresentadas representam:

- Concentração inicial: concentração dos elementos-traço nos RSU no tempo zero.
- Concentração final: concentração dos elementos traços nos RSU no tempo dezessete meses.
- Concentração teórica transferida: Diferença entre as concentrações inicial e final nos RSU, que teoricamente foi transferida para o lixiviado.
- Concentração efetiva no lixiviado: concentração total dos elementos traços transferida para o lixiviado após dezessete meses.

4.4.1 Concentração do Cromo nos RSU e nos lixiviados dos três reatores pilotos

Durante o período da pesquisa, observou-se que as concentrações de Cr contidas nas diferentes matrizes sólidas de recheio dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3 apresentaram concentrações diferentes de transferência para o lixiviado (Figura 21) apêndice A6.

Figura 21 - Logaritmo da concentração do Cr no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.



Existe uma diferença significativa de 93% entre a concentração inicial e final de Cr nas amostras do RP1 após 17 meses, ficando retido 0,3 mg/kg, ou seja 1,7% da concentração liberada. Da concentração inicial do Cr no RP1 foi transferido para o lixiviado 91,4%. O alto valor de transferência deve-se ao fato que o recheio deste piloto está formado somente por matéria orgânica, que apresentam compostos com grande afinidade por elementos-traço específicos e de fácil solubilidade (CHRISTENSEN et al., 1999; CHRISTENSEN and CHRISTENSEN, 2000; GUIBAUD et al., 2003)

Uma explicação para este fenômeno é a degradação biológica que sofre a matéria orgânica, facilitando a liberação dos metais, que são lixiviados. A pequena diferença encontrada pode ser explicada pela retenção nas paredes internas dos pilotos e na camada suporte formada por pedregulhos, que evita a colmatação na saída do lixiviado do piloto.

No RP2, foi liberado 76,4%, ficando retido 113,7 mg/kg correspondente a 80,2% da concentração liberada. Da concentração inicial do Cr, foram transferidos para o lixiviado 15,2%. A porcentagem de Cr retida provavelmente acontece durante a percolação do eluente, podendo os elementos-traço contidos neste reagir com as diferentes matrizes contidas no RSU e ficarem retidas.

Da concentração inicial do Cr contida nas amostras do RP3, foram liberados 84,6%, dos quais 14,2% foram para o lixiviado, ficando retidos 85,8% (129 mg/kg). Com relação à concentração inicial foram transferidos 12% do Cr para o lixiviado. A porcentagem retida provavelmente como no caso do RP2 foi devido as diferentes interações do Cr com os diferentes compostos presentes nos RSU.

O valor da concentração de Cr inicial na amostra do RP1, se comparada com as concentrações apresentadas pelos RSU contidos no RP2 e RP3, são menores, mas são compensadas pela alta porcentagem de transferência 91,4% em relação a 15,2% e 12,0% para RP2 e RP3. Apesar de que o conteúdo do RP1 foi representado por MO, esta mostrou um alto potencial de transferência da concentração de Cr para o lixiviado quando comprado com RP2 e RP3 (Figura 17). Nossos resultados sugerem que é preciso ter maior cuidado para a utilização de MO proveniente de restaurantes para formação de compostagem. Todos os valores de Cr apresentado no lixiviado dos três reatores pilotos estão acima dos padrões de lançamento deste elemento 0,5 mg/L (CONAMA N°. 430/2011).

Como anotado anteriormente, a solubilidade e a sorção dos elementos-traço depende consideravelmente do pH. Os valores baixos

de pH favorecem a solubilidade (LO et al., 2009) e diminui consideravelmente a sorção dos mesmos (FIOL et al., 2006).

A Figura 22 e 23 corresponde a relação do pH com a concentração Cr no lixiviado proveniente do RP1 e RP2, podendo-se observar que as maiores concentrações deste elemento se encontram a um pH <4,5.

Figura 22 - Relação da concentração do Cr e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.

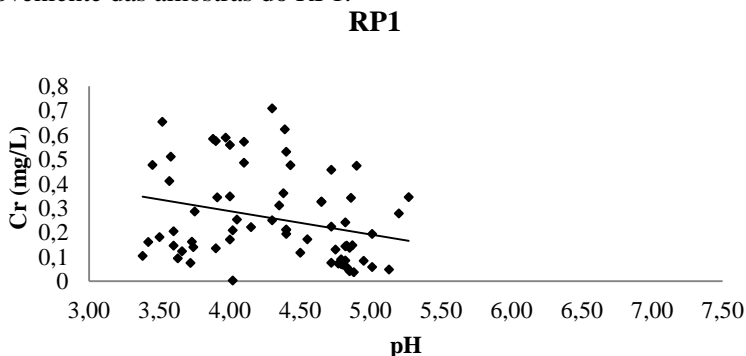
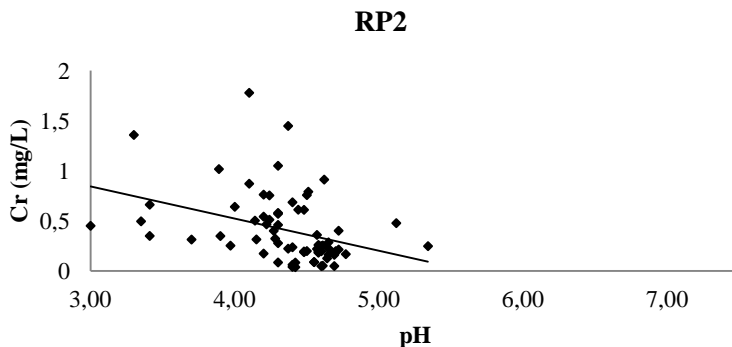
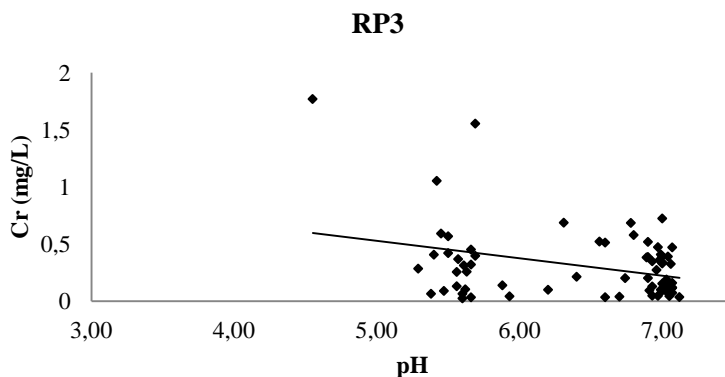


Figura 23 - Relação da concentração do Cr e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.



Nas amostras do RP3 (Figura 24) a maior concentração do Cr correspondeu a um pH de 4,55 e em torno de 5,6. Segundo Lo et al. (2009), a solubilidade do Cr em RSU em pH baixo não apresenta uma característica anfótera significativa, neste caso foi observado um pequeno aumento da concentração do Cr num pH entorno de 7,0.

Figura 24 - Relação da concentração do Cr e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.

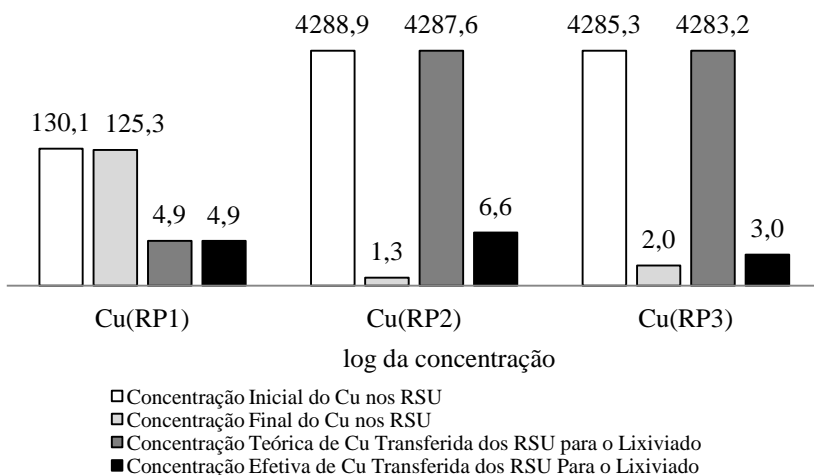


Analisando as solubilidades do Cr nas amostras de cada reator piloto levando em conta o pH e a concentração do elemento no lixiviado, podemos concluir que a variações da solubilidade do Cr tem a seguinte ordem: RP1 > RP2 > RP3. Os pH_s de cada amostra dos reatores pilotos são características do tipo de preenchimento e do estado de degradação do mesmo.

4.4.2 Concentração do Cobre nos RSU e nos lixiviados dos três reatores pilotos

Observou-se que a transferência do Cu contido nos resíduos dos três reatores pilotos RP1, RP2 e RP3 durante o período da pesquisa apresentaram concentrações diferentes de transferência para o lixiviado (Figura 25; Apêndice A7).

Figura 25 - Logaritmo da concentração do Cu no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.



As amostras apresentaram uma diferença de 4% entre a concentração inicial e final de Cu nas amostras do RP1 após 17 meses. Nesta situação, a concentração teórica é a mesma da efetiva. Uma explicação para a pouca diferença entre a concentração inicial e final de Cu nas amostras deste piloto deve-se ao fato do Cu ter formado algum tipo de complexo insolúvel ou de baixa solubilidade dificultando a sua percolação, provavelmente pode ter formado carbonatos ou nitratos (MARTÍNEZ et al., 2000; NIEROP et al., 2002; MA and TOBIN, 2003; SRIVASTAVA et al., 2005; WANG et al., 2006).

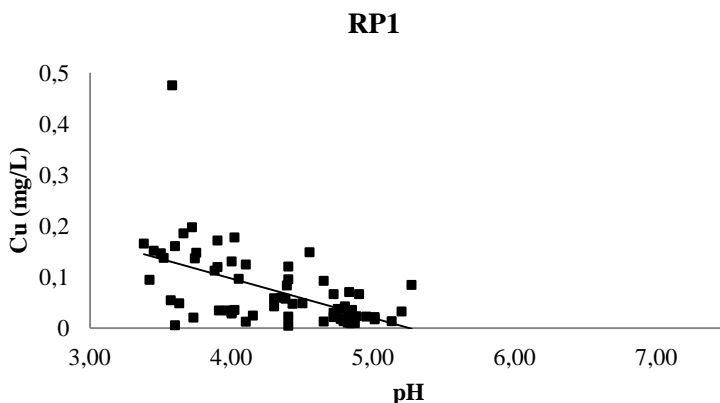
Observou-se uma diferença de quase 100 % entre a concentração de Cu inicial e final das amostras dos RSU contidos no RP2 e RP3. A concentração efetiva apresentada foi de 0,2% para RP2 e 0,1% para RP3, ficando retidos 99,8% (RP2), e 99,99% (RP3).

Denotou-se que a concentração inicial de Cu na amostra de lixiviado no RP1 é significativamente menor que nas amostras provenientes do RP2 e RP3, porém estas últimas apresentaram maior porcentagem de transferência (3,8%). Estes valores de Cu estão acima dos padrões de lançamento de efluentes 1,0 mg/L (CONAMA N°. 430/2011). Segundo a CETESB (1990) estão acima dos valores (0,009 mg/L) que causam efeito agudo em organismos aquáticos.

As concentrações do Cu nos três reatores pilotos apresentaram um comportamento semelhante ao apresentado para o Cr, com a maior

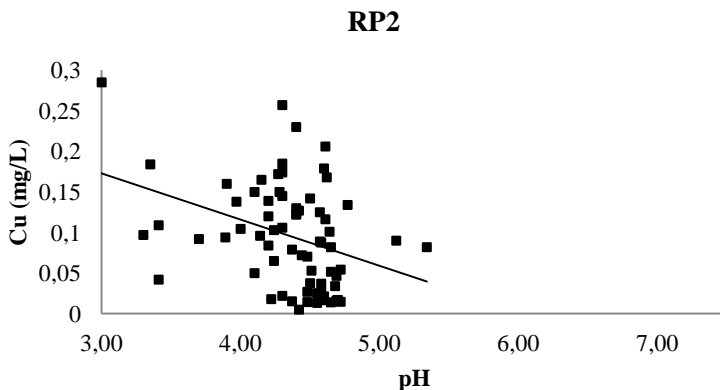
solubilidade para RP1 e RP2 a $\text{pH} < 4,5$ e pH em torno de 5,6 para o RP3. Destacando que nas amostras do RP1 a solubilidade mais alta do Cr se deu entre os pH 3,5 a 4,5 entretanto a maior solubilidade do Cu no RP1 se deu em um pH em torno de 3,6. O que demonstra que o Cu apresenta uma faixa menor de pH para sua melhor solubilidade (Figura 26).

Figura 26 - Relação da concentração do Cu e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.



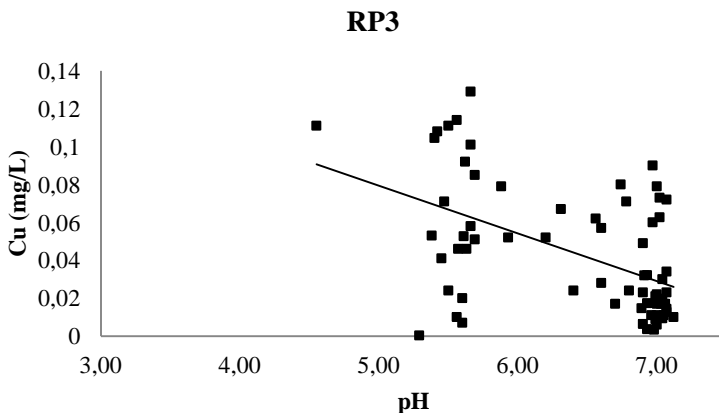
As concentrações de Cu e Cr nas amostras de RP2 apresentaram os valores mais altos nos pH 4,0 a 4,5. Destaca-se que a maior concentração do Cu foi observada no pH 3,0. Este valor representa o pH mais baixo lido nas amostras do RP2, porém, para o mesmo pH , o Cr apresentou uma concentração a baixo da média (Figura 27).

Figura 27 - Relação da concentração do Cu e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.



O comportamento do Cu e o Cr no RP3 foram idênticos, apresentando o maior valor em um pH próximo a 5,6. Semelhante ao Cr, o Cu também apresentou um valor alto no pH 4,5. Analisando as amostras que apresentaram um pH neutro, foi observado um aumento da concentração, o que demonstra a propriedade anfótera do Cu nas amostras de RSU (Figura 28).

Figura 28 - Relação da concentração do Cu e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.

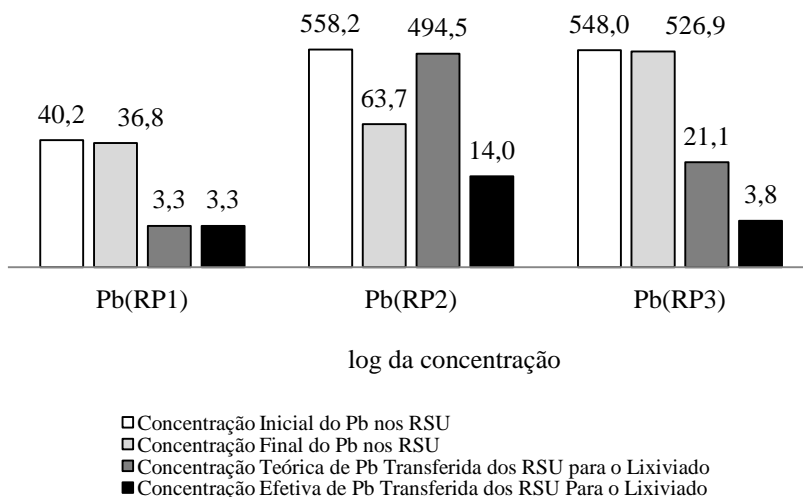


A ordem de solubilidade das concentrações do Cu nas amostras dos três reatores pilotos para o lixiviado considerando os pH das mesmas mostraram a mesma ordem do Cr, Cu no $RP1 > RP2 > RP3$. As porcentagens de transferências foram muito baixas com relação à concentração inicial presentes nas amostras de resíduos contidas no RP1, RP2 e RP3. Estudos realizados por Lo et al. (2009) mostraram que em $pH < 3,0$ e em torno de 7,0 e 13 o Cu contido em RUS apresentava uma maior solubilidade. Isto pode explicar a baixa solubilidade do Cu das amostras dos três reatores devido ao fato que nenhuma amostra apresentou um pH inferior a 3.

4.4.3 Concentração do Chumbo nos RSU (mg/kg) e nos lixiviados (mg/L) dos três reatores pilotos

As amostras coletadas dos reatores RP1, RP2 e RP3 no início e no final do período da pesquisa apresentaram concentrações diferentes de transferência do Pb para o lixiviado (Figura 29; APÊNDICE A8).

Figura 29 - Logaritmo da concentração do Pb no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.

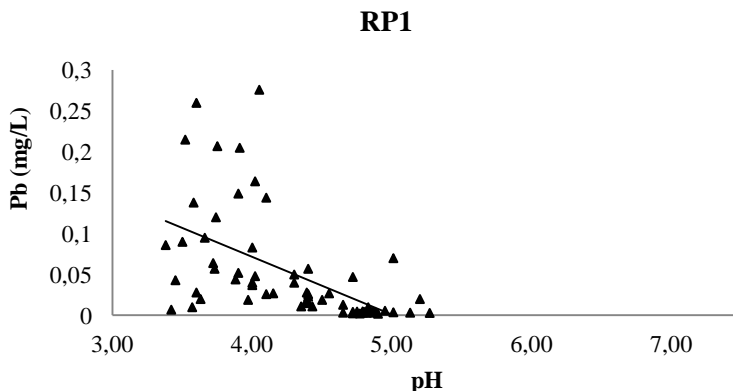


A diferença da concentração inicial e final do Pb nas amostras do RP1 foi de 8,3%, a qual foi transferida em sua totalidade para o lixiviado. O RP3 foi o reator que apresentou a menor diferença (3,9%)

entre as concentrações de Pb inicial e final. Da concentração inicial de Pb, só foi transferido para o lixiviado 0,7%. O RP2 foi o reator que apresentou a maior diferença entre a concentração inicial e final dos RSU 88,6%, mas desta porcentagem só 14% foram para o lixiviado, que equivale a 2,5% da concentração inicial. Estes valores baixos de transferência do Pb são esperados, já que estudos realizados (LO et al., 2009) mostraram taxas elevadas de adsorção mas de 90% em faixas de pH de 3 a 13, nestes intervalos de pH se encontram todas as amostras de lixiviado analisadas. Apesar dos valores das concentrações de Pb transferidos das amostras dos três reatores pilotos para o lixiviado apresentarem porcentagem pequenas de transferência, estes valores estão acima da concentração que causam efeitos tóxicos agudos nos organismos aquáticos (0,45mg/L) e dos padrões de lançamento de efluentes (0,5 mg/L) (CETESB 1990; CONAMA N°. 430/2011).

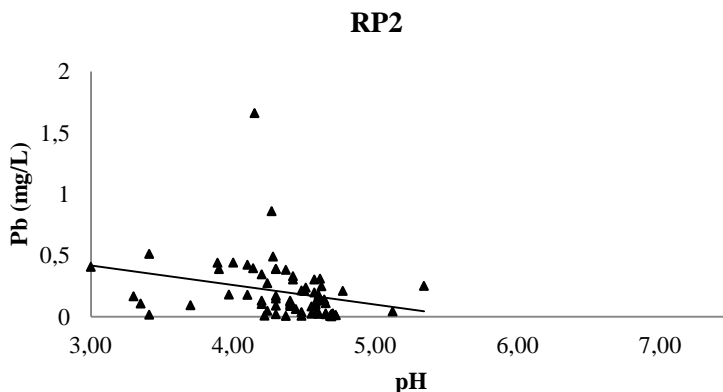
O comportamento do Pb no RP1 e RP2 apresentaram um comportamento semelhante ao apresentado por Cr e Cu, com a maior solubilidade para RP1 e RP2 com $\text{pH} < 4,5$. Igual ao Cu, as maiores concentrações de Pb se deram entre um intervalo de pH 3,5 a 4,0 para as amostra de lixiviado do RP1 e pH 4,0 a 4,5 para as amostras do RP2 (Figura 30).

Figura 30 - Relação da concentração do Pb e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.



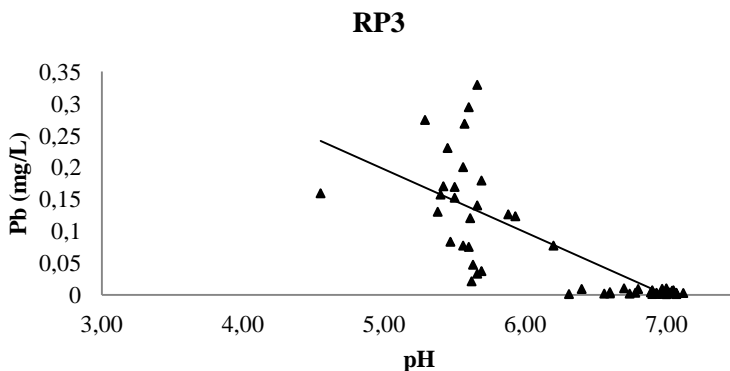
Nas amostras do lixiviado do RP2 as maiores concentrações de Pb foram observadas nos mesmos intervalos de pH 4,0 a 4,5 igual ao Cr e Cu (Figura 31).

Figura 31 - Relação da concentração do Pb e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.



A maior distribuição e os valores mais altos de Pb no RP3 se deram num pH em torno de 5,6, semelhante ao comportamento do Cr e do Cu no mesmo reator piloto, com a diferença que no pH 4,5 os valores de Cr e Cu foram altos (acima da média) e o Pb neste pH apresentou um valor abaixo da média, provavelmente indicando uma faixa mais restrita de solubilidade (Figura 32).

Figura 32 - Relação da concentração do Pb e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.



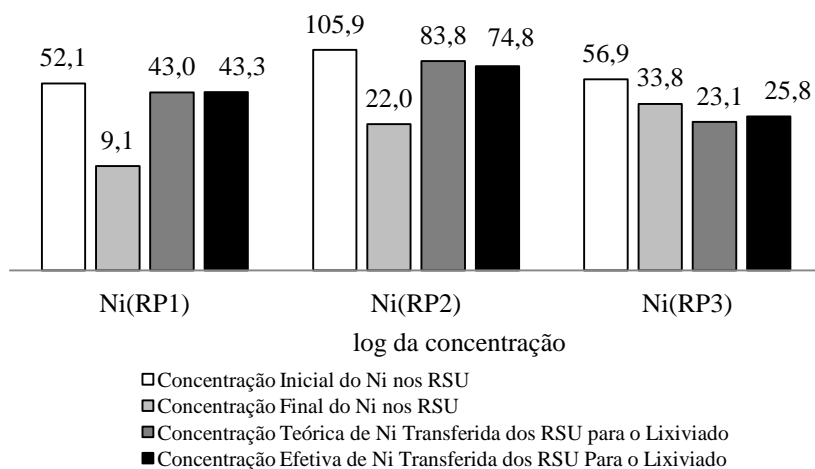
A transferência do Pb das amostras dos resíduos nos três reatores para o lixiviado foi baixa especialmente no RP2 e RP3. Estudos

realizados por Lo et al. (2009) mostraram que a adsorção do Pb em RSU pode ser maior do que 90% em faixa de pH 3 a 13, isto mostra o comportamento da solubilidade do Pb no RP2 e RP3. Estudos realizado por Qu et al. (2008) mostraram que os ácidos fúlvicos presentes na matéria orgânica apresentam grande afinidade por elementos-traço formando complexos de fácil solubilidade. Isto pode explicar porque a solubilidade não foi tão baixa no RP1, uma vez que, este reator piloto tem um preenchimento de MO.

4.4.4 Concentração do Níquel nos RSU (mg/kg) e nos lixiviados (mg/L) dos três reatores pilotos

As concentrações mais altas de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado durante o período de experimentação foram apresentadas pelo níquel nos três reatores pilotos (Figura 33; Apêndice A9).

Figura 33 - Logaritmo da concentração do Ni no RSU (mg/kg) e no lixiviado(mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.



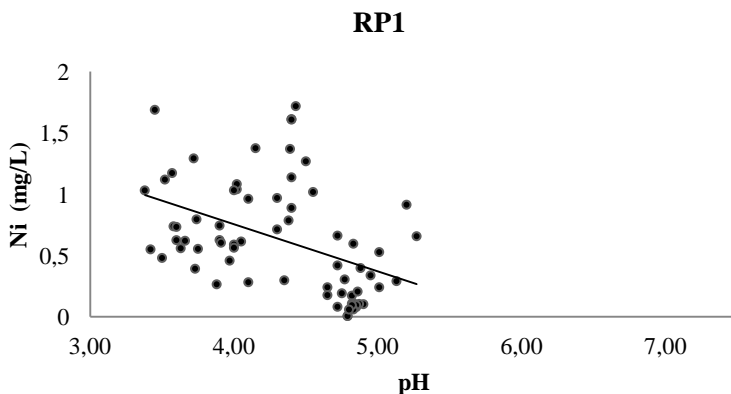
Observou-se que a diferença da concentração inicial e final de Ni das amostras de RO do RP1 foi de 83%, os quais foram em sua totalidade para o lixiviado, indicando de fato com este comportamento que não se apresentou nenhum tipo de reação de captura do elemento.

O Ni contido nas amostras do RP2 apresentou uma porcentagem de retenção de 10,7%, (provavelmente pelas afinidades com os compostos presentes no RSU). Com relação à concentração inicial do Ni contido nos RSU foram transferidos 70,7% para o lixiviado. A porcentagem das diferenças da concentração inicial e final de Ni dos RSU para o lixiviado no RP3 foi 45,5%, os quais foram transferidos em sua totalidade para o lixiviado. As concentrações de Ni transferidas dos três reatores pilotos para o lixiviado estão acima da concentração que causa efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos e a os padrões de lançamento de efluentes 2,0 mg/L.

Apesar do Ni apresentar alta porcentagem de solubilidade (LO et al., 2009), esta pode ser influenciada pela presença de outros metais, ânions tais como OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- entre outros (MARTÍNEZ et al., 2000; NIEROP et al., 2002; MA et al., 2003; SRIVASTAVA et al., 2005; WANG et al., 2006).

O comportamento do Ni no RP1 e RP2 apresentou semelhança aos observados para o Cr, Cu, e Pb com a maior solubilidade para RP1 e RP2 a $\text{pH} < 4,5$. Igual ao Cr as maiores concentrações de Ni se deram entre um intervalo de pH 3,5 a 4,5 para as amostra de lixiviado do RP1 (Figura 34).

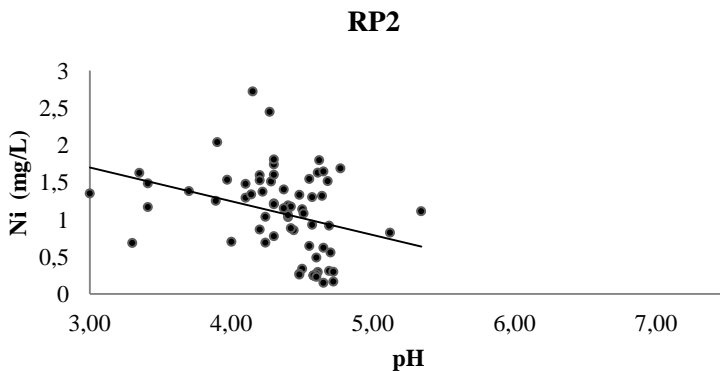
Figura 34 - Relação da concentração do Ni e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.



Semelhante ao Cr, Cu e Pb, as maiores concentrações de Ni nas amostras do RP2 foram observadas nas faixas de pH 4,0 a 4,5(Figura 35). Este comportamento indica que a solubilidade independe do tipo de

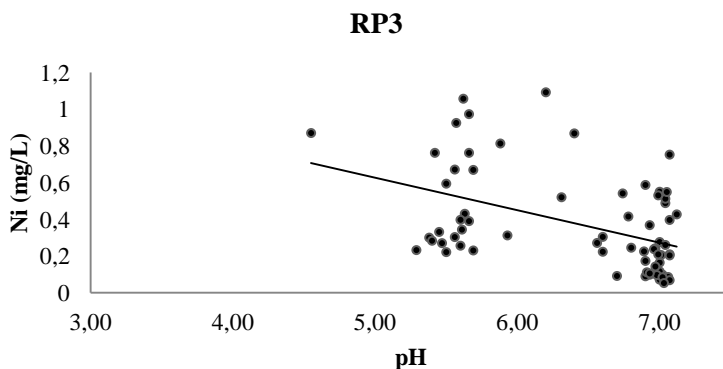
preenchimento do piloto como no caso do RP1 e o RP2, acontecem em faixas de pH semelhantes.

Figura 35 - Relação da concentração do Ni e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.



As maiores concentrações do Ni eram em um pH em torno de 5,6, semelhante ao comportamento do Cr, Cu e Pb no lixiviado proveniente do RP3. Apesar do Ni em alguns estudos de solubilidade em RSU ter apresentado propriedades anfóteras insignificantes (LO et al., 2009), neste estudo o Ni igual ao Cr e o Cu mostrou um aumento da concentração em torno do pH 7,0, sendo a maior concentração registrada em pH de 6,20 (Figura 36).

Figura 36 - Relação da concentração do Ni e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.

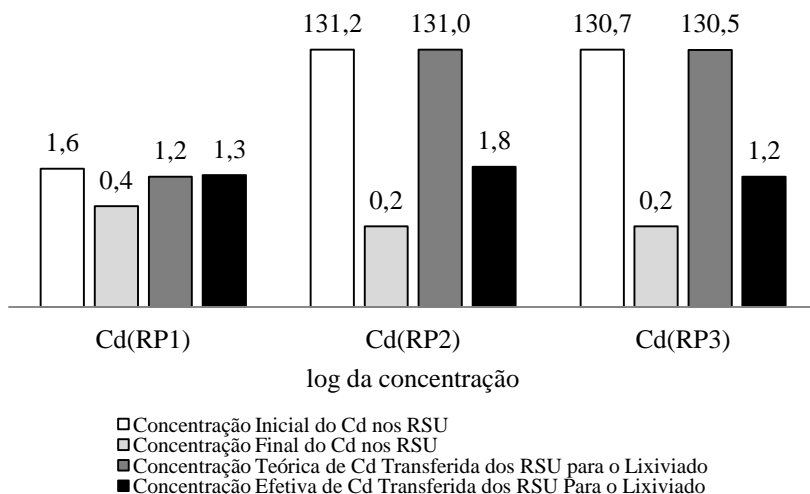


A porcentagem de transferência do níquel da concentração inicial das amostras dos três reatores piloto para o lixiviado foi alta, se comparada com os elementos-traço anteriores, só sendo menor quando comparada com a porcentagem de Cr transferido para o lixiviado no RP1. Segundo Lo et al. (2009) o Ni apresenta uma maior solubilidade que o Cr, Cu, Pb e o Cd em faixas de pH 4 a 12.

4.4.5 Concentração do Cádmiu nos RSU (mg/kg) e nos lixiviados (mg/L) dos três reatores pilotos

A diferença observada dos valores das concentrações do Cd nas amostras iniciais e finais dos três reatores piloto e (Figura 37 para RP3; APÊNDICE 10) durante a fase experimental mostraram uma porcentagem alta de mobilidade do Cd, 79,2% no RP1 e 99,9% no RP2 e RP3.

Figura 37 - Logaritmo da concentração do Cd no RSU (mg/kg) e no lixiviado (mg/L) nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3.



A porcentagem total da concentração de Cd distribuída no RP1 foram transferidas para o lixiviado, porém, da concentração teórica transferida pelas amostra do RP2 e RP3, só foram transferidos para o lixiviado 1,3% e 0,9%, respectivamente, (concentração efetiva transferida). Aproximadamente 99% da concentração inicial de Cd ficou

retida, isto pode-se explicar pelos processos de sorção (FIOL et al., 2006).

Com relação à transferência dos elementos-traço (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd) dos RSU, a maior concentração em média destes elementos se apresentaram no RP2 com 25,1 mg/kg seguido do RP1 e RP3 com 14,1 mg/kg e 11,1 mg/kg (Tabela 33). Foi observado que estes elementos se encontram em menores concentrações nas amostras de resíduos provenientes do RP1 quando comparados com as amostras provenientes do RP2 e RP3. Porém apresentam porcentagens de transferência superiores (Tabela 34).

Tabela 33 - Concentrações dos elementos-traço no lixiviado (mg/L).

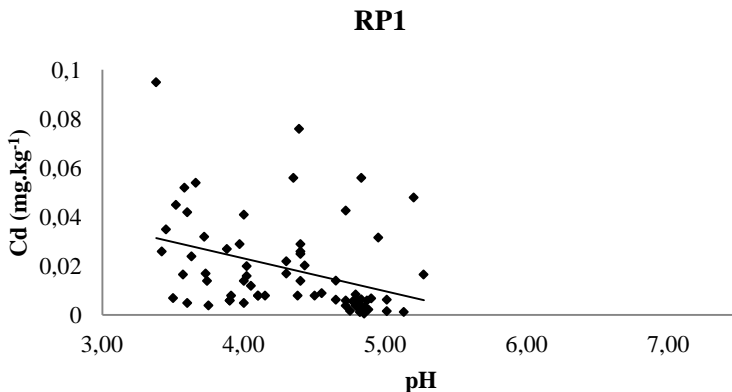
Elementos- Traços	RP1	RP2	RP3
Cr	17,6	28,2	21,5
Cu	4,9	6,6	3,0
Pb	3,3	14,0	3,8
Ni	43,3	74,8	25,8
Cd	1,3	1,8	1,2

Tabela 34 - Concentração dos elementos-traço no lixiviado (% m/v)

Elementos- Traços	RP1	RP2	RP3
Cr	91,4	15,2	12,0
Cu	3,8	0,2	0,1
Pb	8,3	2,5	0,7
Ni	83,3	70,7	45,5
Cd	79,2	1,3	0,9

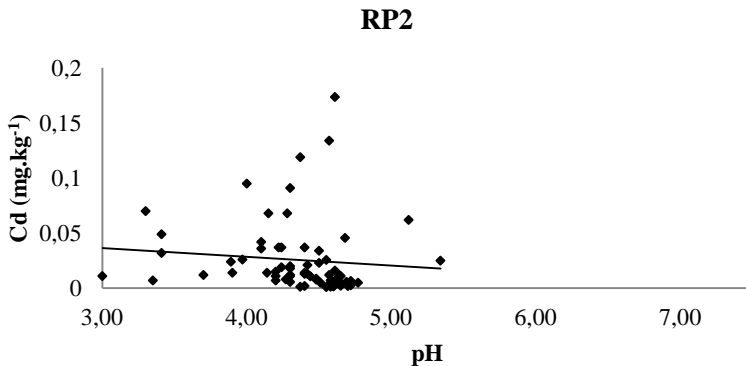
A concentração dos valores de Cd transferidos das amostras dos RP1 e RP2 para o lixiviado tiveram uma distribuição semelhante aos elementos analisados anteriormente (Cr, Cu, Pb e Ni) nas mesmas condições, ou seja, as maiores concentrações foram observadas a pH < 4,5. Igual ao Cu e o Pb, as concentrações mais altas se apresentaram num pH em torno de 3,5 o que demonstra que estes elementos em pH baixo e condições iguais tem os mesmos comportamentos quando se referem à solubilidade (Figura 38).

Figura 38 - Relação da concentração do Cd e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP1.



No lixiviado proveniente dos RSU do RP2, os valores mais altos de Cd no lixiviado foram observados em um de pH 4,0 a 4,60. (Figura 39). Este elemento apresentou uma faixa um pouco maior do que os de elementos-traço analisados anteriormente.

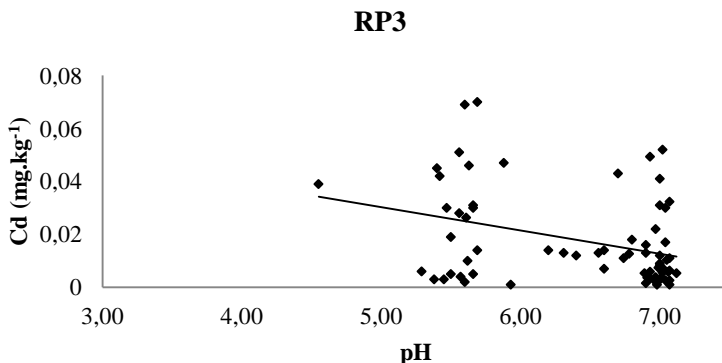
Figura 39 - Relação da concentração do Cd e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP2.



A solubilidade do Cd nas amostras do RP3 para o lixiviado apresentou um comportamento semelhante ao do Cr, Cu e Ni (Figura 40). Ou seja, as maiores concentrações se encontraram em torno de 5,60, mas também apresentou concentrações significativas em torno do pH

7,0, como no caso do Cu do Ni e do Cd com uma propriedade anfótera significativa quando percolado do RSU (LO et al., 2009).

Figura 40 - Relação da concentração do Cd e o pH do lixiviado proveniente das amostras do RP3.



Podemos concluir que da análise no desempenho do Cr, Cu, Pb, Ni e o Cd, eles exibiram um comportamento semelhante com respeito ao pH e mostraram a seguinte ordem de solubilidade Ni > Cr > Cd > Pb > Cu, nas amostras de resíduos dos três reatores pilotos.

4.5 TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO NO SISTEMA RSU – LIXIVIADO

Taxa de transferência, é o decaimento da concentração de um elemento contido no sistema em um determinado espaço de tempo. Independentemente do elemento-traço e do reator piloto, o modelo de transferência foi o mesmo, a diferença foi observada na taxa de transferência no tempo.

Como apresentado na metodologia a equação (7) abaixo são utilizadas para o cálculo da taxa de transferência:

$$M_1 = C_0 e^{-\lambda t} \quad (7)$$

sendo que,

M_1 – concentração do elemento-traço no lixiviado no instante t;
 λ - velocidade de decaimento do elemento-traço (taxa constante).

t - tempo. Apresentado em unidade de tempo, cada unidade de tempo equivale a 7 dias que representa a frequência entre as coletas das amostras de lixiviado.

C - é a concentração inicial do elemento-traço no lixiviado ($t=0$).

Quanto maior o valor de λ , maior será taxa de transferência (mais rápido), As concentrações iniciais de cada elemento-traço são diferentes, por este motivo um elemento com λ menor pode chegar à zero antes de um elemento com um λ maior. Se todos os elementos-traço tivessem a mesma concentração inicial o decaimento seria na ordem dos valores de decaimento de λ .

Com os valores obtidos dos parâmetros λ a partir dos valores reais dos elementos-traço analisados (Apêndice A5. 1), foram realizadas simulações para cada valor obtido das diferentes concentrações destes elementos encontrados no lixiviado dos três reatores pilotos, utilizando-se da equação $M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ para a determinação de valores preditos de M_1 , em várias épocas (t), para a estimativa do comportamento do elemento-traço no lixiviado no tempo.

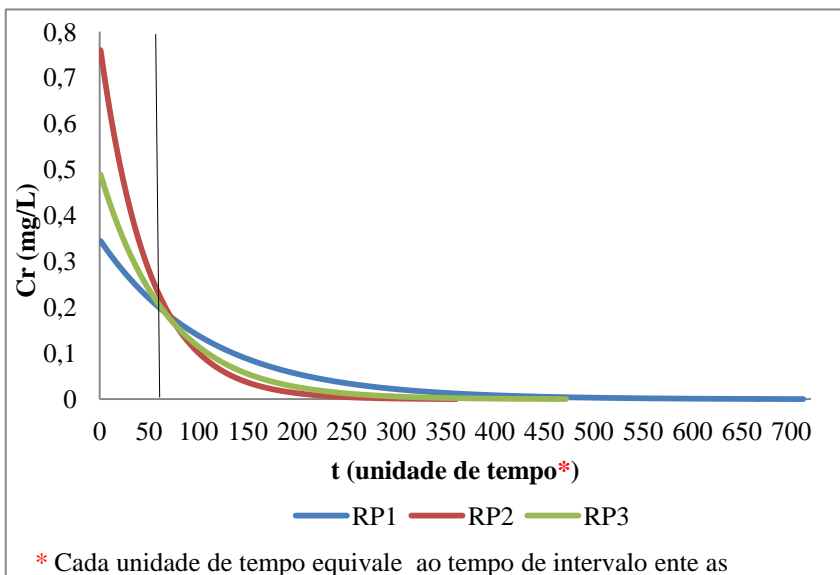
A partir da equação de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado ($M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t}$) foi determinada a equação que rege a taxa de transferência ($TTF = \lambda \cdot M_1$).

Para determinar o tempo de extinção dos elementos-traço analisados no lixiviado, teve-se como referência o índice de detecção destes compostos pelo espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (APÊNDICE A11) que representa a mínima concentração detectada do elemento transferido.

4.5.1 Taxa de transferência do Cromo dos RSU para o lixiviado

O Cr apresentou nos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3 o modelo de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado independente do recheio, mas com concentrações e taxas diferentes. Figura 41.

Figura 41 – Modelo que rege a transferência do Cr dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto. A barra vertical estabelece o final do período de análises da concentração do elemento traço.



Reatores Pilotos	Equação de Transferência $M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t}$	Equação da Taxa de Transferência $TTF = \lambda \cdot M_1$
RP1	$Cr = 0,347469 \cdot \exp(-0,00919543 \cdot t)$	$TTF = 0,00919543 \cdot M_1$
RP2	$Cr = 0,774747 \cdot \exp(-0,0203724 \cdot t)$	$TTF = 0,0203724 \cdot M_1$
RP3	$Cr = 0,495959 \cdot \exp(-0,0146383 \cdot t)$	$TTF = 0,0146383 \cdot M_1$

M_1 = concentração do Cr no lixiviado no instante t. C = RSU contendo elementos-traço (mg/kg). λ = velocidade de decaimento. t = unidade de tempo. TTF = taxa de transferência (mg/L.t). Quando t tende aos dias de extinção do Cr no lixiviado a taxa de transferência final tende a zero.

Após o período da pesquisa, os teores de Cr transferidos dos RSU para o lixiviado foram maiores no RP2 com 28,4 mg/L sendo a TTF = 0,58, seguido do RP3 com 21,38 mg/L (TTF = 0,31) e por último o RP1 com uma TTF = 0,16 para 17,67 mg/L.

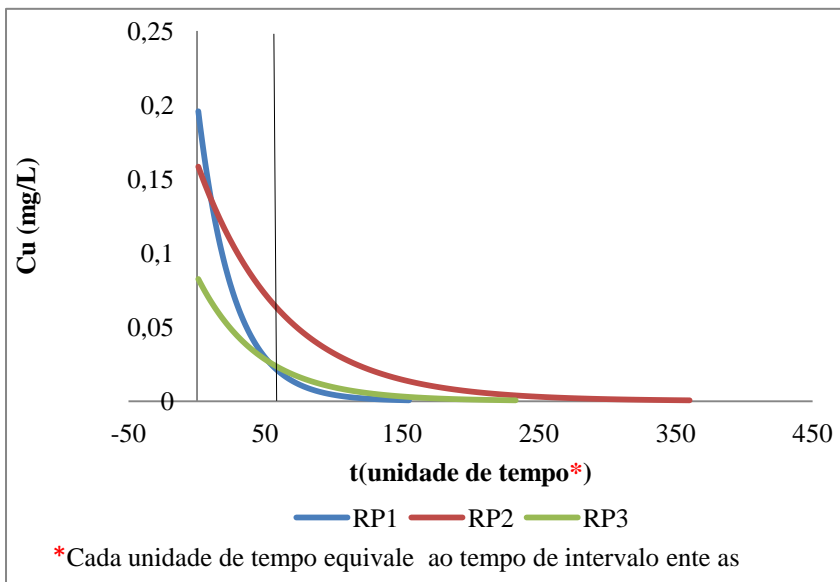
Analisando os resultados da taxa de transferência do Cr dos RSU dos três reatores pilotos, pode-se observar a seguinte ordem de transferência: RP2 > RP3 > RP1. Quanto maior o valor lambda, maior é a taxa de transferência (mais rápido a transferência), lembrando que os valores iniciais da concentração são diferentes para cada piloto.

Quando a taxa de transferência tende a zero, indica que a concentração disponível do Cr contido nos RSU foi transferida em sua totalidade para o lixiviado. No caso, o Cr contido nas amostras de MO do RP1 (19,29 mg/kg) foi transferido 91,4% porém no RP2 (186 mg/kg) e RP3 (179 mg/kg) só foram transferidos 15,2% e 12,0%, respectivamente, da concentração inicial contida nos RSU. Isto é explicado pela não disponibilidade deste elemento devido aos processos de solubilidade, adsorção, fixação e complexação (ADRIANO, 1986).

4.5.2 Taxa de transferência do Cobre dos RSU para o lixiviado

Da mesma forma do Cr, o Cu apresentou o mesmo modelo de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado, porém com concentrações e taxas diferentes (Figura 42).

Figura 42 - Modelo que rege a transferência do Cu dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto. A barra vertical estabelece o final do período de análises da concentração do elemento traço.



Reatores Pilotos	Equação de Transferência $M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t}$	Equação da Taxa de Transferência $TTF = \lambda \cdot M_1$
RP1	$Cu = 0,203634 * \exp(-0,0388401 * t)$	$TTF = 0,0388401 \cdot M_1$
RP2	$Cu = 0,160887 * \exp(-0,0160772 * t)$	$TTF = 0,0160772 \cdot M_1$
RP3	$Cu = 0,0843257 * \exp(-0,0220203 * t)$	$TTF = 0,0220203 \cdot M_1$

M_1 = concentração do Cu no lixiviado no instante t. C = RSU contendo elementos-traço (mg/kg). λ = velocidade de decaimento. t = unidade de tempo. TTF = taxa de transferência (mg/L.t). Quando t tende aos dias de extinção do Cu no lixiviado a taxa de transferência final tende a zero.

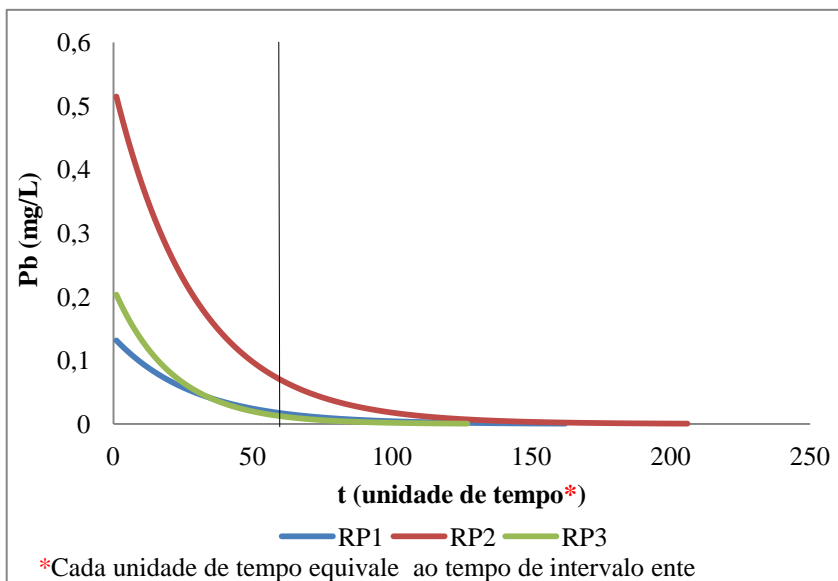
Na curva para os teores de Cu nas amostras de lixiviado no final do período da pesquisa foram maiores no RP1 com 4,79 mg/L sendo a TTF = 0,19, seguido do RP2 com 6,65 mg/L (TTF = 0,11) e por último o RP3 com uma TTF = 0,07 para 2,96 mg/L. Analisando a taxa de transferência do Cu nos três reatores pilotos durante o período da pesquisa podemos observar que a ordem de transferência do Cu contido foi a seguinte: RP1 > RP2 > RP3.

Quando a taxa de transferência tende à zero, sugere que a concentração do Cu disponível contida nos RSU foi transferida em sua totalidade para o lixiviado. Da concentração do Cu inicial contida nas amostras de MO do RP1 (130 mg/kg), foi transferido 3,8%, do Cu do RP2 (4289 mg/kg) e RP3 (4285 mg/kg) foram transferidos 6,6% e 3,0%, respectivamente, da concentração inicial contida nos RSU. Isto é explicado pela não disponibilidade deste elemento devido aos processos físicoquímicos citados anteriormente.

4.5.3 Taxa de transferência do Chumbo dos RSU para o lixiviado

No RP3, o modelo de transferência do Pb dos RSU para o lixiviado apresentou o mesmo comportamento dos elementos anteriormente analisados (Figura 43).

Figura 43 - Modelo que rege a transferência do Pb dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto. A barra vertical estabelece o final do período de análises da concentração do elemento traço.



Reatores Pilotos	Equação de Transferência $M_1 = C e^{-\lambda t}$	Equação da Taxa de Transferência $TTF = \lambda \cdot M_1$
RP1	$Pb = 0,135794 * \exp(-0,0346312 * t)$	$TTF = 0,0346312 \cdot M_1$
RP2	$Pb = 0,532991 * \exp(-0,0339911 * t)$	$TTF = 0,0339911 \cdot M_1$
RP3	$Pb = 0,213347 * \exp(-0,0477068 * t)$	$TTF = 0,0477068 \cdot M_1$

M_1 = concentração do Pb no lixiviado no instante t. C = RSU contendo elementos-traço (mg/kg). λ = velocidade de decaimento. t = unidade de tempo. TTF = taxa de transferência (mg/L.t). Quando t tende aos dias de extinção do Pb no lixiviado a taxa de transferência final tende a zero.

Durante o tempo da pesquisa, observou-se que os maiores valores de Pb transferido foram no RP2 com 13,94 mg/L sendo a TTF = 0,47 seguido do RP3 com 4,20 mg/L (TTF = 0,20) e por último o RP1 com uma TTF = 0,12 para 3,5 mg/L.

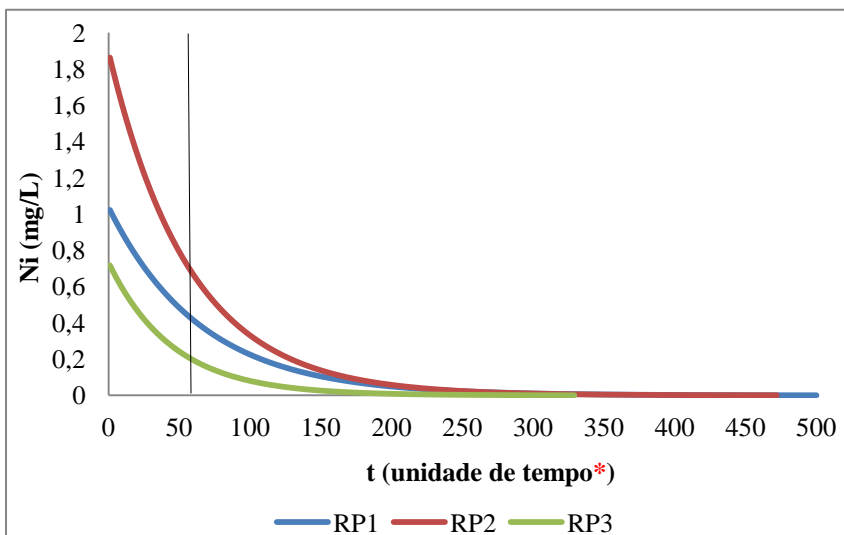
Analisando a taxa de transferência do Pb nos três reatores pilotos durante o período da pesquisa, pode-se observar que a ordem de transferência do Cr foi a seguinte: RP2>RP3>RP1.

Do Pb contido nos RSU, só parte biodisponível é transferido para o lixiviado, da concentração inicial deste elemento contido na MO do RP1(40,2 mg/kg) foi transferido 8,3%, do RP2 (558 mg/kg) e RP3 (548 mg/kg) foram transferidos 2,5% e 0,7%, respectivamente, da concentração inicial contida nos RSU.

4.5.4 Taxa de transferência do Níquel dos RSU para o lixiviado

O modelo de transferência do Ni dos RSU para o lixiviado (Figura 44) foi o previsto para os elementos anteriormente analisados.

Figura 44 - Modelo que rege a transferência do Ni dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto. A barra vertical estabelece o final do período de análises da concentração do elemento traço.



*Cada unidade de tempo equivale ao tempo de intervalo ente as

Reatores Pilotos	Equação de Transferência $M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t}$	Equação da Taxa de Transferência $TTF = \lambda \cdot M_1$
RP1	$Ni = 1,03764 * \exp(-0,0153012 * t)$	$TTF = 0,0153012 \cdot M_1$
RP2	$Ni = 1,89619 * \exp(-0,0174598 * t)$	$TTF = 0,0174598 \cdot M_1$
RP3	$Ni = 0,732647 * \exp(-0,0221702 * t)$	$TTF = 0,0221702 \cdot M_1$

M_1 = concentração do Ni no lixiviado no instante t. C = RSU contendo elementos-traço (mg/kg). λ = velocidade de decaimento. t = unidade de tempo. TTF = taxa de transferência (mg/L.t). Quando t tende aos dias de extinção do Ni no lixiviado a taxa de transferência final tende a zero.

Podemos observar que os teores de Ni apresentaram uma transferência maior no RP2 com 75,38 mg/L sendo a TTF = 1,32 seguido do RP1 com 43,8 mg/L (TTF = 0,67) e por último o RP3 com uma TTF = 0,57 para 25,60 mg/L. Analisando a taxa de transferência do Ni dos resíduos dos três reatores pilotos podemos observar que a ordem de transferência foi a seguinte: RP2 > RP1 > RP3.

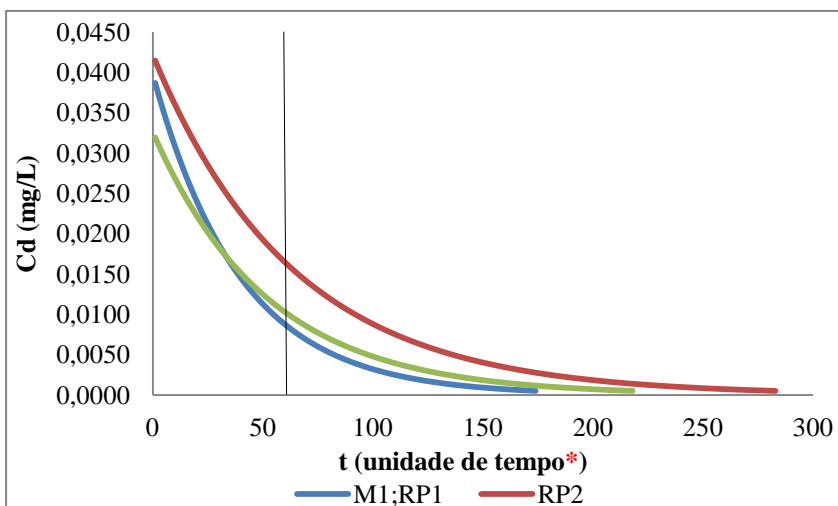
A taxa de transferência final corresponde à concentração do Ni transferido dos RSU para o lixiviado. Da concentração do Ni inicial

(52,1 mg/kg) transferido da MO para o lixiviado foi de 83,3% do RP1, do RP2 (106 mg/kg) e RP3 (57 mg/kg) foram transferidos 70,7% e 45,5% respectivamente da concentração inicial do Ni contida nos RSU.

4.5.5 Taxa de transferência do Cádmiu dos RSU para o lixiviado

O modelo de transferência do Cd foi de acordo com o modelo geral de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado. Figura 45.

Figura 45- Modelo que rege a transferência do Cd dos RSU para o lixiviado nos três reatores piloto. A barra vertical estabelece o final do período de análises da concentração do elemento traço.



* Cada unidade de tempo equivale ao tempo de intervalo entre as

Reatores Pilotos	Equação de Transferência $M_1 = C \cdot e^{-\lambda \cdot t}$	Equação da Taxa de Transferência $TTF = \lambda \cdot M_1$
RP1	$Cd = 0,0396581 * \exp(-0,0252118 * t)$	$TTF = 0,0252118 \cdot M_1$
RP2	$Cd = 0,0421161 * \exp(-0,0156698 * t)$	$TTF = 0,0156698 \cdot M_1$
RP3	$Cd = 0,0325763 * \exp(-0,0192366 * t)$	$TTF = 0,0192366 \cdot M_1$

M_1 = concentração do Cd no lixiviado no instante t. C = RSU contendo elementos-traço (mg/kg). λ = velocidade de decaimento. t = unidade de tempo. TTF = taxa de transferência (mg/L.t). Quando t tende aos dias de extinção do Cd no lixiviado a taxa de transferência final tende a zero.

A concentração do Cd transferida dos RSU para o lixiviado durante a pesquisa é mais elevada no RP2 com 1,76 mg/L sendo a TTF = 0,03 seguido do RP1 com 1,28 mg/L (TTF = 0,03) e por último o RP3 com uma TTF = 0,02 para 1,23 mg/L. Analisando a da taxa de transferência do Cd dos resíduos dos três reatores pilotos podemos observar que a ordem de transferência foi a seguinte: RP1 > RP2 > RP3.

Quando a taxa de transferência termina, ou seja, tende a zero indica que a concentração disponível do Cd contido nos RSU foi transferida em sua totalidade para o lixiviado. Do Cd contido nas amostras iniciais (1,6 mg/kg) de MO do RP1 foi transferido 79,2% porém do RP2 (131 mg/kg) e RP3 (131 mg/kg) só foram transferidos 1,3% e 0,9% respectivamente da concentração inicial contida nos RSU.

Analisando a taxa de transferência dos elementos-traço nos três reatores pilotos (Tabela 35) observa-se que o Ni foi o elemento que nos três reatores pilotos apresentaram a maior taxa de transferência, o que é preocupante devido à alta toxicidade, em pesquisa realizada por Silva et al. (2007), este elemento apresentou a maior mobilidade no sistema solo-planta. O Cd foi o elemento que apresentou a menor taxa de transferência nos três reatores pilotos, o Cd mostrou uma taxa de transferência quase constante.

A análise global dos resultados mostra que a taxa de transferência no RP1 foi a seguinte: Ni > Cu > Cr > Pb > Cd. Os reatores RP2 e RP3 coincidiram com na ordem de transferência Ni > Cr > Pb > Cu > Cd. Provavelmente por apresentarem recheios semelhantes, porém em diferentes proporções.

Tabela 35 – Resumo das Taxas de Transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado no RP1, RP2 e RP3 durante o período da pesquisa

RP1	Concentração inicial dos elementos-traço nos RSU (mg/L)	Concentração de elementos-traço transferida dos RSU para o lixiviado (mg/L)	Taxa de transferência (mg/L.t)
Cr	19,29	17,67	0,16
Cu	130,15	4,79	0,19
Pb	40,16	3,50	0,12
Ni	52,05	43,88	0,67
Cd	1,62	1,28	0,03
RP2			
Cr	185,6	28,41	0,58
Cu	4288,88	6,65	0,11
Pb	558,17	13,94	0,47
Ni	105,86	75,38	1,32
Cd	131,21	1,76	0,03
RP3			
Cr	178,93	21,38	0,31
Cu	4285,28	2,96	0,07
Pb	548,05	4,20	0,2

Continuação da tabela 35 – Resumo das Taxas de Transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado no RP1, RP2 e RP3 durante o período da pesquisa

RP3	Concentração inicial dos elementos-traço nos RSU (mg/L)	Concentração de elementos-traço transferida dos RSU para o lixiviado (mg/L)	Taxa de transferência (mg/L.t)
Ni	56,86	25,60	0,57
Cd	130,66	1,23	0,02

Em média o RP2 foi o piloto que apresentou a maior taxa de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado, seguido do RP1 o qual apresenta pouca diferença com relação ao RP3.

Com relação ao tempo de extinção destes elementos, em média o tempo de transferência nos três reatores pilotos em sequência foi de 10 anos para o Cr, 8 anos para Ni, 5 anos para Cu e para o Cd e Pb 4 e 3 anos, respectivamente.

Como exemplo, uma extrapolação dos nossos dados para uma situação real, aplicando as taxas encontradas, uma célula com uma tonelada de RSU. Esta projeção serve como ferramenta de estimativa para determinar a taxa de transferência dos elementos-traço em um aterro sanitário baixo as mesmas condições de operação do RP3 que é o reator piloto que mais se aproxima das condições reais de um aterro sanitário. Em um ano a célula transferiria o equivalente a 1,92 kg destes elementos o que representa 97,5% a mais do que RP3, com uma taxa de transferência de 41,05 mg/L.t (Tabela 36).

Tabela 36 - Projeção de transferência dos elementos-traços em uma célula de aterro sanitário (1ton) em um período de 1 ano

Elemento- traço	Concentração inicial dos		
	elementos-traço em uma tonelada de RSU (mg/ton)	M1 (mg/L)	TTF (mg/L.ano)
Cr	7156	716,92	10,47
Cu	171412	103,29	2,27
Pb	21920	160,03	7,63
Ni	2276	894,51	19,86
Cd	5220	42,42	0,81

M₁ = concentração dos elementos-traço no lixiviado após de um ano

TTF = taxa de transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado após de um ano

5. CONCLUSÃO

Importante ressaltar que, apesar do tempo de operação ter sido limitado para os testes realizados nas amostras dos reatores pilotos RP1, RP2 e RP3, estes confirmaram que a toxicidade do lixiviado depende fortemente do pH, uma vez que os baixos valores de pH apresentaram alta correlação com a $CE_{50, 48h}$. Entre as amostras de lixiviados dos três reatores piloto avaliados, a que apresentou maiores valores de toxicidade foi a coletada no RP2, provavelmente devido ao baixo pH originado pela produção de ácidos minerais e sais ácidos.

As variáveis físico-químicas dos lixiviados podem fornecer fortes indícios sobre a toxicidade aguda. A *D. magna* foi eficaz para a determinação da toxicidade do lixiviado e provou ser um organismo adequado para testes de toxicidade neste tipo de amostra. Para a bactéria *V. fischeri*, devido às concentrações das amostras, o fator de diluição em algumas destas amostras ultrapassou o recomendado pela metodologia do aparelho inviabilizando a determinação da $CE_{50, 48h}$. Assim, o microcrustáceo se mostrou mais sensível e mais adequado para o estudo realizado.

Com relação à lixiviação dos elementos-traço (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd) dos RSU, para o lixiviado, a maior concentração em média destes elementos se apresentou no RP2 seguido do RP1 e RP3. Foi observado que estes elementos se encontram em menores concentrações nas amostras de resíduos provenientes de RP1, quando comparados com as amostras provenientes do RP2 e RP3. Porém, as porcentagens de transferência são muito superiores devido a fermentação (degradação é mais rápida) gerando DQO elevados e pH baixos aumentando a dissolução destes compostos e facilitando a transferência. O que demonstra que a MO que é o material de preenchimento do RP1 nas condições de operação deste reator piloto aporta proporcionalmente mais elementos-traço para o lixiviado que os RSU contidos no RP2 e RP3, que são reatores pilotos que mais se aproximam das condições de aterros sanitários, especialmente o RP3 que foi preenchido com RSU proveniente de uma usina de triagem antes de serem direcionado para o aterro sanitário.

O alto potencial de lixiviação dos elementos-traço da MO para o lixiviado contraria o pensamento no qual os principais fornecedores de elementos-traço para o lixiviado são os RSU tais como plásticos, papéis de panfletos, cartazes etc., os quais contêm uma concentração maior destes elementos, porém nas condições de operação do RP2 e RP3 não foram detectadas elevadas taxas de transferência destes elementos no

período analisado. Devido a esta característica, a MO deve ser utilizada com cautela, por exemplo, na compostagem, independentemente de sua origem, já que os elementos-traço contidos na MO estão praticamente biodisponíveis para o meio ambiente, podendo sinergizar e facilmente ser absorvidos pelas culturas cultivadas.

Independente da gravimetria do preenchimento dos três reatores piloto, o modelo matemático proposto se ajusta ao comportamento de transferência dos elementos-traço estudados. No modelo que mostra transferência dos elementos-traço dos RSU para o lixiviado no período da pesquisa, observou-se que a maior taxa de transferência destes elementos se apresentou no RP2 seguido de RP1 e RP3 confirmando a mesma ordem de transferência.

Mesmo que os reatores simuladores de aterro sanitário RP2 e RP3 apresentem preenchimentos semelhantes e pouca diferença nas concentrações médias iniciais dos elementos-traço analisados; o RP2 teve uma concentração e uma taxa de transferência destes elementos em dobro com relação ao RP3. Tal situação provavelmente aconteceu porque no RP3 os RSU sofreram uma compactação prévia durante a coleta domiciliar, indicando uma possível melhora nas condições do meio para a formação de complexos, diminuindo a solubilidade dos elementos-traço.

O RP1 apesar de conter 100% de MO apresentou valores médios de concentração e taxa de transferência dos elementos-traço para o lixiviado ligeiramente maiores aos apresentados no lixiviado produzido no RP3 (50% MO), o que sugere que grande parte destes elementos são proveniente da MO, neste reator piloto.

De maneira geral a ordem da taxa de transferência no RP1 foi a seguinte: $Ni > Cu > Cr > Pb > Cd$. Os reatores RP2 e RP3 coincidiram com a ordem de transferência $Ni > Cr > Pb > Cu > Cd$. Podemos observar então que o elemento-traço que apresentou a maior taxa de transferência foi o Ni e a menor taxa foi a do Cd.

Com relação ao período de extinção dos elementos-traço, a média do tempo de transferência destes elementos nos três reatores pilotos em sequência seria de 10 anos para o Cr, 8 anos para Ni, 5 anos para Cu e para o Cd e Pb 4 e 3 anos, respectivamente.

A transferência dos elementos-traço dos RSU contido nos reatores pilotos para o lixiviado apresentou o mesmo comportamento de transferência independente da porcentagem gravimétrica de seu conteúdo, nas mesmas condições de operação. Porém, apesar das taxas de transferência dos elementos traços dos RSU para o lixiviado apresentarem pouca diferença, é bom lembrar que esta taxa depende em

parte dos valores iniciais da concentração dos elementos-traço de cada amostra dos RSU a qual é diferente para cada piloto.

A matéria orgânica demonstrou conter baixas concentrações de elementos-traço se comparada com outras matrizes, sendo, todavia, primordial ter cautela, pois apresenta uma taxa de transferência igual ou superior a outros tipos de resíduos considerados como fontes principais destes elementos, como são o caso de sacolas de plásticos, folhetos coloridos etc.

Recomendações

- Conhecendo os valores de algumas variáveis físico-químicas do lixiviado dos RSU contidos e sua correlação com a toxicidade, comprova-se a necessidade de realizar estudos com reatores pilotos com diferentes camadas intermediárias de solos capazes de neutralizar estes compostos tóxicos.

- Recomenda-se a construção de reatores piloto que permitam a aplicação de novas metodologias que comportem simultaneamente analisar o RSU e o lixiviado.

- Estudar o comportamento de resíduos de nanotecnologias em situação semelhante a esta pesquisa.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

- **NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea).** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

- **NBR 10004:** Classificação de Resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

- **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

- **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

- **NBR 12713:** Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2009.

- **NBR 15411-3:** Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente): Parte 3 – Método utilizando bactérias liofilizadas: Rio de Janeiro: ABNT, 2006c.

- **NBR 8419:** Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos: Procedimento. Rio de Janeiro. 1984.

ABOLLINO, O. et al. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chromometric investigation of pollutant profiles. **Environmental pollution.** v.19, 2, p. 117-193, 2002

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2007-2011.** Disponível em : www.abrelpe.org.br. Acesso em 27 jul. 2012.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environmental.** New York: Springer Verlag, 1986. 533 p.

Ali, M.A. & Dzombak, D.A. Effects of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on goethite. **Geochim. Cosmochim. Acta,** 60:291–304, 1996.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. and. **Toxicological profile for copper**. Syracuse: US Department of Commerce, 1990.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for nickel**. Atlanta. 2005. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=245&tid=44>>. Acesso em: 12 out 2012.

ALBERT, Lilia. **Toxicologia ambiental**. Mexico: Limusa, 1985. 105-171 p.

Alberti, G., Bein, T. Solid-state supramolecular chemistry: two- and three-dimensional inorganic networks, in: Atwood, J.L. Davies, J.E.D., MacNicol, D.D. and Vögtle, F. (eds.), **Comprehensive supramolecular chemistry**. New York: Pergamon 7, 1996.

ALKASSASBEH, J., HENG, L.Y., SURIF, S. Toxicity testing and the effect of landfill leachate in Malaysia on behaviour of common carp. *Am. J. Environ. Sci.* 5, 209-217, 2009.

ALLOWAY, B.; AYRES, DC, **Chemical principles of environmental pollution**, Chapman & Hall: New York, 1997, p. 382.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, 21^a ed., 2005.

ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, R. P. A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.) **Ecotoxicologia Aquática - princípios e aplicações**. São Carlos: RIMA, 2006.

AZEVEDO, J.L., RAMOS, R.C., TEXEIRA, H.G. Folatos em brócolis convencional e orgânico e perdas no processo de cocção em água. **Química Nova**. V. 31, n. 3, p. 530-535, 2008.

BADILLO, Francisco. ALBERT, Lilia. Cadmio. In: **Toxicologia ambiental**. México: Limusa, 1985. p. 205 - 229.

BADILLO, Francisco. Chumbo. ALBERT, Lilia. **Toxicologia ambiental**. México: Limusa, 1985. p. 165 – 185.

BARCELOUX, D. G. Copper . **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**. v. 37, n. 2, p.217-230, 1999.

BARROS, H. L., **Estudo de Balanço Hídrico em Aterro Sanitário por Meio de Lisímetros de Grandes Dimensões**. 2004. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2004.

BARROS, R.T. de V.; et. al. **Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os Municípios**. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, v.2. 1995. p 221.

BARROW, N.J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Adv. Agr.* 38:183–230, 1985.

BARROW, N.J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soil. *Aust. J. Soil Res.* 27:475–492, 1989.

BASSANEZI, R.C.; FERREIRA JÚNIOR, W. C. **Equações diferenciais com aplicações**. São Paulo: Editora Harbra, 1988. 572 p.

BASTA, N.T. & Tabatabai, M.A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH. *Soil Sci.* 153:195–204, 1992.

BASTO, L.D. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos e abatimento de emissões de gases do efeito estufa**. 2000. 136 f. Dissertação de mestrado. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2000.

BERTOLETTI, E.; DOMINGUES, D. F. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.) **Ecotoxicologia Aquática - princípios e aplicações**. São Carlos: RIMA, 2006.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas através do Processo Fotoeletroquímico, **Química Nova**, v. 25, p. 477 – 482, 2002.

BIDONE, F. R. A., POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC/USP, 1999. 109 p.

BILGILI, M.S. et al. Metal concentrations of simulated aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors. **J. Hazard. Mater.** v. 145, p. 186-194. 2007.

BIRCHLER, D. R., Milke, M. W., L., Leigh, A. M., Luthy, R.G., ASCE. **The Journal of Environmental Engineering**, Vol. 120, n. 5, September/October, 1994.

BMCISQ. BOLETIM MENSAL DA COMISSÃO INTERNA DE SEGURANÇA QUÍMICA: **Os riscos do cromo (VI) e da solução sulfocrômica**. São José de Rio Preto: UNESP, n. 10, jun, 2004. Disponível em: <<http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/BMCISQ1004.html>>. Acesso em: 20 de julho de 2009.

BOONE, D. R. BRYANT, M. P. Propionatedegrading bacterium *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov., from methanogenic ecosystems. **Appl. Environ. Microbiol.** V. 40, p. 626-632. 1980.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C.A. BECKER, M.T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. **Ground water**. V. 33(2): p. 180-189. 1995.

BORTOLOTTI, T., Bertoldo, J.B., Zanette da Silveira, F., Defaveri, T.M., Silvano, J., Tröger Pich, C., Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. **Environ. Toxicol. Pharmacol.** 28, p. 288–293, 2009.

BOWEN, H.J.M. 1980. Environmental chemistry of the elements. **Academis Press**, New york. 333.

BOZKURT, S., MORENO, L., NERETNIEKS, I. Long term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. **Sci. Total. Environ.** V. 228, p. 135-152. 1999.

BRASIL. **Lei n. 9.974, de 06 de Junho de 2000**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção

e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em

<http://www3.dataprev.gov.br/SISLEX/paginas/42/2000/9974.htm>. Acesso em 15 de julho de 2009.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em 22 de junho de 2011.

BRASIL. Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico de Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2006. Brasília: MCIDADES. SNSA, 2008. 246 p.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2010. Disponível em: http://www.censo2010.ibge.gov.br/dados_divulgados/index.php. Acesso: 21 dez. 2012.

BRENTANO, D. M. Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna*: Avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário. Florianópolis – SC. 130p. Dissertação (mestre em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BRÜMMER, G.W. Heavy metal espécies, mobility and availability in soils. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E. and Sadler, P.J., Eds. The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Dahlem Konferenzen: Springer Verlag; 1986: 169-192.

BURATTINI, S.; BERTOLETTI, B.; ZAGATTO, P. A. Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 73, n. 5, p. 878-882. 2004.

CARNES, et al. A Stable Tetraalkyl Complex of Nickel(IV). **Angewandte Chemie International Edition**. V.48, n. 2, p. 290-294, nov. 2008.

CASTILHOS Jr., A. B. et al. Principais processos de degradação de RSU. Programa de pesquisa em Saneamento Básico. **Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte**. 3. Rio de Janeiro. p. 19 – 50, 2003.

CEE COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Council directive on the protection of the environmental and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. **Official Journal of the European Communities**, nº L181, 1986.

CELERE. et al. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública: **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 939-947, abr. 2007.

CEMPRE. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **RSU Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo S.A. Compromisso Empresarial para Reciclagem -CEMPRE, Publicação IPT 2622, 2 ed., p. 370, São Paulo, 2000.

CEMPRE. COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA A RECICLAGEM. **RSU municipal: Manual de gerenciamento integrado**. São Paulo: Programa Bioconsciência, 2 ed. Brasília. Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) 370p. Il. 2002.

CENPES/PDEDS/BTA, **Caracterização microbiológica parcial do sedimento da lagoa de Ibirité** (Ponto amostral 2, MG.) CENPES, Rio de Janeiro, RJ, 2008. 10p.

CETESB-COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 1990. p. 17.

CETESB-COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Aterro em valas. **In: Apostilas Ambientais**. São Paulo: CETESB. 1997.

CHERNICHARO, C.A. de L. **Reatores anaeróbios. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte: DESA - UFMG, v. 5. 1997. 245p.

CHILTON, J. CHILTON, K. A Critique of risk modeling and risk assessment of municipal landfills based on U.S. Environmental Protection Agency techniques. **Waste Management & Research**, v. 10, p. 505-516. 1992.

CHRISTENSEN, J.B., BOTMA, J.J., CHRISTENSEN, T.H. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). **Water Res.** V. 33, p. 3231-3238. 1999.

CHRISTENSEN, J.B., CHRISTENSEN, T.H. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni, and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. **Water Res.** V. 34, p. 3743-3754. 2000.

CHU, L.M., CHEUNG, K.C., WONG, M.H. Variations in the chemical properties of landfill leachate. **J. Environ. Manage.** V. 18, n. 1, p. 105-117. 1994.

CHU, S.P. The influence of the mineral composition of the medium on the growth of planktonic algae, **J. Ecol**, vol. 30, no. 2, p. 284-325. 1942.

CLÉMENT B. and BOUVET Y.. Assessment of landfill leachate toxicity using the duckweed *Lemna m/nor*. Proceed. 2nd Europ. Conf. Ecotoxicol., Amsterdam (The Netherlands), 1992, May 11-15, **Sci. Total Environ.**, p. 1179-1190 (1993).

CLÉMENT, B. et al. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. 1. Determination of leachate toxicity with a battery of acute tests, **Chemosphere**, v. 33, p. 2303-2320, 1996.

CLÉMENT, B., COLIN, J.R., LE DÛ-DELEPIERRE, A., Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. 2: Comparison of physic-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. **Chemosphere**, 35, p.2783-2796, 1997.

COMCAP. COMPANHIA MELHORAMENTOS DA CAPITAL. **Caracterização física dos RSU de Florianópolis**. Florianópolis, 2002.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº430 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso: 25 de setembro de 2012.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE 2001. Resolução nº 283, de 12 de julho de 2001. Dispõe sobre o tratamento e a destinação final dos resíduos dos serviços de saúde. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 01 out., Seção 1. 2001.

COONEY, I. D. Tests in Freshwater. In: RAND, GM. *Fundamental of Aquatic Toxicology: effects, Environment fate and r sc assessment*. Estados Unidos: edited by Gary M. Rand, cap. 2; 1995.

CRAVEIRO, A, M. **Desempenho e estudos cinéticos de biodigestores híbridos com diferentes porcentagens de enchimento**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

CURTIUS, A. J. **Apostila: Introdução á absorção atômica**. Florianópolis, p. 1-20, 2000.

DIFALLAH, D. **Traitement biologiques des lixiviats de jbel chekir. Master thesis en science de l'environ-nement et georessource**. ENIS p.120, 2006.

DIN. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Bio-Assays (group L); Determining the Tolerance of Daphnia to the Toxicity of Waste Water by Way of a Dilution Series (L 30)** DIN 38412-30, Berlin, Germany, 1989. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/>>. Acesso em: 12 out 2012.

DORF, R. C. & BISHOP, R. H. **Sistemas de controle modernos**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001, 8ª ed.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" - a meaningless term. **Chem. Intern. Res.** 23:163-167, 2001.

DUINKER, j. C. **Suspended matter in estuaries: adsorption and desorption processes.** In: Olausson, E. And Cato, I. Eds. Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. New York: Wiley, 1980. 121 - 151.

DUKE. J. M. Nickel in rocks and ores. **In: NRIAGU. J. O,** ed. Nickel in the environment. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc, 1980. p. 27-50.

EHRIG, H. J. **Waste Management & Research.** Institut für Satadtbauwesen. TU Braunschweig. West Germany, 1983.

ENSINAS, A. V. **Estudo da geração de biogás no aterro sanitário delta em campinas. 2003.** Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

EPAGRI/CIRAM/INMET – Empresa de Pesquisa e Extensão Rural de Santa Catarina (SC); Centro de Recursos Ambientais e de Hidrologia de SC; Instituto Nacional de Metereologia. **Estação de São José, SC.** Disponível <http://ciram.epagri.sc.gov.br/portal/website/> Acesso em: 12 de março de 2009.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach.** Boca Raton, CRC Press, p. 534, 2004.

FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A.; **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambiental.** 2006, 10, 699.

FATTA, D.; PAPADOPOULOS, A.; LOIZIDOU, M. Study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area. **Environmental Geochemistry and Health, Athens,** v. 21, p. 175–190, 1999.

FERGUSSON, J. E. **The heavy elements: chemistry, environmental impact and healt effects,** Pergamo New Zealand, 1990.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J. **Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste,** Sep. Purif. Technol, p. 132–140, 2006.

FIRRMANN, S. et al. A Dinuclear Nickel(I) Dinitrogen Complex and its Reduction in Single-Electron Steps. **Angewandte Chemie International**. V.8, n. 18, p. 3357 - 3361, abr. 2009.

FJALLBORG, B.; AHLBERG, G.; NILSSON, E.; DAVE, G. Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate. **Environ. Int.** 31, p. 25-31, 2005.

FLOHR, L.; CASTILHOS JUNIOR, A. B.; MATIAS, W. G. Acute and Chronic Toxicity of Soluble Fractions of Industrial Solid Wastes on *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. **Scientific World Journal**. doi:10.1100/2012/643904, 2012.

FORSTNER, U. Cadmium in polluted sediments In J.O. Nriagu (ed.), Cadmium in the Environment. Part I. Ecological Cycling. New York: John Wiley and Sons, 1980. p. 305-364.

FRANÇA. **Norma Francesa** - número 44051. Paris, dez. 1981.

FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J.W., MACIAS, E.S., and MILLER, J.M. **Nuclear and Radiochemistry**. New York: John Wiley, and Sons, 1981.

FURTADO, J. S. **Baterias Esgotadas: Legislações & Gestão, Relatório elaborado para o Ministério do Meio Ambiente**, São Paulo, 2003.

GAO, Y. & MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 65(14):2361–2378, 2001.

GIANNIS, A., MAKRIPODIS, G., SIMANTIRAKI, F., SOMARA, M., GIDARAKO, E. Monitoring operational and leachate characteristics of an aerobic simulated landfill bioreactor. **Waste Manag.** 28, p. 1346-1354, 2008.

GROSSI, M. G. de L. **Avaliação da Qualidade dos Produtos Obtidos de Usinas de Compostagem Brasileiras de RSU Doméstico Através de Determinação de Metais Pesados e Substâncias Orgânicas Tóxicas**. Tese de Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 224, 1993.

GUIBAUD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. **Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb.** *Chemosphere*. 52, p. 1701-1710, 2003.

GUILHERME, L.R.G. & ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms, and model applications. San Diego, **Academic Press**, 1998. p.209-228.

GUILHERME, L.R.G., LIMA, J.M. & ANDERSON, S.J. Efeito do fósforo na adsorção de cobre em horizontes A e B de Latossolos do Estado de Minas Gerais. p. 316–318. In: Resumos expandidos. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 25. Viçosa, 1995. SBCS/UFV, Viçosa. 1995.

HALIM, C.E., Scott, J.A., Natawardaya, H., Amal, R., Beydoun, D., Low, G., Comparison between acetic acid and landfill leachates for the leaching of Pb (II), Cd (II), As (V), and Cr (VI) from cementitious wastes. **Environ. Sci. Technol.** 38, 3977–3983, 2004.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kaber Method for Estimating Median Lethal Concentration in Toxicity Bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n° 7, p. 714-719, 1977.

HARTER, R.D. & NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. **Adv. Agr.** 55:219–263, 1995.

HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:47–51, 1983.

HASEGAWA, Y.; AKIMOTO, T.; KOJIMA, D. J. **Inclusion Phenom, Mol. Recognit.** *Chem.* 20, v. 1, 1995.

HAWKES, S. J. What is a Heavy Metal? **Journal of Chemical Education**. v. 74, n. 11, Nov, 1997.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M., ed. **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison, **Soil Science Society of America**, (SSSA Special Publication, 52), p.45-84, 1998.

HESTERBERG, D. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67(2-3):121-133, 1998.

HIEMSTRA T. & VAN RIEMSDIJK W. H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, 210:182-193, 1999.

Horowitz, A.J. A primer on trace metal-sediment chemistry. U.S. **Geological Survey Water Supply Paper 84**, 2277 - 2298, 67p, 1985.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Rio de Janeiro. 2002.

IBGE. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM.- **RSU Municipal : Manual de Gerenciamento Integrado**, (IPT. Publicação, 2163) São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

INANC, B.; INOUE, Y.; YAMADA, M.; ONO Y.; NAGAMORI, M. **Heavy metal leaching from aerobic and anaerobic landfill bioreactors of co-disposed municipal solid waste incineration bottom ash and shredded low-organic residues**. *J. Hazard. Mater.* 141, p. 793-802, 2007.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 11348-3. Water quality. **Determination of the Inhibitory effect of water Samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test)** -Part 3: Method using freeze-dried bacteria – ISO, Zurich, Switzerland, 2007.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 6341. Water Quality. **Determination of the Inhibition of the Mobility of *Daphnia magna* Straus** (Cladocera, Crustacea) - Zurich, Switzerland, 1996.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 8692. Water Quality. **Freshwater Algal Growth Inhibition Test with Unicellular Green Algae** - ISO, Zurich, Switzerland, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, 3.ed. , CRC Press, p. 413, 2001.

KANG, K. H.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Res.** 36, p. 4023–4032, 2002.

KARSTEN, J.; GJENGEDAL, E.; ROYSET, O. Sinze charge fractionation of metals in municipal solid waste landfill leachate. **Water Res.** 41, p. 47-54, 2007.

KASCHL, A.; ROMHELD, V.; CHEN, Y. Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. **J. Environ. Qual.** 31, p. 1885-1892, 2002.

KIM, H. Comparative studies of aerobic and anaerobic landfills using simulated landfill lysimeters. Ph.D. Thesis, University of Florida, USA, 2005.

KJELDSSEN, K.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32, p. 297–336, 2002.

KJELDSSEN, P., BJERG, P., RUGGE, K., PEDERSEN, J. K., SKOV, B., FOVERSKOV, A., WURTZ, S. and CHRISTENSEN, T. H. **Assessing the variability in leachate migration from an old municipal landfill**, in: COSSU, R, CHRISTENSEN, H. T. and STEGMANN, R. (eds) *Proceedings Sardinia 93, Fourth International Landfill Symposium*. Sardinia, Italy, pp. 1519–1531, 1993.

KONONOVA, M. M. **Matéria orgánica del suelo; su naturaleza, propiedades y métodos de investigación**. Barcelona, Oikos-tau, p. 365, 1982.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. **The effect of landfill age on municipal leachate composition** *Bioresource Technology*. 99, p. 5981–5985, 2008.

LAKE, D. J. **Chemical speciation of heavy metals in sewage sludge and related matrices**. In: HEAVY METALS IN WASTEWATER AND SLUDGE TREATMENT PROCESS. V. 1: Sources, Analysis and Legislation, Flórida, p. 126-148, 1987.

LARINE, Lourival. **Toxicologia: Chumbo**. São Paulo: Manole, 1997. 131-139 p.

LEITE CMB, BERNARDES RSO, SEBASTIÃO A. Método Walkley-Black na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por churume. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 2004; 8:111-5.

LEME, F. P. **Engenharia de Saneamento Ambiental**, 2a ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1984.

LESKOVA, E.; KUBIKOVÁ, J.; KAVÁČIKOVÁ, E. KOSICKÁ, M.; PORUBSKÁ, J., Holciková, K. J. *Food Comp. Anal.*, 19. p. 252, 2006.

LIMURA, K., H. Ito, M. Chino, T Morishita,., and H. Hirata, 1977. Behavior of contaminant heavy metal in soil-plant system, *Proc. Inst. SEFMIA*, Tokyo, 1977, 357.

Liu, F; CRISTOFARO, A. DE; VIOLANTE, A. & DE CRISTOFARO, A. Effect of pH, phosphate and oxalate on the adsorption/desorption of arsenate on/from goethite. *Soil Science*, 166(3):197–208, 2001.

LO, H. M. et al. **Solubility of heavy metals added to MSW**. *J. Hazard*, 2009. p 161. 294-299.

LOGAN, T.J. Reclamation of chemically degraded soils. *Adv. Soil Sci.*, 17:13-35, 1992.

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

LUTZ, Willibald. Austria's Quality Requirements For Solid Waste Compost.: **BioCycle**, Pensilvânia: Emmaus, jul./aug. 1984. p.42-3.

MA, W.; TOBIN, J. M.. **Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass.** *Water Res.* 37, 2003. p 3967–3977.

MACHADO, D. ; Sajovic, H.; Borges, A. Análise de aspectos ambientais da tecnologia de evaporação aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica.** Vol. 4, No. 2, 68 – 79 2 de Diciembre de 2011.

MACHADO, Vanessa Guimarães. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. **Determinação do potencial tóxico e genotóxico de líquido percolado gerado em aterramento sanitário de resíduos sólidos urbanos.** Florianópolis, 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

MACHADO, D.; SAJOVIC, H.; BORGES, A.. **Análise de aspectos ambientais da tecnologia de evaporação aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, 2011. p 2, 68 – 79.

MALHER, C.F.. **Parecer sobre o monitoramento científico do pré-tratamento mecânico-biológico.** Instituto Alberto Luiz de Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia COPPE, da Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2002.

MANNING, D.A.C.; ROBINSON, N.. **Leachate-mineral reactions: implications for drainage system stability and clogging, Proc. of 7th Int. WM and Landfill Symposium, Cag., Italy, Oct.4-9, 1999.**

MANNING, B.A. & GOLDBERG, S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. **Soil Science Society of America Journal**, 60(1):121–131, 1996.

MARSALEK J, Rochfort Q, Brownlee B, Mayer T, Servos M. An exploratory study of urban runoff toxicity. **Water Sci Technol**, 39(12):33–9, 1999.

MARTIN, C.D.; JOHNSON, K.D.; MOSHIRI, G.A.. Performance of a constructed wetland leachate treatment system at the Chunchula landfill, mobile coutry, Alabama. **Wat. Sci. Tech.**, v.40, n°3, p.67-74, 1999.

MARTÍNEZ, C. E.; MOTTO, H.L.. **Solubility of lead, zinc and copper added to mineral Soils**. Environ. Pollut. 107, 153–158, 2000.

MARTTINEN, S. K.; KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. A.. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. **Sci.Total Environ**. 301, p 1-12, 2003.

MASTROMATTEO, E. Yant memorial lecture: Nickel. **Am Ind Hyg Assoc J** 47, p. 589-601. 1986.

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

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*, 10:1–56, 1989.

MELAMED, R.; JURINAK, J.J. & Dudley, L.M. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an Oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, 59 (5):1289–1294, 1995.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: Treatment and reuse**. Ed four. Mc Graw Hill .New York, 2003.

MUÑOZ, JAIME, J. **Metodología de caracterización de residuos sólidos urbanos y bases para el desarrollo de un laboratorio**. 1999. 173 f. Tesis en Ingeniería de Construcción- pontificia universidad católica de valparaíso, Valparaíso, 1999.

NAYLOR, T. H. et al. **Técnicas de simulação em computadores**. São Paulo: Vozes, 1977. 402 p.

NCIBIA, M.C., MAHJOUBA, B., SEFFENA, M., BROUERSC, F., GASPARD B, S., Sorption dynamic investigation of chromium(VI) onto

Posidonia oceanica fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation, v. 46, p. 141 – 146, 2009.

NIEROP, K.G.; JANSEN, B.; VERSTRATEN, J.M.. Dissolved organic matter, aluminum and iron interaction: precipitation induced by metal/carbon ratio, pH and competition. **Sci. Total Environ.** 300, p 201–211, 2002.

NOVAES, R.F.V. Microbiology of anaerobic digestion. **Wat. Sci. Technol.**, 12, 1-14, 1980.

NUNESMAIA, Maria de Fátima da Silva & DIAS, Sandra F. **Compostagem para o município de Lençóis**. Feira de Santana: Prefeitura de Lençóis, 1994. 80 p.

OGATA, K. **Engenharia de controle moderno**. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 4ª Ed, São Paulo, 2003.

OHLAND, FG. & HARPER, SR. **Critical review summary of leachate from domestic Waste in landfill site**. Atlanta: Georgia Institute of Tecnology, School of Civil Engineering. 1985, 165 p.

OLIVEIRA, W.E. Resíduos sólidos. **Revista DAE**, v.97, p.96-103, 1974.

OLIVEIRA FSJ, Jucá FTJ. **Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos**. Eng Sanit Ambient; 9:211-7, 2004.

OLIVERO, V.J.; PADILLA, B.C.; DE LA ROSA, O.. Relationship between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 70, p 294-299, 2008.

OYARZÚN, J. Algunos metales y metaloides con propiedades tóxicas o carcinogénicas: distribución natural y riesgos por contaminación en Chile. **Revista Chilena de Salud Pública**, Santiago, vol 5 (2-3) pp 96-101, 2001.

PABLOS, M. V. et al. Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity. **Waste Management**, Madri, Espanha, p. 1841-1847. ago. 2011.

PARRISH, P. R. Acute Toxicity tests. In: RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment**. 2nd edition. North Palm Beach, Florida: Taylor e Francis. 1.125p. 1995.

PEGOLLO, C. A. G. Modelos Matemáticos em Engenharia: motivando a pesquisa e a integração. **Integração, Ensino, Pesquisa e Extensão**, São Paulo, 41, p. 153-158, 2005.

PESSIN, N. et al. **Métodos de transformação e aproveitamento da fração orgânica: Minimização da quantidade de resíduos dispostos em aterro**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p 16-63, 417 p.

PESSOA, M. C. P. Y. et al. **Principais Modelos Matemáticos e Simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas**. Jaguariúna: Embrapa – CNPMA, 1997. 83p. (Embrapa – CNPMA. Documentos, 8).

PIERANGELI, M.A.P.; Guilherme, L.R.G.; Curi, N.; Silva, M.L.N.; Oliveira, L.R. & Lima, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25(2):269–277, 2001a.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T. & VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 313p.

PIVATO A., GASPARI L. Acute toxicity test of leachates from traditional and sustainable landfills using luminescent bacteria. **Waste management**, 26, 1148-1155. 2006

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. **Critical review and summary of leachate and gas production from landfills**. EPA/600/2-86/073. Hazardous Waste Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, 1985. 165 p. (U.S. EPA Cooperative Agreement CR-809997, Georgia Tech Project nº E-20-G01).

QU, X.; HE, P. ; SHAO, L.; Heavy metals mobility in full-scale bioreactor landfill: Initial stage. **Chemosphere**, Taipei. 2008. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.013

QUARESMA, M.Y. do. **Avaliação da eficiência e da qualidade dos resíduos gerados em biodigestores anaeróbios operados com cargas orgânicas crescentes e diferentes granulométrias de resíduos sólidos domésticos**. Dissertação (mestrado em tecnologia de fermentação). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo 1992.

RAFIZUL, I.M. et al. Characterization of leachate generated from MSW in sanitary landfill lysimeter. Proc. of Sardinia, Twelfth International. **Waste Management** and Landfill Symposium, 5–9 Oct., S. Margherita Di Pula, Cagliari, Italy, 2009.

RAND G. M. & PETROCELLI, S. R. (eds.) **Fundamentals of Aquatic Toxicology. Methods and Applications**. Washington, DC: Hemisphere, 1985.

RANINGER, B. ; NELLES, M. ; HARANT, M. et al. longter behaviour of mehcanical biological pretreates material under landfill conditions. In: Chistensen, T.H.; Cossu, R.; Stegmann, R. Sardinia 99, **Seventh Waste Management** and Landfill Symposium Landfill Processes and Waste Pre-Treatment. Cagliari, Sardinia Italy, v.1, p. 479-486. 1999.

REINHART, D.R.; AL-YOUSFI, A.B.. The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics. **Waste Manage. Res.** 14, p 337–346, 1996.

RENOU S, GIVAUDAN JG, POULAIN S, DIRASSOUYAN F, MOULIN P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **J Hazard Mater**,150(3):468–93, 2008.

RESTREPO, José Julio Barrios. **Avaliação de elementos-traço em amostras de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RICKFLES, R. E. **A economia da natureza**. 3ª Ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996. 470 p.

RIETRA, R.P.J.J.; HIEMSTRA, T. & VAN RIEMSDIJK, W.H. The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 63(19/20):3009–3015, 1999.

RITKOWSKI, M., STEGMANN, R. Effects of aerobization of municipal solid waste on the mobilization of heavy metals via the leachate phase, in: Proceedings of the eighth international symposium on **Waste Management** and landfill. Cagliari, Italy, p. 1-5. out. 2001.

ROUSSEAU, P.; CASTILHOS JR., A.B. de; VERMANDE, P. & NAVARRO, A., **Estimativa da distribuição e dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil**. Bio, 1:57- 60,1989.

RYDH, Carl Johan; SVÄRD, Bo. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. **Science of the total environment**, Suécia, p. 167-184. 20 jan. 2003.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; Metals in hydrocycle , **Springer-Verlag**: Berlin, 1984

SARIN, C. et al. Influence of complexation with chloride on the responses of a lux-marked bacteria bioassay to cadmium, copper, lead, and mercury. **Environmental toxicology and chemistry**, United Kingdom, p. 259-264. fev. 2000.

SCHALCH, V. **Produção e características do chorume em processo de decomposição de RSU urbano**. 1984. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1984.

SCHITZER, M. HUMIC Substance: Chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. (Ed.) **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 319p. 1978, 1-64p.

SHUMAN, L. M. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. **Communications in soil science and plant analysis**, Georgia, p. 2939-2952. abr. 1998.

SILVA JOÃO, E.M. **Estimação de parâmetros de modelos comportamentais para tomografia por emissão de positrons**. 2010.

146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia na Area de Sistemas Eletrônicos) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

SILVA, F. C., BERTON, R. S., CHITOLINA, J. C.; BALESTEIRO, S. D. Uso agrícola do composto de lixo no Estado de São Paulo: recomendações técnicas. Campinas: *Embrapa* Informática Agropecuária, 2002. (Embrapa Informática Agropecuária. Circular Técnica da Embrapa Informática Agropecuária, 3). Disponível

<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/8691/1/circtec3.pdf>

Acesso em: 02 dez. 2012.

SILVA, F.C.; BERGAMASCO, A.F. ; VENDITE, L.L. **Heavy Metal Transference Models in Sugarcane Fertilised With Urban Waste Compost**. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.27, n.1, p.119-128, jan./abr. 2007.

SISINNO C, Moreira J. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cad Saúde Pública**, 12:515-23, 1996.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water chemistry**. New York: John Wiley and Sons, 192 p., 1980.

SOUTO, G.D.B. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping"). 2008. 371 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,

2009.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Journal of colloid and interface science**, Australia, p. 23-38. 01 out. 2005.

STATOM, R.A., THAYNE, G.D., MCCRAY, J.E. Temporal changes in leachate chemistry of municipal solid waste landfill cell in Florida, USA. **Environmental geology**, United States, p. 982-991. 21 jan. 2004.

STOKES J., HORVATH, A. Supply chain environmental effects of wastewater utilities. **Environmental research letters**, United States, p. 1-8. 25 fev. 2010.

STRELAU, J. R. M. **Estudo comparativo de métodos de extração para determinação de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por cromatografia gasosa a espectrômetro de massa**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1022p.

SUZUKI, Y.; TAKEUCHI Y. Uptake of a few divalent heavy metal ionic species by a fixed bed of hydroxyapatite particles. **Journal of chemical engineering of Japan**, Japan, p.571-576. 1994.

TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VINIL, S. **Integrated solid waste management. Engineering principles and management issues**. Irwin MacGraw- Hill. 1993. 978p.

THAUER R.E. Energy Conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. **Bacteriological review**, Germany, p.100-180. mar. 1977.

TIAN-YEN, Y. Soil and plants. In: TIAN-YEN, Y., Physical chemistry of paddy soils. Berlin: **Springer-Verlag**, 1985. p. 197-214.

TIMUR, H., OZTURK, I. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. **Water research**, Turquia, p.3225-3230. out. 1999.

TSUTIYA, M. T. Elementos-Traço: O principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 20., 1999, Rio de Janeiro. **Artigo**. Rio de Janeiro: 1999.

UK Environmental Agency, 2002a. Ammonia fluxes in landfills. R&D Technical Report P1-306/TR.

UK Environmental Agency, 2002b. Nitrogen balances in landfills. R&D Technical Report P1-217/TR.

USEPA. UNITED STATE ARMY CORPS OF ENGINEERS. Department of Army. Engineerrin and Desing, Landfill off-gas colletion and systems. Tecnycal Letter n° 1110-1-160. April 1995.

- 1992. Standard method 3010A acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy.

- 1992. Standard method 3020A acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by GFAA Spectroscopy spectroscopy.

- 2002. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms—EPA-821-R-02-012, office of water, Washington.

- Air Emissions from Municipal Solid Waste Landfill – Background Information for Proposed Standards and guidelines. Emission Standards Division. March 1991. EPA – 450/3-90-011^a.

VAN ROOSEMALEN, G.R.E.M. et al. Heavy metal sources and contamination mechanisms in compost production. **Resources & conservation**, Holanda, p.321- 334. mar. 1987.

VELLOSO, A.C.X., LEAL, J.R., OLIVEIRA, C. Processos redox em glei húmico do Estado do Rio de Janeiro: I. Avaliação do parâmetro pe+pH. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 17, n. 1, p. 23-26, 1993a.

WANG, J., HUANG, C.P., ALLEN, H.E. Predicting metals partitioning in wastewater treatment plant influents. **Water research**, USA, p.1333-1340, abr. 2006.

WARD, M.L. et al. Determinating toxicity of leachates from Florida municipal solid waste landfills using a battery-of-tests approach. **Environ. Toxicol**, v 17, n 3, p. 258-266, jul. 2002

WARD, M.L., BITTON, G., TOWNSEND, T. Heavy metal binding capacity (HMBC) of municipal solid waste landfill leachates. **Chemosphere**, 60, p. 206 – 215 jul. 2005.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION; Guidelines for air quality. Geneva, 2000.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Copper . Geneva:1998. Environmental Health Criteria 2000.

WOODARD; CURRAN. **Industrial waste treatment handbook, second edition**. Amsterdam: Elsevier, 2006. 518 p.

XIANG, F.H. et al. Effect of long-term nitrite exposure on the cladoceran *Daphnia obtusa*. **Biochemical systematics and ecology**, China, p.98-103. abr. 2012.

XIAOLI, C. et al. Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: Implications in risk assessment and reclamation. **J. hazard mater**, China, p.485-491. 01 jun. 2007.

ZALTAUSKAITE, J., ČYPAITE, A., Assessment of landfill leachate toxicity using higher plants. **Environ. Res. Eng. Manage.** 4, 42–47, 2008.

ZANTA, V. M. et al. Resíduos sólidos, e meio ambiente: Impactos associados aos lixiviados de aterro sanitário. In: PROSAB. **Gerenciamento de RSU com ênfase na proteção de corpos d'água: Prevenção, geração e tratamento de lixiviado de aterros sanitários**. Florianópolis: 2006. p. 1-15.

ZANTA, V. M., FERREIRA, C.F.A. (Org.). Gerenciamento integrado de RSU. In: CASTILHOS, A. B. de. **Aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. 1ª Rio de Janeiro: ABES,. Cap.1, , 2003, p. 1-18.

ZULIANI, D.Q.; Oliveira, M.L.J. & Marques, J.J.G.S.M. Águas superficiais afetadas pelo depósito de lixo da cidade de Nazareno-MG. Anais do XI Congresso da Pós-Graduação da UFLA. Lavras: UFLA, 2002.

7 APÊNDICES

A.1 Variações da metodologia da abertura por microondas das amostras de RSU

As amostras de RSU foram raladas ou trituradas quando possível, pesou-se uma alíquota de cada componente dos RSU e colocado em vasos de teflon de 100 mL posteriormente foi adicionado 7 mL de HNO_3 + 1,5 mL de HF + 1 mL de H_2O_2 com variações.

Resíduos Sólidos Urbanos	Massa (mg)	Potencia (W)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Sacos de Supermercado	166,5	700	4	20-110
Sacos Plásticos Pretos	160,3	700	4	20-110
Copos Plásticos	155,7	700	4	20-110
Embalagens de Doces	138	700	4	20-110
Embalagem de caixinha	170	700	4	20-110
Luvras Cirúrgicas	156	700	4	20-110
Isopores Azuis	144,6	700	4	20-110
Isopores Brancos	136,1	700	4	20-110
Papeis Jornais	161,9	700	4	20-110
RP2 (mistura de todos os resíduos)	451,6	700	4	20-110
RP3 (mistura de todos os resíduos)	423,8	700	4	20-110

Massa de RSU mais 5 mL HNO₃ + 1,5 mL H₂O₂

Resíduos Urbanos	Sólidos	Massa (mg)	Potencia (W)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Garrafas Pet		227,1	800	12 minutos	110 - 215
Folhetos de Papéis		214,6	800	12 minutos	110 - 215

Massa de resíduo mais 2 mL HNO₃ + 6,5 mL de HF + 1, mL de H₂O₂

Resíduos Urbanos	Sólidos	Massa (mg)	Potencia (W)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Vidros Brancos		259,6	1000	18	215 - 215
Vidros Marrons		302,4	1000	18	215- 215

A2. TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *Vibrio fischeri* – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS

Os procedimentos são baseados na ISO 11348-3, e o passo a passo. (Etapa 1 até 17) demonstrado nas figuras a seguir, é fornecido pelo software Microsoft Omni 4.0. A diluição inicial da amostra é de 80%.

TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *Vibrio fischeri* – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS

Os procedimentos são baseados na ISO 11348-3, e o passo a passo. (Etapa 1 até 17) demonstrado nas figuras a seguir, é fornecido pelo software Microsoft Omni 4.0. A diluição inicial da amostra é de 80%.

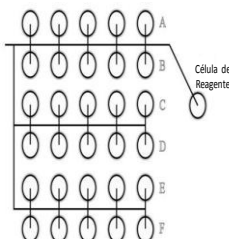
Etapas 5 à 8 do teste de toxicidade com *Vibrio fischeri*

Procedimento ISO 11348-3 (FD1 – FD16)

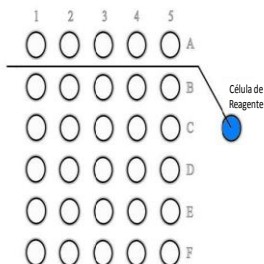
Coloque as cubetas nas células incubadoras:

- A1 até A5, B1 até B5, C1 até C5;
- D1 até D5, E1 até E5, F1 até F5;
- Célula de Reagente.

Adicione 1 000 (mil) μL de Solução de Reconstituição na Célula de Reagente



Etapa 1



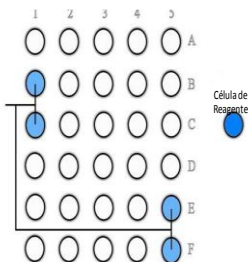
Etapa 2

Adicione 200 μL de Solução para Bactérias Liofilizadas para:

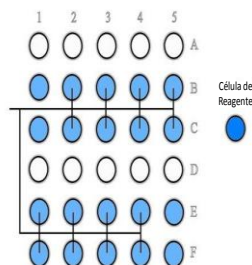
- B1, C1, E5 e F5

Adicione 500 μL de Solução para Bactérias Liofilizadas para:

- B2 até B5,
- C2 até C5;
- E1 até E4,
- F1 até F4.



Etapa 3

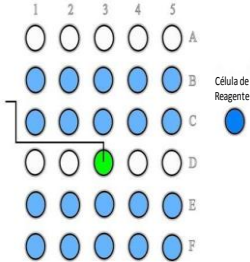


Etapa 4

Etapas 5 à 8 do teste de toxicidade com *Vibrio fischeri*

Procedimento ISO 11348-3 (FD1 – FD16)

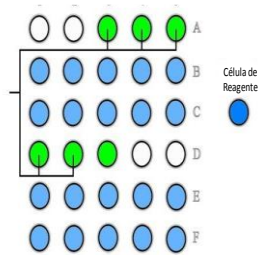
Adicione 1 000 (mil) μL de Diluente para:
D3



Etapa 5

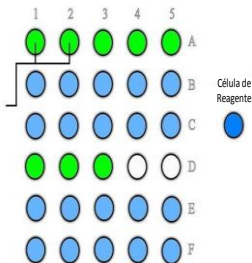
Adicione 1 500 μL de Diluente para:

- A3 até A5;
- D1 até D2.



Etapa 6

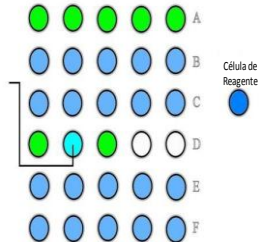
Adicione 2 000 (dois mil) μL de Diluente para:
- A1 até A2



Etapa 7

A partir dos 10 mL de amostra pré-separados e osmoticamente ajustados através de adição de 0,20 g de NaCl para cada 10 mL de amostra (para amostras de água doce), amostras com salinidade consultar anexo XX do manual de testes com *Vibrio Fischeri* (LABTOX).

- Adicione 1 500 μL da amostra a ser testada para a cubeta D2;
- Misture o conteúdo da cubeta D2 utilizando o micropipetador.



Etapa 8

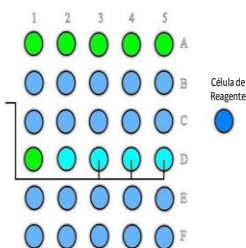
Etapas 9 à 12 do teste de toxicidade com *Vibrio fischeri*

Procedimento ISO 11348-3 (FD1 – FD16)

Adicione 2 000 (dois mil) μL da amostra, a ser testada para:

- D3 até D5.

Misture o D3 utilizando o micropipetador.



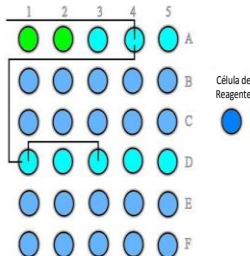
Etapa 9

Misture D3 utilizando o micropipetador.

Faça diluições em série (razão 1:2) através da transferência de 1 500 μL , misturando após cada transferência:

- D3 para A1; D1 para A4.

Descarte 1 500 μL de A4. Aguarde 5 minutos..

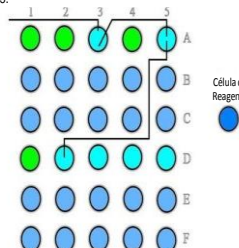


Etapa 11

Faça diluições em série (razão 1:2) através da transferência de 1 500 μL , misturando após cada transferência:

- D2 para A5; A5 para A3.

Descarte 1 500 μL de A3.



Etapa 10

Reconstituição do Reagente Bacteriano (Microtox® Acute)

Reconstitua um frasco do reagente para toxicidade aguda Microtox® da seguinte maneira:

- Remova o único frasco de reagente do freezer e abra delicadamente, evitando o mínimo contato das mãos com o frasco para evitar aquecimento do mesmo.
- Verifique se o pellet de bactéria se encontra na fundo do frasco.
- Pegue a cubeta pré-estriada de Solução de Reconstituição que está colocada na Célula de Reagente e então rapidamente coloque a solução no frasco contendo as bactérias liofilizadas.
- Gire o frasco cerca de 3 a 4 vezes e então rapidamente coloque a mistura de volta para a cubeta e retorne esta para a Célula de Reagente.
- Misture as bactérias utilizando o micropipetador através da aspiração e dispersão de 0,5 mL da solução por pelo menos 10 vezes. A bactéria reconstituída deve ser utilizada por um período de até 3 horas após a reconstituição. Testes realizados após este período requerem a preparação de nova solução de bactérias..

Bactéria previamente reconstituída

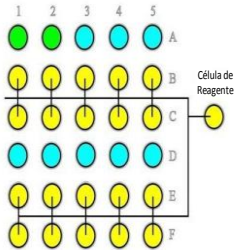
-O reagente bacteriano preparado após 3 horas de reconstituição pode ser utilizado desde que as bactérias sejam misturadas com o micropipetador através de aspiração e dispersão de 0,5 mL de solução por pelo menos 10 vezes. Este procedimento é necessário para assegurar que até mesmo as bactérias que se encontram em suspensão serão utilizadas no teste. O não cumprimento desta regra pode aumentar a variabilidade do teste.

Etapa 12

Etapas 13 à 16 do teste de toxicidade com *Vibrio fischeri*

Procedimento ISO 11348-3 (FD1 – FD16)

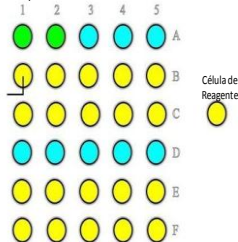
- Transfira 10 µL de Reagente para: B1 até B5, C1 até C5, E1 até E5, F1 até F5;
- Misture as cubetas através da agitação de cada uma delas: B1 até B5, C1 até C5, E1 até E5, F1 até F5.
- Aguarde 15 minutos.



Etapa 13

- Coloque a cubeta B1 na célula de leitura e pressione o botão "SET" no equipamento.

- Após o equipamento ter sido calibrado (indicado pela luz * no painel do equipamento), pressione o botão **START** na tela que aparece no computador, no software Microtox Omni para iniciar o teste.

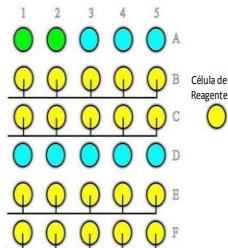


Etapa 14

- Faça a leitura do tempo zero (I_0) de intensidade luminosa de acordo com o solicitado no monitor do computador:

B1, C1, B2, C2, B3, C3, B4, C4, B5, C5, E1, F1, E2, F2, E3, F3, E4, F4, E5, F5

- Ao terminar a leitura de todas as cubetas faça imediatamente...

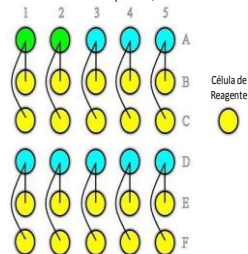


Etapa 15

- ...as seguintes transferências:

800 µL de A1 para B1 e C1; 500 µL de A2 para B2 e C2; 500 µL de A3 para B3 e C3; 500 µL de A4 para B4 e C4; 500 µL de A5 para B5 e C5; 500 µL de D1 para E1 e F1; 500 µL de D2 para E2 e F2; 500 µL de D3 para E3 e F3; 500 µL de D4 para E4 e F4 e 800 µL de D5 para E5 e F5.

- Pressione o botão **START** na tela do computador, no software Microtox Omni.



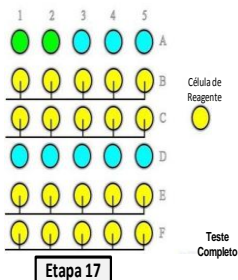
Etapa 16

Etapa 17 teste de toxicidade com *Vibrio fischeri*

Procedimento ISO 11348-3 (FD1 – FD16)

- Ao pressionar o botão STAR aparece a contagem regressiva de 15 minutos no monitor do computador. Quando o tempo se esgotar realiza e leitura da intensidade luminosa de acordo com o solicitado no monitor do computador:

B1, C1, B2, C2, B3, C3, B4, C4, B5, C5, E1, F1, E2, F2, E3, F3, E4, F4, E5, F5.



FD	Diluição da amostra	Diluição amostra no teste	% Concent. Amostra no teste	Cubeta
1	0	1:1.25	80.00	E5, F5
2	0	1:2	50.00	E4, F4
3	1:1.5	1:3	33.33	E3, F3
4	1:2	1:4	25.00	E2, F2
6	1:3	1:6	16.67	E1, F1
8	1:4	1:8	12.50	B5, C5
12	1:6	1:12	8.33	B4, C4
16	1:8	1:16	6.25	B3, C3
Controle				B2, C2
Controle 80%				B1, C1

Observações:

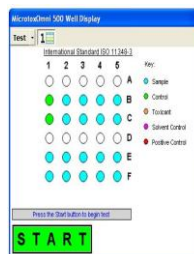


Fig 1. Tela do Software Microtox Omni (referente a Etapa 14)

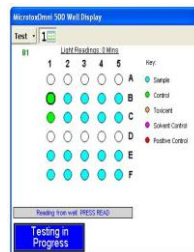


Fig 2. Tela do Software Microtox Omni (referente a Etapa 15)

Material necessário para a realização deste teste:

30 cubetas de borossilicato

Becker de vidro para descartar

Micropipetadores e pipetas

1 ml de Solução de Reconstituição

8,8 mL de Solução para Bactérias Liofilizadas

1 frasco de bactérias liofilizadas (Microtox Acute Reagent)

15,5 mL de Diluente

200 µL de bactéria reconstituída.

10 mL de amostra a ser testada

A3. Precipitação pluviométrica total mensal (mm). ANO/61/08.

Estação: São José - SC (Grande Florianópolis)

Latitude: 27°36'07''S Longitude: 48°37'11''O Altitude: 1,84m

Fonte: Epagri/Ciram/Inmet.

ANO/61/08	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN
Média_histl(mm)	229,23	213,69	185,14	103,44	111,26	80,23
Média_histl(mL/mes)	7106,21	6624,39	5739,42	3206,49	3448,91	2487,21
Média_histl(mL/dia)	236,87	220,81	191,31	106,88	114,96	82,91
7 Dias	1658,12	1545,69	1339,20	748,18	804,74	580,35

ANO/61/08	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
Média_histl(mm)	99,40	95,84	130,60	144,67	157,07	174,09
Média_histl(mL/mes)	3081,32	2971,09	4048,75	4484,72	4869,12	5396,72
Média_histl(mL/dia)	102,71	99,04	134,96	149,49	162,30	179,89
7 Dias	718,98	693,25	944,71	1046,43	1136,13	1259,24

210 A 4. Análises das variáveis físico-químicas das amostras dos reatores pilotos (RP1, RP2 e RP3) para as cinco campanhas de coletas das amostras (a, b, c, d, e) durante o período de operação dos reatores.

	pH	DQO	NH ₄ ⁺	CE50	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd	DBO ₅	DBO ₅ /DQO	Fósforo	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Sólidos Totais	Cloratos	Condutividade	STV	STF
P2	4,16	93472	3937	0,1	0,25	0,14	0,18	1,54	0,03	50000	0,535	625	0,23	50,39	453	45,72	135	22,8	29	17
P2	4,62	94427	2085	0,18	0,49	0,18	0,11	1,63	0,01	44360	0,470	616	0,32	58,40	400	31,11	120	26,5	16	15
P2	4,5	96127	2877	0,2	0,48	0,19	0,34	1,02	0,02	49680	0,517	846	0,5	29,60	842	55,29	130	23,2	38	17
P2	4,8	91941	2843	0,34	0,31	0,09	0,09	1,38	0,01	48000	0,522	216	0,37	0,47	643	19,99	124	16,44	15	5
P2	5,2	85315	2794	0,41	0,40	0,17	0,86	2,45	0,01	46000	0,539	192	0,25	0,70	532	16,84	115	15,22	13	5
P3	5,56	53117	3243	0,84	0,13	0,11	0,08	0,67	0,03	21.520	0,405	150	4,5	3,25	64	20,95	112	30,09	4,6	16
P3	5,66	55938	1860	0,62	0,32	0,10	0,14	0,39	0,01	29.080	0,520	164	3,40	1,55	695	23,59	115	32,4	9	14
P3	5,56	51824	2488	0,98	0,33	0,05	0,12	0,27	0,06	33.280	0,642	171	1,37	43,20	546	25,09	130	22,8	12	14
P3	6,97	50309	2325	32,56	0,47	0,06	0,00	0,24	0,02	23000	0,457	137	0,91	0,16	36	23,80	123	5,4	1	23

A 4. Análises das variáveis físico-químicas das amostras dos reatores pilotos (RP1, RP2 e RP3) para as cinco campanhas de coletas das amostras (a, b, c, d, e) durante o período de operação dos reatores.

	pH	DQO	NH ₄ ⁺	CE50	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd	DBO ₅	DBO ₅ /DQO	Fósforo	Nitrato	Nitrato	Sulfato	Sólidos Totais	Cloratos	Condutividade	STV	STF
P3	7,07	41377	2530	35	0,10	0,09	0,02	1,06	0,01	18600	0,450	121	0,35	1,80	43	24,01	113	5,1	13	11

Relacionado estas variáveis com os valores da $CE_{50\ 48h}$ foram calculados os valores R^2

Variável	RP1	RP2	RP3	Variável	RP1	RP2	RP3
	R^2	R^2	R^2		R^2	R^2	R^2
pH	0,91	0,91	0,997	SO_4^-	0,43	0,03	0,46
Condutividade	0,86	0,75	0,93	ST	0,79	0,64	0,06
DBO_5	0,22	0,14	0,45	SVT	0,73	0,42	0,01
DQO	0,86	0,63	0,64	STF	0,28	0,88	0,06
DBO_5/DQO	0,04	0,11	0,17	Cr	0,3	0	0,004
NH_4^+	0,03	0,13	0,01	Cu	0,36	0,04	0,04
Cl	0,29	0,62	0,01	Pb	0,95	0,39	0,83
PO_4^{3-}	0,22	0,69	0,81	Ni	0,001	0,33	0,14
NO_2^-	0,001	0,001	0,59	Cd	0,53	0,42	0,15
NO_3^-	0,13	0,83	0,001				

A 4.1 pH vs variáveis

Variável	RP1	RP2	RP3	Variável	RP1	RP2	RP3
	R ²	R ²	R ²		R ²	R ²	R ²
DBO ₅	0,02	0,357	0,438	SO ₄ ⁻	0,29	0	0,43
DQO	0,74	0,64	0,62	ST	0,65	0,65	0,07
DBO ₅ / DQO	0,14	0,02	0,17	SVT	0,74	0,49	0,01
NH ₄ ⁺	0,15	0,29	0,02	STF	0,08	0,73	0,06
Cloretos	0,38	0,85	0,01	Cr	0,53	0,08	0,01
Condutividade	0,78	0,5	0,91	Cu	0,41	0,001	0,04
PO ₄ ³⁻	0,16	0,57	0,8	Pb	0,88	0,47	0,8
NO ₂ ⁻	0,053	0,007	0,58	Ni	0,0002	0,47	0,13
NO ₃ ⁻	0,02	0,57	0,22	Cd	0,63	0,65	0,18

A5. Valores das concentrações dos elementos-traço analisados

	C1		C2		C3		C4		C5		C6		C7	C8		C9		C10		C11		C12		C13	C14		C15		C16		C17		C18		C19
	Cr	Cu	Pb	Ni	Co	Cd	t	Cr_1	Cu_1	Pb_1	Ni_1	Cd_1		Cr_2	Cu_2	Pb_2	Ni_2	Cd_2																	
1	0,510000	0,475000	0,138000	0,740000	0,0520000		1	0,248000	0,138000	0,180000	1,535000	0,0260000		0,130000	0,1140000	0,0770000	0,671000	0,0280000						0,130000	0,1140000	0,0770000	0,671000	0,0280000							
2	0,204000	0,005000	0,028000	0,735000	0,0420000		2	0,750000	0,0650000	0,048000	1,038000	0,0370000		1,768000	0,1110000	0,1580000	0,870000	0,0390000						0,138000	0,0790000	0,1260000	0,813000	0,0470000							
3	0,122000	0,165000	0,095000	0,622000	0,0540000		3	0,310000	0,1650000	1,660000	2,721000	0,0680000		0,138000	0,0790000	0,1260000	0,813000	0,0470000						0,138000	0,0790000	0,1260000	0,813000	0,0470000							
4	0,103000	0,165000	0,096000	1,033000	0,0950000		4	0,396000	0,1720000	0,860000	2,447000	0,0080000		0,103000	0,0920000	0,0210000	1,057000	0,0100000						0,103000	0,0920000	0,0210000	1,057000	0,0100000							
5	0,139000	0,136000	0,120000	1,979000	0,0140000		5	0,318000	0,1500000	0,490000	1,512000	0,0680000		0,033000	0,0580000	0,3290000	0,762000	0,0310000						0,033000	0,0580000	0,3290000	0,762000	0,0310000							
6	0,653000	0,137000	0,215000	1,121000	0,0450000		6	0,908000	0,1680000	0,248000	1,798000	0,0080000		1,563000	0,0510000	0,1790000	0,668000	0,0140000						1,563000	0,0510000	0,1790000	0,668000	0,0140000							
7	0,208000	0,177000	0,164000	1,042000	0,0220000		7	0,344000	0,1600000	0,388000	2,040000	0,0140000		0,367000	0,0460000	0,2680000	0,925000	0,0040000						0,367000	0,0460000	0,2680000	0,925000	0,0040000							
8	0,588000	0,034000	0,019000	0,460000	0,0290000		8	0,657000	0,0420000	0,018000	1,169000	0,0320000		0,451000	0,1290000	0,0330000	0,973000	0,0300000						0,451000	0,1290000	0,0330000	0,973000	0,0300000							
9	0,171000	0,148000	0,027000	1,020000	0,0090000		9	0,491000	0,1840000	0,107000	1,628000	0,0070000		0,320000	0,1010000	0,1400000	0,390000	0,0050000						0,320000	0,1010000	0,1400000	0,390000	0,0050000							
10	0,478000	0,151000	0,043000	1,690000	0,0350000		10	1,354000	0,0970000	0,166000	0,887000	0,0700000		1,652000	0,1080000	0,1700000	0,762000	0,0420000						1,652000	0,1080000	0,1700000	0,762000	0,0420000							
11	0,160000	0,094000	0,007000	0,552000	0,0260000		11	0,345000	0,0980000	0,512000	1,487000	0,0490000		0,591000	0,0410000	0,2300000	0,331000	0,0030000						0,591000	0,0410000	0,2300000	0,331000	0,0030000							
12	0,160000	0,146000	0,090000	0,482000	0,0070000		12	0,461000	0,0180000	0,008000	1,375000	0,0370000		0,089000	0,0710000	0,0630000	0,270000	0,0300000						0,089000	0,0710000	0,0630000	0,270000	0,0300000							
13	0,074000	0,197000	0,064000	1,294000	0,0320000		13	1,775000	0,0500000	0,178000	1,294000	0,0420000		0,257000	0,0460000	0,0470000	0,430000	0,0460000						0,257000	0,0460000	0,0470000	0,430000	0,0460000							
14	0,285000	0,147000	0,207000	0,556000	0,0040000		14	1,013000	0,0940000	0,440000	1,252000	0,0240000		0,312333	0,052667	0,1200000	0,343677	0,0233333						0,312333	0,052667	0,1200000	0,343677	0,0233333							
15	0,583000	0,112000	0,044000	1,267000	0,0270000		15	0,455000	0,2570000	0,388000	1,218000	0,0910000		0,064000	0,0070000	0,2940000	0,397000	0,0680000						0,064000	0,0070000	0,2940000	0,397000	0,0680000							
16	0,145000	0,160000	0,260000	0,627000	0,0050000		16	0,498000	0,0960000	0,395000	1,338000	0,0140000		0,064000	0,0530000	0,1300000	0,300000	0,0030000						0,064000	0,0530000	0,1300000	0,300000	0,0030000							
17	0,093000	0,048000	0,020000	0,561000	0,0240000		17	1,444000	0,0790000	0,382000	1,405000	0,1190000		0,284000	0,0030000	0,2740000	0,232000	0,0060000						0,284000	0,0030000	0,2740000	0,232000	0,0060000							
18	0,134000	0,119000	0,052000	0,628000	0,0060000		18	0,566000	0,1060000	0,390000	1,603000	0,0120000		0,042000	0,0520000	0,1230000	0,312000	0,0010000						0,042000	0,0520000	0,1230000	0,312000	0,0010000							
19	0,181000	0,022000	0,057000	0,394000	0,0170000		19	0,507000	0,1030000	0,273000	0,691000	0,0190000		0,255000	0,0100000	0,2000000	0,303000	0,0510000						0,255000	0,0100000	0,2000000	0,303000	0,0510000							
20	0,252000	0,096000	0,278000	0,618000	0,0120000		20	0,446000	0,2650000	0,406000	1,352000	0,0110000		0,396000	0,0850000	0,0370000	0,230000	0,0700000						0,396000	0,0850000	0,0370000	0,230000	0,0700000							
21	0,347000	0,030000	0,083000	0,591000	0,0410000		21	0,636000	0,1045000	0,441000	0,703000	0,0950000		0,403000	0,1045000	0,1570000	0,283000	0,0450000						0,403000	0,1045000	0,1570000	0,283000	0,0450000							
22	0,343000	0,034000	0,205000	0,606000	0,0080000		22	0,538000	0,1390000	0,345000	1,597000	0,0150000		0,024000	0,0200000	0,0790000	0,256000	0,0020000						0,024000	0,0200000	0,0790000	0,256000	0,0020000							
23	0,571000	0,012000	0,026000	0,284000	0,0080000		23	0,867000	0,1500000	0,423000	1,480000	0,0360000		0,320000	0,1110000	0,1520000	0,221000	0,0190000						0,320000	0,1110000	0,1520000	0,221000	0,0190000							
24	0,574000	0,171000	0,148000	0,746000	0,0060000		24	0,758000	0,1200000	0,130000	1,528000	0,0110000		0,067000	0,0240000	0,1690000	0,594000	0,0050000						0,067000	0,0240000	0,1690000	0,594000	0,0050000							
25	0,489000	0,124000	0,144000	0,964000	0,0080000		25	1,046000	0,1740000	0,090000	1,741000	0,0110000		0,099000	0,0520000	0,0770000	0,982000	0,0140000						0,099000	0,0520000	0,0770000	0,982000	0,0140000							
26	0,022000	0,095000	0,048000	0,884000	0,0160000		26	0,273000	0,1850000	0,170000	1,808000	0,0180000		0,213000	0,0240000	0,0090000	0,868000	0,0120000						0,213000	0,0240000	0,0090000	0,868000	0,0120000							
27	0,558000	0,028000	0,040000	0,565000	0,0140000		27	0,575000	0,1450000	0,148000	1,207000	0,0200000		0,396000	0,0230000	0,0070000	0,173000	0,0130000						0,396000	0,0230000	0,0070000	0,173000	0,0130000							
28	0,708000	0,042000	0,040000	0,971000	0,0170000		28	0,753000	0,1420000	0,210000	1,400000	0,0230000		0,578000	0,0240000	0,0090000	0,245000	0,0180000						0,578000	0,0240000	0,0090000	0,245000	0,0180000							
29	0,249000	0,058000	0,050000	0,715000	0,0220000		29	0,169000	0,0840000	0,103000	0,867000	0,0070000		0,153000	0,0170000	0,0080000	0,164000	0,0030000						0,153000	0,0170000	0,0080000	0,164000	0,0030000							
30	0,170000	0,130000	0,037000	0,894000	0,0050000		30	0,036000	0,1290000	0,120000	0,934000	0,0020000		0,034000	0,0280000	0,0040000	0,223000	0,0070000						0,034000	0,0280000	0,0040000	0,223000	0,0070000							
31	0,116000	0,048000	0,019000	1,270000	0,0080000		31	0,057000	0,1300000	0,130000	1,142000	0,0130000		0,393000	0,0220000	0,0010000	0,276000	0,0090000						0,393000	0,0220000	0,0010000	0,276000	0,0090000							
32	0,211000	0,120000	0,023000	1,614133	0,0260000		32	0,232000	0,2300000	0,101000	1,191000	0,0370000		0,091000	0,0060000	0,0010000	0,071000	0,0410000						0,091000	0,0060000	0,0010000	0,071000	0,0410000							
33	0,210000	0,022000	0,057000	1,610000	0,0290000		33	0,250000	0,2060000	0,310000	1,630000	0,0160000		0,329000	0,0110000	0,0100000	0,104000	0,0310000						0,329000	0,0110000	0,0100000	0,104000	0,0310000							
34	0,193000	0,004000	0,026000	1,139583	0,0250000		34	0,243000	0,0820000	0,251000	1,113000	0,0250000		0,039000	0,0170000	0,0100000	0,091000	0,0430000						0,039000	0,0170000	0,0100000	0,091000	0,0430000							
35	0,221000	0,024000	0,027000	1,377000	0,0080000		35	0,163000	0,1340000	0,210000	1,688000	0,0050000		0,518000	0,0490000	0,00400																			

Apêndice A5.1 Valores de C = concentração inicial do elemento-traço no lixiviado no tempo, E λ = velocidade de decaimento da concentração do elemento-traço(taxa constante).

RP1	C	$-\lambda$		
Cr	0,3475	-0,0092	-20,03506846	-37,44126359
Cu	0,2036	-0,0388	-0,359480317	-5,043150302
Pb	0,1358	-0,0346	-0,359454103	-3,787676694
Ni	1,0376	-0,0153	-23,59457935	-66,78543361
Cd	0,0397	-0,0252	-0,2761997	-1,533835216
RP2				
Cr	0,7747	-0,0204	-9,324635542	-37,26233686
Cu	0,1609	-0,0161	-3,300167867	-9,84755239
Pb	0,5330	-0,0340	-1,502334021	-15,15627614
Ni	1,8962	-0,0175	-32,55642029	-106,723459
Cd	0,0421	-0,0157	-0,911629699	-2,645936316
RP3				
Cr	0,4960	-0,0146	-12,33954543	-33,38856848
Cu	0,0843	-0,0220	-0,838048945	-3,746048784
Pb	0,2133	-0,0477	-0,166306435	-4,263707994
Ni	0,7326	-0,0222	-7,157574442	-32,32189158
Cd	0,0326	-0,0192	-0,449079618	-1,661189174

A6. Concentração do Cromo nos lixiviados (mg/L) e nos RSU (mg/kg) dos três reatores pilotos

Cr	Cr (RP1)	Cr (RP2)	Cr (RP3)
Concentração inicial nos RSU	19,29	185,60	178,93
Concentração final nos RSU	1,35	43,76	27,63
Concentração teórica transferida dos RSU para o lixiviado	17,94	141,84	151,30
% teórica transferida dos RSU para o lixiviado	93,00	76,40	84,60
% efetiva da % teórica transferida dos RSU para o lixiviado	98,26	19,86	14,21
Concentração Efetiva Transferida dos RSU Para o Lixiviado	17,63	28,16	21,50
% transferido da concentração inicial nos RSU para o lixiviado	91,38	15,17	12,01
Concentração Retida	0,31	113,68	129,80
% da Concentração Retida	1,74	80,14	85,79
Diferença	17,94	141,84	151,30
% Total	93	95	98

A7. Concentração do Cobre nos lixiviados (mg/kg) e nos RSU (mg/kg) dos três reatores pilotos

Cu	Cu (RP1)	Cu (RP2)	Cu (RP3)
Concentração inicial nos RSU	130,15	4288,8 8	4285,2 8
Concentração final nos RSU	125,25	1,33	2,05
Concentração teórica transferida dos RSU para o lixiviado	4,90	4287,5 5	4283,2 3
% teórica transferida dos RSU para o lixiviado	3,76	99,97	99,95
% efetiva da % teórica transferida dos RSU para o lixiviado	99,84	0,15	0,07
Concentração Efetiva Transferida dos RSU Para o Lixiviado	4,89	6,60	3,00
% transferido da concentração inicial nos RSU para o lixiviado	3,76	0,15	0,07
Concentração Retida	0,01	4280,9 5	4280,2 3
% da Concentração Retida	0,16	99,85	99,93
Diferença	4,90	4287,5 5	4283,2 3
% Total	100	100	100

A8. Concentração do Chumbo nos lixiviados (mg/L) e nos RSU (mg/kg) dos três reatores pilotos

Pb	Pb(RP 1)	Pb(RP 2)	Pb(RP 3)
Concentração inicial nos RSU	40,16	558,17	548,05
Concentração final nos RSU	36,83	63,71	526,95
Concentração teórica transferida dos RSU para o lixiviado	3,32	494,46	21,10
% teórica transferida dos RSU para o lixiviado	8,28	88,59	3,85
% efetiva da % teórica transferida dos RSU para o lixiviado	100,03	2,82	18,17
Concentração Efetiva Transferida dos RSU Para o Lixiviado	3,33	13,96	3,83
% transferido da concentração inicial nos RSU para o lixiviado	8,28	2,50	0,70
Concentração Retida	0,00	480,50	17,27
% da Concentração Retida	0,00	97,18	81,83
Diferença	3,32	494,46	21,10
% Total	100	100	100

A9. Concentração do Níquel nos lixiviados (mg/L) e nos RSU (mg/kg) dos três reatores pilotos

Ni	Ni(RP 1)	Ni(RP 2)	Ni(RP 3)
Concentração inicial nos RSU	52,05	105,86	56,86
Concentração final nos RSU	9,07	22,02	33,80
Concentração teórica transferida dos RSU para o lixiviado	42,99	83,84	23,06
% teórica transferida dos RSU para o lixiviado	82,58	79,20	40,56
% efetiva da % teórica transferida dos RSU para o lixiviado	100,84	89,27	112,09
Concentração Efetiva Transferida dos RSU Para o Lixiviado	43,35	74,85	25,85
% transferido da concentração inicial nos RSU para o lixiviado	83,27	70,70	45,46
Concentração Retida	-0,36	8,99	-2,79
% da Concentração Retida	-0,84	10,73	-12,09
Diferença	42,99	83,84	23,06
% Total	100,00	100,00	100,00

A10. Concentração do Cádmiio nos lixiviados (mg/L) e nos RSU (mg/kg) dos três reatores pilotos

Cd	Cd(RP 1)	Cd(RP 2)	Cd(RP 3)
Concentração inicial nos RSU	1,62	131,21	130,66
Concentração final nos RSU	0,41	0,20	0,19
Concentração teórica transferida dos RSU para o lixiviado	1,22	131,01	130,47
% teórica transferida dos RSU para o lixiviado	74,86	99,85	99,85
% efetiva da % teórica transferida dos RSU para o lixiviado	105,75	1,34	0,93
Concentração Efetiva Transferida dos RSU Para o Lixiviado	1,29	1,76	1,22
% transferido da concentração inicial nos RSU para o lixiviado	79,16	1,34	0,93
Concentração Retida	-0,07	129,25	129,25
% da Concentração Retida	-5,75	98,66	99,07
Diferença	1,22	131,01	130,47
% Total	100,00	100,00	100,00

Apêndice A11 Índice de detecção de absorção atômica atomização por chama (EAACH) e forno de grafite (EAAFV)

Elemento-traço	EAACH (ppm)	EAAFV (ppb)
Cr	0,076	0,24
Cu	0,036	1,67
Pb	0,011	2,02
Ni	0,38	0,94
Cd	0,014	0,055