



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FLÁVIA GONÇALVES

**INTERAÇÃO TEMPORAL POR DIFUSÃO DE LIXIVIADO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS COM SOLO ARGILOSO E
SOLO ARENOSO**

FLÁVIA GONÇALVES

**INTERAÇÃO TEMPORAL POR DIFUSÃO DE LIXIVIADO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS COM SOLO ARGILOSO E
SOLO ARENOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientador: Profa. Dra. Raquel Souza Teixeira.

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL.

Gonçalves, Flavia.

Interação temporal por difusão de lixiviado de resíduos sólidos urbanos com solo argiloso e solo arenoso / Flavia Gonçalves. - Londrina, 2016.
124 f.

Orientador: Raquel Souza Teixeira.

Dissertação (Mestrado em Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2016.

Inclui bibliografia.

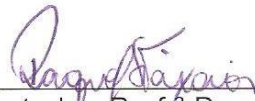
1. Barreiras impermeabilizantes - Teses. 2. Compactação de solo - Teses. 3. Atenuação natural - Teses. 4. Características mineralógicas - Teses. I. Teixeira, Raquel Souza. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

FLÁVIA GONÇALVES

**INTERAÇÃO TEMPORAL POR DIFUSÃO DE
LIXIVIADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
COM SOLO ARGILOSO E SOLO ARENOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

BANCA EXAMINADORA



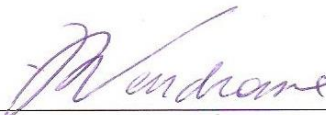
Orientador: Prof.^a Dra. Raquel Souza Teixeira
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof.^a Dra. Deize Dias Lopes
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dr. Orencio Monje Vilar
Escola de Engenharia de São Carlos – USP



Prof. Dr. Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 10 de março de 2016.

Dedico este trabalho aos meus pais, Márcia e Flávio, meus irmãos, Mariana e Rodrigo, e meu namorado, Erick. Meus alicerces... Sem vocês tudo seria muito mais difícil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre proteger e guiar meus passos, colocando ao meu lado as pessoas certas que me apoiaram e deram força para nunca desistir.

Agradeço aos meus pais, Márcia e Flávio, por toda a dedicação, paciência, carinho e companheirismo, de maneira incondicional, durante toda a minha vida. Meus pilares e exemplo de amor e afeto, sem vocês nada disso seria realidade. Eu amo vocês! Agradeço também aos meus irmãos, Mariana e Rodrigo, por sempre me darem forças e me fazer acreditar que o final recompensador era certo. Obrigada pelas implicâncias, pelos desentendimentos, mas, sobretudo, pela amizade e pela constante motivação.

Agradeço ao meu namorado e melhor amigo, Erick, por todo amor e dedicação demonstrados nas noites mal dormidas, na compreensão da importância deste momento, no estar sempre disposto a me ajudar, no cuidado constante e nas esperas incontáveis. Obrigada '*Mor*', sem você me apoiando seria muito mais difícil.

Agradeço a minha família: tios e tias, primos, avós e todos que sempre incentivaram e torciam pelo meu êxito.

Agradeço também a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente com a execução deste trabalho: aos amigos Amir, Carol, Diógenes, Isabela, Juliana, Mein, Thais Ferreri, Thais Lemos e Tati pelas aulas e conversas sempre prazerosas. Aos companheiros de laboratório Angela, Caio, Camila "TCC", Camila "IC", Isabella, Neil, Renan, Rubieli, Vanildo, Vitor e Vilson, pelos ensinamentos e vivência ímpar. Aos técnicos dos laboratórios da UEL e IAPAR, Ivan e Osvaldo, pelo auxílio e dedicação em sempre ajudar. Aos amigos de sempre, Dani Nakagawa, Camila Zoé e Ivan Taiatele pelo companheirismos.

Agradeço a minha Professora Orientadora Dra. Raquel Souza Teixeira pelo cuidado na orientação, pelos incansáveis incentivos, por todo o aprendizado proporcionado e, acima de tudo, pela confiança. Obrigada! Aos professores: Deize Dias Lopes, Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame e Orencio Monje Vilar, não apenas pela leitura deste trabalho, mas pelas contribuições imprescindíveis. Aos professores Fernando Fernandes, Luis Henrique Dall'Antonia e Vanderli Marino Melem pela disponibilidade cedida.

A todos que fizeram parte desta conquista, o meu... Muito Obrigada!

“Se tu estás verdadeiramente comprometido com tua meta, o universo inteiro conspira a teu favor para que apareçam os instrumentos e pessoas que te permitirão lográ-la”. (Goethe)

GONÇALVES, Flávia. **Interação temporal por difusão de lixiviado de resíduos sólidos urbanos com solo argiloso e solo arenoso**. 2016. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

A disposição de resíduos sólidos no solo ainda é a técnica de destinação mais utilizada no Brasil. Aspectos hidrogeológicos e construtivos do aterro são essenciais para garantir a estanqueidade do depósito. Mesmo não sendo levada em consideração diretamente pelos projetistas, a capacidade de atenuação natural dos solos pode ser considerada como um importante mecanismo de segurança para os sistemas de contenção de lixiviados quando da ocorrência de alguma falha, como a perfuração da geomembrana, por exemplo. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de atenuação de dois tipos de solos – textura argilosa e textura arenosa – evidenciando as diferenças na retenção de contaminantes presentes no lixiviado devido à sua composição e características mineralógicas. A abordagem da pesquisa foi experimental, por meio de células de difusão de amostras de solo compactadas e lixiviado real (fase metagênica). A análise temporal ao longo de 200 dias levou em consideração parâmetros como pH, condutividade elétrica (C.E.), alcalinidade, série nitrogenada, DQO, série de sólidos e cor para o lixiviado. Para o solo foram avaliados os parâmetros pH e Δ pH, C.E., nitrogênio total, cálcio, magnésio, potássio, hidrogênio+alumínio, soma de bases, saturação por bases, e CTC. Os resultados indicam que houve interação entre os dois tipos de solo e o lixiviado de resíduos sólidos urbanos, porém em intensidades diferentes. Observou-se que a fração mineral característica de cada um foi crucial na atenuação do potencial poluidor do lixiviado, sendo mais expressiva para o solo argiloso (solo fino, com maiores porções de óxido Fe e Al) do que para o solo arenoso (solo mais grosso, de estrutura mais cristalina e menos reativa com o meio). Os parâmetros C.E., alcalinidade, série nitrogenada, DQO e cor do lixiviado, bem como pH, C.E., nitrogênio total e aporte de bases do solo formam o conjunto de parâmetros que melhor mostraram a interação solo-lixiviado para os dois tipos de solo.

Palavras-chave: Barreiras impermeabilizantes. Compactação de solo. Difusão molecular. Atenuação natural. Características mineralógicas.

GONÇALVES, Flávia. **Temporal interaction by diffusion of leached from urban solid waste with clayey soil and sandy soil.** 2016. 124p. Dissertation (Master in Buildings and Sanitation Engineering) – State University of Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

The disposal of solid waste on soil still is the destination technique most utilised in Brazil. Hydrogeological and constructive aspects of the landfill are essential to guarantee the deposit's tightness. Although the natural attenuation capacity of soil is not directly taken into account by the projectors, it may be considered an important security mechanism for the leached contention systems when some failure occurs, such as geomembrane perforation. Therefore, this study aimed to assess the attenuation capacity of two types of soil – clayey texture and sandy texture – showing the differences on retention of contaminants present on leached due to its composition and mineralogical features. The research approach was experimental, by means of diffusion cells of compacted soil samples and real leached (metagenic phase). The temporal analysis throughout 200 days took into account parameter such as pH, electrical conductivity (E.C.), alkalinity, nitrogen series, COD, solid series and colour for the leached. For the soil, the assessed parameters were pH and Δ pH, E.C., total nitrogen, calcium, magnesium, potassium, hydrogen + aluminium, base sum, base saturation, and CEC. The results indicate that there was interaction between both types of soil and the leached from urban solid waste, yet in different intensities. It was observed that the mineral fraction peculiar for each one was crucial on the attenuation of the leached polluter potential, being more expressive for the clayey soil (thin soil, with higher portions of oxide Fe and Al) rather than for the sandy soil (thicker soil, with more crystalline structure and less reactive to the medium). The parameters E.C., alkalinity, nitrogen series, COD and leached colour, as well as pH, E.C., total nitrogen and base contribution of the soil make the group of parameter which best presents the interaction soil-leached for the both types of soil.

Keywords: Waterproofing barriers. Soil compaction. Molecular diffusion. Natural attenuation. Mineralogical features.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação dos parâmetros indicadores das fases de estabilização da matéria orgânica em aterros sanitários.....	19
Figura 2 – Possível caminho metabólico para a nitrificação e desnitrificação	25
Figura 3 – Revestimentos de fundo de áreas de disposição de resíduos não perigosos segundo algumas legislações internacionais.....	29
Figura 4 – Revestimentos de fundo de áreas de disposição de resíduos classe IIA no Estado de São Paulo, segundo recomendação da CETESB.....	30
Figura 5 – Constituintes dos solos e seus principais componentes	32
Figura 6 – Ensaio de difusão.....	44
Figura 7 – Fotos do Aterro Sanitário de Rolândia	48
Figura 8 – Locais de coleta de solo.....	52
Figura 9 – Preparação dos solos para compactação	52
Figura 10 – Ensaio de compactação	53
Figura 11 – Corpo de prova cortado para o ensaio de difusão	54
Figura 12 – Preparação e saturação dos corpos de prova para o ensaio de difusão.....	55
Figura 13 - Células de difusão sem fluxo hidráulico de lixiviado	56
Figura 14 – Resultados de ATG e ATD para os solos estudados	77
Figura 15 – Análise visual da variação de cor do lixiviado para os dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão e do ensaio testemunha.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Composição típica de lixiviados de aterros jovens e velhos.....	22
Tabela 2	–	Caracterização dos aterros e dos lixiviados estudados no Brasil.....	23
Tabela 3	–	Características de referência para preparação de barreiras impermeabilizantes de solo compactado (k inferior a 10^{-7} m/s)	28
Tabela 4	–	Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto do Aterro de Rolândia	72
Tabela 5	–	Características físicas dos solos utilizados no estudo.....	73
Tabela 6	–	Dados do ensaio de fluorescência de Raio-X para os solos estudados.....	76
Tabela 7	–	Dados do ensaio de ATG para os solos estudados	77
Tabela 8	–	Características físicas e estudo estatístico dos cilindros de solo compactados.....	81
Tabela 9	–	Características físicas e estudo estatístico dos corpos de prova confeccionados a partir dos cilindros compactados	83
Tabela 10	–	Caracterização físico-química do lixiviado utilizado no estudo.....	84
Tabela 11	–	Caracterização físico-química dos dois solos utilizados no estudo	85
Tabela 12	–	Balço de nitrogênio ao final do ensaio de difusão	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros relacionados à interação solo-contaminante	40
Quadro 2 – Parâmetros e métodos analíticos para a análise do lixiviado	58
Quadro 3 – Parâmetros e métodos analíticos para a análise do solo	65
Quadro 4 – Cronograma de realização das análises laboratoriais	71

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curvas granulométricas, percentuais e classificação textural dos solos estudados.....	74
Gráfico 2 – Curvas de compactação, valores de $\omega_{\text{Ótima}}$, $\rho_{\text{d máx}}$ e k dos solos estudados.....	79
Gráfico 3 – Variação dos parâmetros pH e condutividade elétrica do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão	87
Gráfico 4 – Variação da alcalinidade do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão.....	90
Gráfico 5 – Variação dos parâmetros NTK e N-amoniacal do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão.....	91
Gráfico 6 – Observação dos parâmetros de Nitrito e Nitrato do lixiviado em contato com os dois tipos de solos e da temperatura média semanal ambiente ao longo do ensaio de difusão	93
Gráfico 7 – Variação do parâmetro DQO (filtrada e não filtrada) do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão.....	95
Gráfico 8 – Variação dos parâmetros da série de sólidos (ST, STF, STV) do lixiviado em contato com dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão	97
Gráfico 9 – Variação da cor aparente do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão.....	100
Gráfico 10 – Variação do pH (em água e em KCl) e dos valores de ΔpH dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão.....	102
Gráfico 11 – Variação da condutividade elétrica (C.E.) dos dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão	103
Gráfico 12 – Variação do teor e da taxa de aumento relativo do carbono orgânico (CO) e do teor de nitrogênio total (NT) nos dois solos ao longo do ensaio de difusão	104
Gráfico 13 – Variação dos elementos (Ca, Mg, K e H+Al) dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão.....	106

Gráfico 14 – Variação da soma de bases (SB) e da saturação de bases (V) dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão	108
Gráfico 15 – Variação da CTC dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão.....	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	LIXIVIADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E A CONTAMINAÇÃO DO SOLO	18
3.1.1	Biodegradação de resíduos sólidos	19
3.1.2	Geração do lixiviado e suas principais características	21
3.2	BARREIRA IMPERMEABILIZANTE EM ATERROS SANITÁRIOS	26
3.3	SOLO	31
3.3.1	Constituintes do Solo	32
3.3.2	Latossolos	38
3.3.3	Interação Solo-Contaminante.....	39
3.3.3.1	Mecanismos de migração, retenção e atenuação de contaminantes.....	40
3.3.3.1.1	<i>Utilização do solo como meio atenuador.....</i>	42
3.3.3.1.2	<i>Ensaio de difusão.....</i>	43
3.4	RELATOS DE TRABALHOS REALIZADOS COM A AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR PROCESSO DIFUSIVO	45
4	METODOLOGIA	47
4.1	SISTEMATIZAÇÃO DOS DADOS.....	47
4.2	MATERIAIS.....	47
4.2.1	Lixiviado	47
4.2.2	Solo	49
4.3	MÉTODOS	50
4.3.1	Levantamento de Dados de Trabalhos Anteriores	50

4.3.2	Obtenção de Dados Experimentais.....	50
4.3.2.1	Coleta e preparação dos materiais	51
4.3.2.2	Compactação e moldagem dos corpos de prova para o ensaio de difusão.....	53
4.3.2.3	Realização dos ensaios de difusão	55
4.3.2.3.1	<i>Contaminação dos corpos de prova.....</i>	56
4.3.2.3.2	<i>Análise temporal do ensaio de difusão.....</i>	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	ANÁLISE DE DADOS DE TRABALHOS ANTERIORES.....	72
5.1.1	Lixiviado	72
5.1.2	Solos	73
5.2	RESULTADOS E ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	80
5.2.1	Compactação	80
5.2.2	Caracterização do Lixiviado e dos Solos Utilizados	84
5.2.2.1	Lixiviado	84
5.2.2.2	Solos	85
5.3	ANÁLISE TEMPORAL DO ENSAIO DE DIFUSÃO.....	87
5.3.1	Análise do Lixiviado ao Longo do Ensaio de Difusão.....	87
5.3.2	Análise dos Dois Solos ao Longo do Ensaio de Difusão.....	101
5.3.3	Interações Entre Solo-Lixiviado ao Longo do Ensaio de Difusão.....	110
6	CONCLUSÕES FINAIS	115
	REFERÊNCIAS.....	116

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Com o desenvolvimento da sociedade e de suas atividades produtivas crescem os impactos sofridos pelo meio ambiente. Os resíduos sólidos urbanos (RSU) apresentam-se neste contexto com relevante importância, visto que são inerentes a toda atividade humana.

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2012), mesmo com o desenvolvimento de diversas técnicas de tratamento, a disposição de RSU no solo ainda é a prática mais empregada no Brasil. Tal ocorrência se deve, principalmente, por vantagens como a simplicidade e o baixo custo que os aterros apresentam frente às outras tecnologias conhecidas.

No entanto, grande parte das cidades brasileiras ainda promove esta disposição de maneira ambientalmente inadequada. Os conhecidos lixões (simples descarga de resíduo no solo, sem compactação ou cobertura, o que propicia poluição do solo, da água e do ar, bem como proliferação de vetores de doenças) ou os aterros controlados (locais de disposição de resíduos que apresentam pouco domínio tecnológico, contando apenas com controle do material aterrado e cobertura diária) ainda podem ser visto país a fora, mesmo com a entrada em vigor da Lei 12.305/2010 – Política Nacional de Resíduos Sólidos – que os proíbe (BRASIL, 2010).

Conforme recomenda a legislação vigente, a disposição de resíduos no solo deve ser feita em um local ambientalmente adequado, ou seja, com características físico-químicas desejáveis e que, sobretudo, seja preparado com obras de engenharia e infraestrutura para o fim de aterramento dos resíduos sólidos. Contando com impermeabilização de base e sistemas de drenagem de subprodutos, o aterro sanitário, quando bem construído e operado, é uma maneira reconhecida para se manter um ambiente seguro e equilibrado, mesmo com o grande impacto ao qual o mesmo é submetido.

As características construtivas e operacionais de um aterro sanitário permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos: o biogás e o lixiviado (POVINELLI e SOBRINHO, 2009). Contudo, o potencial poluidor de ambos ainda é elevado. Sendo assim, mais do que apenas se preocupar com a disposição dos resíduos sólidos, conhecer a dinâmica do aterro

ajuda a minimizar os impactos ambientais ao seu redor e prever as ações necessárias para sua mitigação quando da ocorrência de algum problema.

O impacto do lixiviado de RSU vem sendo estudado, especialmente quando o mesmo entra em contato direto com o solo e com a água subterrânea. Alguns destes estudos buscam avaliar a atenuação do potencial poluidor do lixiviado propiciada por diferentes tipos de solo por meio da retenção de compostos e nutrientes, comumente chamada de capacidade de atenuação natural do solo.

Um local ideal para disposição final de resíduos é aquele capaz de conter resíduos e lixiviado resultante, baseado em características hidrogeológicas e por meio de mecanismos de engenharia (como a compactação e a impermeabilização). Mesmo que nos conceitos atuais para sistemas de disposição final não seja adotada a capacidade de atenuação natural dos solos como um componente do projeto, esta atenuação pode (e deve) ser considerada como um importante mecanismo de segurança para os sistemas de contenção de lixiviados quando na ocorrência de alguma falha, como a perfuração da geomembrana, por exemplo.

Sendo assim, este trabalho avaliou a capacidade de atenuação do potencial poluidor do lixiviado proveniente de aterro de resíduos sólidos urbanos, ao longo de duzentos dias, por meio de processo difusivo de contaminantes por solos com diferentes características mineralógicas (solos argiloso e arenoso), simulando a situação de base compactada de um aterro sanitário.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a interação temporal por difusão do lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos com dois tipos de solo (argiloso e arenoso), enfatizando o potencial de atenuação de lixiviado de cada solo.

2,2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos consistiram em:

- Avaliar a influência do tempo de contato solo – lixiviado de RSU nas características químicas e físicas do solo e do lixiviado, por processo de difusão;
- Indicar os parâmetros que demonstram o potencial de atenuação natural da contaminação de solo por lixiviado de RSU;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LIXIVIADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E A CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Dentre os subprodutos gerados no processo de aterramento dos resíduos sólidos destaca-se o lixiviado, devido seu elevado potencial poluidor, sua significativa geração ou sua dinâmica de alteração com o tempo (CATAPRETA, 2008).

Segundo Lange e Amaral (2009, p.27), lixiviado é definido como

[...] líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos.

Em outras palavras, lixiviado é o líquido produzido no processo de biodegradação dos resíduos acrescida de águas pluviais infiltradas na massa em degradação. É caracterizado por ser um líquido escuro, malcheiroso, de alto poder poluidor, de composição bastante heterogênea, constituído de ácidos orgânicos, substâncias solubilizadas ou formadas a partir de reações químicas que ocorrem entre os constituintes dos resíduos, tendo sua composição e quantidades variáveis.

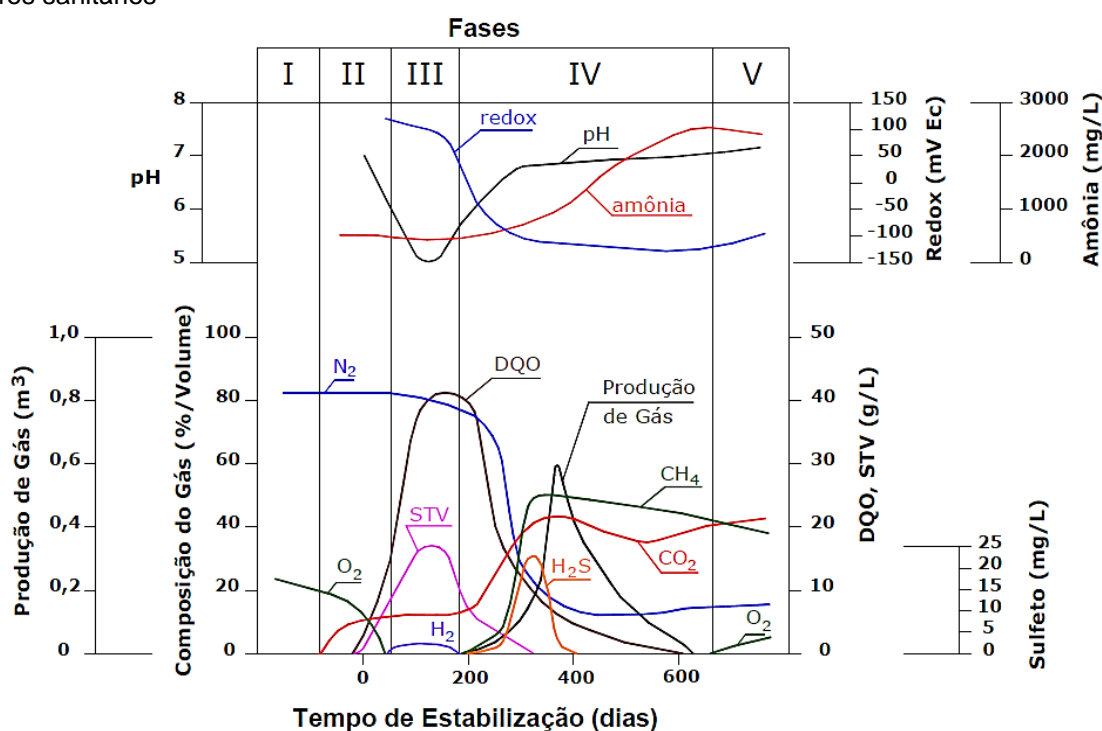
Uma vez incorporado ao fluxo subterrâneo, migra em função da intensidade de atuação dos processos de advecção, dispersão, sorção e retardamento, além das transformações químicas e biológicas. Assim, o movimento do lixiviado no solo abaixo de um depósito de resíduos sem impermeabilização ocorre principalmente na direção vertical na zona não saturada. Já na zona saturada este movimento é dependente de haver ou não fluxo de água subterrânea (CASTILHO JR et al, 2003).

Ao passar pelo perfil do solo, as interações entre solo e lixiviado podem acarretar sérios problemas ambientais, contaminando-o. O lixiviado é capaz de alcançar as águas subterrâneas, oferecendo riscos ao meio ambiente e as populações vizinhas. A lixiviação aparece em vários estudos como uma das causas de contaminação de solos e águas subterrâneas (FERNANDES et al., 1995; SISINO e MOREIRA., 1996; RITTER et al., 2001; CALÇAS et al., 2001; GALLAS et al., 2005; GOMES et al., 2006; KORF et al., 2008; DINIZ et al., 2012; FERREIRA e ROSOLEN, 2012).

3.1.1 Biodegradação de resíduos sólidos

A degradação dos resíduos sólidos consiste, de modo geral, na dissolução de elementos minerais presentes, no transporte de partículas finas no material solúvel pela água de percolação e na conversão biológica da matéria orgânica em formas dissolvidas e gasosas (NAVES, 2013). O estudo de biodegradação dos resíduos e o monitoramento de alguns parâmetros em aterros sanitários levaram à conclusão que a estabilização da matéria orgânica passa por diversas fases no interior de um aterro. Pohland e Harper (1985) e Coelho (2005) apresentaram um modelo com cinco fases, ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Variação dos parâmetros indicadores das fases de estabilização da matéria orgânica em aterros sanitários



Fonte: Adaptado de Pohland e Harper (1985) e Coelho (2005).

Catapreta (2008), Mangieri (2008), Almeida (2009) e Castro (2012) descrevem sucintamente cada uma destas fases:

A Fase I é o início das atividades do aterro sanitário e também início da produção de gás e lixiviado. Os componentes orgânicos biodegradáveis dos resíduos começam a sofrer a decomposição microbiana em condições aeróbicas. Ocorre a produção de CO₂, água e calor, acompanhado da elevação da temperatura

e dissolução de sais. A variação da duração desta fase é curta (poucos dias). Geralmente a relação DBO_5/DQO são maiores ou iguais a 0,5, sendo a faixa de 0,4 a 0,6 tomada como indicação de que a matéria orgânica presente no lixiviado é facilmente biodegradável.

A Fase II, conhecida como fase de transição, ocorre quando o resíduo retém o máximo de umidade possível, e a formação de gás e lixiviado refletem a passagem da condição aeróbia para a condição anóxica ou anaeróbia. Uma tendência para condições redutoras é estabelecida, de acordo com a mudança dos aceptores de elétrons de oxigênio para nitratos e sulfatos e substituição do oxigênio pelo dióxido de carbono. Ao final desta fase, as concentrações de demanda química de oxigênio e ácidos graxos voláteis tornam-se detectáveis no lixiviado.

A Fase III é a fase da formação dos ácidos, momento em que há predominância da formação de ácidos graxos voláteis devido a contínua hidrólise do material particulado e conversão microbiológica dos complexos orgânicos biodegradáveis para compostos mais simples. Observa-se elevação da DQO do lixiviado, decréscimo do pH e aumento da mobilidade iônica, com possível complexação de espécies metálicas.

Na Fase IV, conhecida por fermentação metânica, os ácidos intermediários são consumidos por arqueias metanogênicas e convertidos em metano e dióxido de carbono. A carga orgânica do lixiviado decresce, enquanto que a produção de gases aumenta, proporcionalmente. Há um aumento do valor do pH, sendo este controlado pela capacidade tampão do sistema bicarbonato, que, conseqüentemente, suporta o crescimento das bactérias metanogênicas. O potencial de oxi-redução do sistema diminui. Há complexação, redução e precipitação de espécies iônicas, especialmente metais, que são removidos do lixiviado.

Por fim, na Fase V, de maturação final, a concentração do substrato e de nutrientes se torna escassos, sendo limitantes às atividades microbiológicas. A produção de gás decresce acentuadamente e os constituintes orgânicos e inorgânicos do lixiviado apresentam condições de pós-estabilização (apresenta relação DBO_5/DQO frequentemente entre 0,05 e 0,2). O oxigênio e as espécies oxidadas podem lentamente reaparecer, observando-se um aumento do potencial

redox. A degradação de matéria orgânica resistente à biodegradação pode ocorrer lentamente e haver formação de moléculas e ácidos húmicos.

Na prática, as fases descritas ocorrem concomitantemente devido à periódica entrada de resíduos no aterro e também por conta da enorme variedade de resíduos enterrados – os diferentes graus de biodegradabilidade dos resíduos influenciam diretamente na manutenção de uma ou outra fase (MANGIERI, 2008).

3.1.2 Geração do lixiviado e suas principais características

A decomposição dos resíduos associada às águas pluviais que infiltram e percolam pela massa de resíduos aterrados formam o lixiviado.

É difícil definir um lixiviado típico, pois sua composição varia muito de acordo com inúmeros fatores. As características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados são dependentes, por exemplo: das características do resíduo aterrado (composição, densidade e teor de umidade inicial); do clima (precipitação, evaporação, escoamento superficial, infiltração e temperatura); da característica de operação do aterro (permeabilidade, profundidade do aterro, grau de compactação dos resíduos, topografia); do tempo de aterramento e o grau de decomposição; entre outros (LANGE e AMARAL, 2009).

Os aterros sanitários mais comuns recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e resíduos industriais mistos (não perigoso) – resíduos Classe II A e B, conforme a NBR 10.004/2004 (BRASIL, 2004).

Desta maneira, os lixiviados podem ser caracterizados como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas etc.) (KJELDSEN et al., 2002; MARTINS et al., 2010).

Variações temporais da qualidade do lixiviado também são esperadas. Na Tabela 1 estão apresentados os intervalos típicos da composição do lixiviado conforme a idade do aterro especificados por Tchobanoglous e

Kreith (2002). De modo geral, observa-se que as faixas de concentração dos parâmetros relativos aos aterros novos são mais elevadas do que nos aterros antigos, exceto para o pH. Ressalta-se que para suas determinações foram levados em consideração dados da literatura internacional, sendo assim importante salientar que as condições climáticas e socioeconômicas, dentre outras, diferem das brasileiras e, portanto, perfazem lixiviados que tendem a apresentar composição e/ou concentrações diferentes.

Tabela 1 – Composição típica de lixiviados de aterros jovens e velhos

Parâmetro	Unidade	Aterro Jovem (até 2 anos)		Aterro Velho (mais de 10 anos)
		Valor Médio	Valor Típico	
Alcalinidade	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	1.000 – 10.000	3.000	200 – 1.000
pH	-	4,5 – 7,5	6,0	6,6 – 7,5
DBO ₅	(mg O ₂ .L ⁻¹)	2.000 – 30.000	10.000	100 – 200
DQO	(mg O ₂ .L ⁻¹)	3.000 – 60.000	18.000	100 – 500
DBO ₅ / DQO	-	0,6 – 0,9	0,7	0,05 – 0,4
COT	(mg.L ⁻¹)	1.500 – 20.000	6.000	80 – 160
SST	(mg.L ⁻¹)	200 – 2.000	500	100 – 400
N-orgânico	(mg N-NH ₄ .L ⁻¹)	10 – 800	200	80 – 120
N-amoniacal	(mg N-NH ₄ .L ⁻¹)	10 – 800	200	20 – 40
Nitrato	(mg N-NO ₃ .L ⁻¹)	5 – 40	25	5 – 10
P-total	(mg.L ⁻¹)	5 – 100	30	5 – 10

Fonte: Adaptado de Tchobanoglous e Kreith (2002).

Para se ter uma melhor ideia da composição do lixiviado produzido no Brasil, na Tabela 2 estão compilados alguns dos resultados de estudos de caracterização de lixiviados de aterros sanitários em condições brasileiras obtidas pelo Lange e Amaral (2009) e Fernandes et al. (2006).

A idade do aterro pode ser correlacionada com relações entre alguns parâmetros físico-químicos, isto é, DBO/DQO, DQO/COT, DBO₅/COT, STV/STF, entre outras (DACANAL, 2006). Sperling (1996) afirma que altas relações entre DBO e DQO indicam que a fração biodegradável do efluente é elevada, ao passo que o inverso indica elevada fração inerte do efluente. Aterros novos possuem lixiviados com valores maiores, enquanto que em aterros muito antigos esta relação mostra-se por meio de valores mais baixos, normalmente situada entre a faixa 0,05 e 0,2. Isso acontece porque a composição do lixiviado depende do processo de degradação biológica e a matéria orgânica continua a sofrer estabilização com o tempo, ou seja,

Tabela 2 – Caracterização dos aterros e dos lixiviados estudados no Brasil

CARACTERÍSTICAS DOS ATERROS					
	LONDRINA LIMOEIRO	MORRO DO CÉU	JOÃO PESSOA	BELO HORIZONTE	JARDIM GRAMACHO
Localização	Londrina/PR	Niterói/RJ	João Pessoa/PB	Belo Horizonte/MG	Rio de Janeiro/RJ
Área (m ²)	19.260	95.000	*	145.000	*
Idade em 2008 (anos)	33	25	6	21	30
Clima	Mesotérmico	Tropical	Nordestino sub-seco	Tropical de altitude	Tropical
Vazão do lixiviado (m ³ /dia)	17 – 518	300 - 550	100	300 - 450	1.300
CARACTERÍSTICAS DOS LIXIVIADOS ⁽¹⁾					
Parâmetro ⁽²⁾	LONDRINA LIMOEIRO	MORRO DO CÉU	JOÃO PESSOA	BELO HORIZONTE	JARDIM GRAMACHO
Alcalinidade	4.227 (2.558 - 5.395)	4.618 (477 - 6.105)	10.770 (8.200 - 14.291)	6.115 (672 - 8.272)	8.607 (2.800 - 24.000)
pH	7,8	7,8 (7,5 - 8,5)	8,3 (8,0 - 8,6)	8,2 (8,0 - 8,6)	8,4 (7,7 - 9,1)
Cor	-	3.158 (1.148 - 6.200)	-	-	4.129 (240 - 13.400)
DBO	111 (42 - 248)	600 (158 - 1.414)	3.638 (3.516 - 3.760)	124 (20 - 260)	361 (118 - 857)
DQO	2.151 (931 - 3.306)	1.525 (685 - 1.913)	12.924 (3.244 - 25.478)	2.739 (1.504 - 3.089)	2.767 (804 - 4.255)
N total	821 (458 - 1.081)	-	-	1.352 (581 - 1.716)	1.187 (420 - 3.122)
N amoniacal	713 (373 - 1.110)	903 (677 - 1.394)	2.004 (1.024 - 2.738)	1.175 (527 - 1.716)	1.547 (76 - 3.565)
Nitrito	-	< 0,01	238 (176 - 288)	-	0,3 (0,02 - 2,4)
Nitrato	-	-	10 (7,7 - 13)	-	1,6 (0,1 - 6,2)
P total	2,0 (1,0 - 3,0)	5,5 (5,4 - 5,5)	23,0 (23,0 - 23,0)	23,0 (11,0 - 38,0)	35,0 (14,0 - 60,0)
Cloretos	-	2.103 (247 - 5.727)	-	2.314 (1.432 - 3.857)	3.822 (1.904 - 5.804)
Turbidez	-	44 (2 - 390)	-	-	208 (19 - 605)
SST	88 (37 - 136)	127 (40 - 473)	329 (121 - 645)	34 (12 - 67)	58 (13 - 256)
SSF	24 (3 - 51)	-	84 (8 - 154)	13 (2,5 - 42)	17 (0 - 133)
SSV	65 (34 - 117)	68 (12 - 210)	245 (113 - 490)	22 (3 - 53)	39 (2 - 153)
ST	7.669 (4.010 - 18.845)	5.945 (4.612 - 7.726)	16.331 (11.852 - 25.490)	-	11.878 (440 - 18.160)
SV	2.643 (1.062 - 12.605)	-	7.634 (3.280 - 11.884)	-	2.118 (370 - 7.718)
SF	5.013 (2.922 - 6.351)	-	8.698 (1.484 - 13.606)	-	-

Notas: ⁽¹⁾ Valores para os diferentes aterros [média (min-máx)]; ⁽²⁾ Todos os parâmetros expressos em mg.L⁻¹, exceto pH (adimensional), cor (UC) e turbidez (UNT).

Fonte: Adaptado de LANGE e AMARAL (2009) e FERNANDES et al. (2006).

em lixiviados mais velhos a concentração de matéria orgânica é menor, pois a massa de resíduos já se encontra em fase adiantada da decomposição (QASIN e CHIANG, 1994; McBEAN et al. 1995; CATAPRETA, 2008; FERREIRA, 2010).

No lixiviado novo (de 2 a 3 anos para aterros em países tropicais), há maior concentração de compostos orgânicos. Esta tendência se aplica também a outros compostos como ferro, zinco, fosfato, sódio, cobre, sólidos totais e sólidos em suspensão (QASIN e CHIANG, 1994; McBEAN et al. 1995; CATAPRETA, 2008; FERREIRA, 2010, TCHOBANOGLOUS e KREITH, 2002).

O pH também pode ser usado como indicativo das condições predominantes do meio, uma vez que, na etapa inicial de degradação, verifica-se uma diminuição do valor deste parâmetro (NAVES, 2013). A alcalinidade, capacidade de resistir à acidificação – efeito tampão, também está associada à metanização estabelecendo correlação entre sua concentração e a transformação de matéria orgânica em CO₂ e bicarbonatos (KJELDSEN et al., 2002).

Já a concentração de nitrogênio no lixiviado de aterro não segue a mesma tendência da matéria orgânica, o que faz com que este seja um dos principais poluentes em longo prazo (KJELDSEN et al., 2002). O Nitrogênio Total no lixiviado, determinado pelo método Kjeldahl (NTK), independe da fase na qual o aterro se encontra e, geralmente, seus valores mantêm-se elevados.

A química do nitrogênio em águas residuárias é relativamente complexa devido aos diversos estados de oxidação que o mesmo pode assumir dependendo das condições ambientais que prevalecem, sejam elas aeróbias ou anaeróbias, e pelo fato de que tais mudanças podem ser produzidas por micro-organismos (CAMPOS et al., 2010).

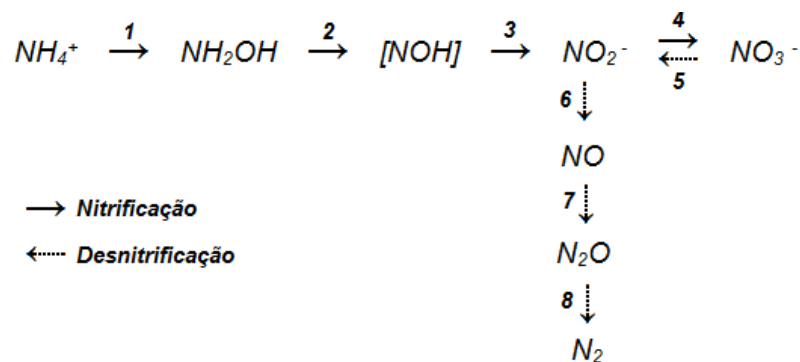
No lixiviado, o nitrogênio é encontrado predominantemente nas formas orgânica e amoniacal (gás amônia – NH₃ e íon amônio – NH₄⁺) e com o passar do tempo há predomínio da forma amoniacal. As concentrações de nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) são, geralmente, desprezíveis devido às condições anaeróbias de decomposição dos resíduos (OLIVEIRA, 2012). No entanto, em condições experimentais, em que não são garantidas as condições de ambiente anaeróbio, torna-se interessante que suas concentrações sejam avaliadas, a fim de realizar o balanço de nitrogênio do experimento.

A remoção do nitrogênio de águas residuárias se faz necessária uma vez que elevadas concentrações da substância em corpos d'água (superficiais ou subterrâneos) podem ocasionar desequilíbrio dentro do ciclo do nitrogênio (AMORIN et al., 2009). Dentre os sistemas de remoção de nitrogênio destacam-se os processos físico-químicos e os processos biológicos.

Os processos físico-químicos de remoção de nitrogênio são utilizados principalmente para tratamento de lixiviados de aterros e despejos industriais. O tratamento biológico parte em sua maioria do N-amoniaco até a liberação do nitrogênio gasoso (MARINGONDA, 2008)

As principais etapas no processo biológico de remoção de nitrogênio são: a amonificação, a assimilação (em células bacterianas), a nitrificação (nitritação e nitratação) e a desnitrificação. O processo de Nitrificação consiste na conversão de N-Amoico em nitrato e envolve uma série de reações complexas. Já na desnitrificação ocorre a transformação deste (nitrato) em nitrogênio gasoso. Os passos metabólicos para a nitrificação e desnitrificação são apresentados no esquema da Figura 2.

Figura 2 – Possível caminho metabólico para a nitrificação e desnitrificação



Nota: Oxidação – 1) N-amoniaco a hidroxilamina; 2/3) hidroxilamina para nitrito (nitritação), 4) nitrito para nitrato (nitratação); Redução – 5) nitrato para nitrito; Conversão – 6/7/8) nitrito para produtos gasosos.

Fonte: KHIN e ANNACHHATRE (2004).

A transformação de N-Amoico em nitrato envolve a conversão de amônia em nitrito, que é um produto intermediário, e posteriormente a nitrato. A transformação da amônia para nitrito ocorre em duas etapas, por meio da oxidação do N-Amoico a hidroxilamina e, concomitantemente, a oxidação da hidroxilamina a nitrito, processo promovido pela ação de bactérias, principalmente as do gênero

Nitrosomonas. Já a conversão de nitrito a nitrato ocorre sob a ação de bactérias do gênero *Nitrobacter*. Ambas são caracterizadas como bactérias aeróbias obrigatórias e quimioautotróficas, derivando seu carbono do CO₂ ou carbonatos e obtendo energia dos produtos da oxidação ocorrida (METCALF e EDDY, 2003).

A redução do nitrato por ação dos microrganismos para nitrogênio gasoso (N₂) é chamada de desnitrificação (METCALF e EDDY, 2003). A desnitrificação é realizada por microrganismos heterotróficos que usam o nitrato e o nitrito como aceptores de elétrons na ausência do OD (FREITAS, 2009). Para a ocorrência de desnitrificação são necessárias quatro condições básicas: presença de nitrato (ou nitrito); ausência ou baixa concentração de oxigênio dissolvido; presença de massa bacteriana capaz de aceitar nitrato (ou nitrito) comoceptor de elétrons; presença de um doador de elétrons adequado (fonte de energia e carbono) (LOPES et al., 2009).

Por fim, ressalta-se ainda que o volume do lixiviado gerado é, normalmente, determinado por meio de métodos empíricos ou modelos computacionais. No entanto, deve-se considerar que sua geração não é restrita apenas a vida útil do aterro, tendo parcela considerável mesmo após o encerramento das atividades do empreendimento. Esta condição faz com que o monitoramento e preocupação com o tratamento do lixiviado persista por um período de tempo maior do que o funcionamento do aterro (NAVES, 2013).

3.2 BARREIRA IMPERMEABILIZANTE EM ATERROS SANITÁRIOS

Um dos pontos chave da correta disposição de resíduos no meio físico é a presença da barreira impermeabilizante, a qual minimiza a possibilidade de contaminação e poluição do solo do entorno e da água subterrânea. Esta barreira, também denominada *liner*, tem como principal característica a baixa condutividade hidráulica, cuja função é impedir o fluxo de contaminante, ou seja, garantir maior estanqueidade. Além disso, em determinados casos, espera-se ainda que ela possa absorver ou atenuar contaminantes suspensos ou dissolvidos no percolado (CARVALHO, 1997).

A disposição da impermeabilização pode ser horizontal, vertical ou inclinada, dependendo de sua finalidade – cobertura, lateral ou fundo do aterro

(REBELO, 2003). No sistema de cobertura uma barreira impermeabilizante tem como principal função proteger a célula de resíduos e diminuir a taxa de infiltração para o maciço. As paredes de isolamento são utilizadas na contenção da migração lateral do fluido. Já na base do aterro a barreira é empregada para controle da migração vertical dos contaminantes por meio da retenção e/ou atenuação do potencial poluidor dos líquidos percolados (BASSO, 2003).

De acordo com Basso (2003), Souza (2009) e Braga (2010), as barreiras impermeabilizantes podem ser constituídas de material natural (solo natural de baixa permeabilidade ou solo compactado), misturas solo-aditivos, material artificial (geossintéticos em geral) ou ainda pela combinação destes. A escolha do tipo de barreira é influenciada pelas características hídricas e geológicas do local, pelo tipo de resíduo a ser estocado, pelo ambiente físico-químico no qual o aterro vai ser implantado e pela característica química da solução percoladora (MELLO e BOSCOV, 1998).

As barreiras naturais compreendem formações naturais de solo rico em argilominerais e com baixa permeabilidade, onde o coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica do solo (k) varia entre 10^{-6} a 10^{-7} cm.s^{-1} (REBELO, 2003). Não é recomendável utilizar este tipo como barreira única, pois para que seu funcionamento seja adequado a de um *liner*, ela deve estar livre de defeitos hidráulicos, tais como fraturas, juntas e furos. No caso dos depósitos naturais, é extremamente difícil e custoso comprovar que ele, por si só, seja capaz de proteger as águas subterrâneas de uma eventual contaminação (DANIEL, 1993).

Por conta do exposto, poucos são os locais que apresentam as características desejadas na estrutura natural para a utilização em barreiras impermeabilizantes. Deste modo, camadas construídas de solo compactado tornaram-se bastante comuns. Este tipo de composição representa as primeiras iniciativas quanto à retenção dos percolados provenientes da degradação dos resíduos. De modo geral, elas apresentam características hidráulicas adequadas, as quais podem ser atingidas pelos valores expressos na Tabela 3, são resistentes, à longo prazo, com relação às influências químicas dos percolados e podem apresentar alto potencial de retenção dos contaminantes.

Tabela 3 – Características de referência para preparação de barreiras impermeabilizantes de solo compactado (k inferior a 10^{-7} m/s)

Característica	Valor de referência	Valor ideal
Constituintes de finos	$\geq 20 \%$	30 %
Constituintes de pedregulhos	$\leq 30 \%$	-
Índice de plasticidade	$\geq 7 \%$	10 %
Tamanho máximo de partícula	≤ 50 mm	≤ 25 mm
Espessura das camadas de compactação	≤ 30 cm	20 cm
Espessura total da barreira impermeabilizante	≥ 60 cm	-

Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2001)

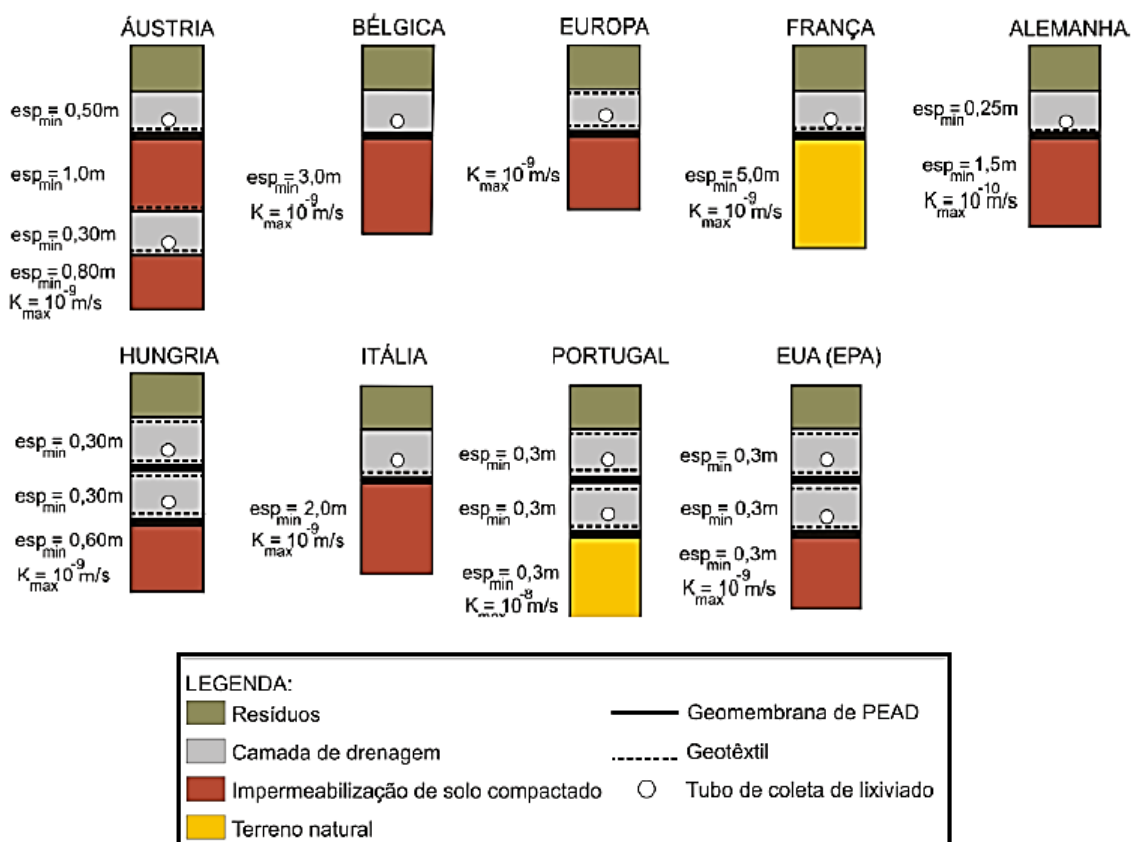
As misturas de solos-aditivos vêm sendo bastante estudadas para a impermeabilização de fundo de aterros, especialmente para aqueles tipos de solos que não se enquadram nas características mencionadas acima.

As barreiras sintéticas são compostas por materiais poliméricos que apresentam elevada resistência físico-química e baixíssima condutividade hidráulica. Geralmente as geomembranas não são utilizadas sozinhas em função dos possíveis defeitos que podem apresentar, e que podem gerar grandes fluxos de percolação (REBELO, 2003).

Braga (2010) comenta que comumente é observada a combinação de solo compactado com a geomembrana e camada de proteção, formando um sistema composto. Sua principal vantagem é que, em eventuais vazamentos por defeito ou ruptura na manta, o solo compactado consegue minimizar efeitos nocivos à área, fazendo com que a percolação se dê de forma lenta. Este sistema tem sido amplamente utilizado em diversos países por combinarem as vantagens de um produto industrializado com a capacidade de atenuação natural de um solo compactado. O mesmo autor ainda comenta que sistemas mistos podem apresentar permeabilidade até cem vezes menor do que barreiras de solo compactado isoladamente.

As especificações internacionais quanto à composição dos *liners* diferem bastante. A Figura 3 apresenta algumas dessas configurações. Nos Estados Unidos e em alguns países europeus são disseminadas recomendações relativas a projetos de áreas para disposição de resíduos que compreendem uma ou mais camadas de solo compactado. A grande maioria destes lugares não dispensa a utilização de geomembrana de PEAD (polietileno de alta densidade) seja qual for a condição local (SOUZA, 2009).

Figura 3 – Revestimentos de fundo de áreas de disposição de resíduos não perigosos segundo algumas legislações internacionais



Fonte: Adaptado de Manassero (1997) apud Souza (2009) e Braga (2010).

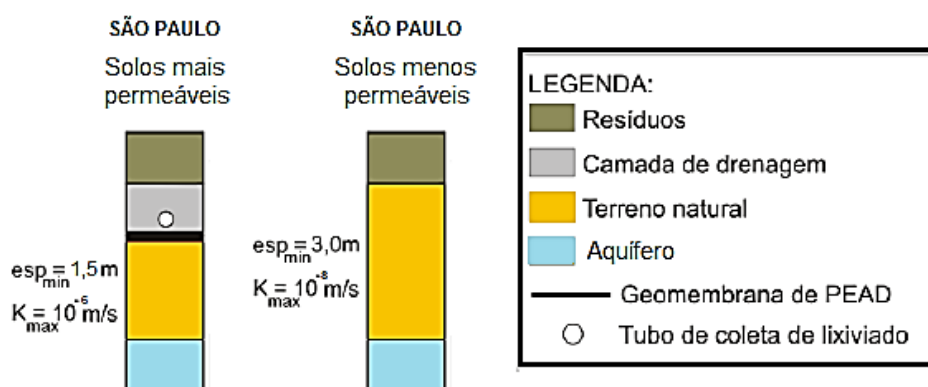
É possível observar que na maioria das especificações a condutividade hidráulica de barreiras apresenta-se menor ou igual a 10^{-9} m/s. Potter e Yong (1993 apud SOARES, 2012) explicam tal valor como sendo oriundo da aplicação de uma carga hidráulica equivalente a um metro de coluna de percolado sobre uma camada de um metro de espessura de solo compactado, segundo a lei de Darcy, supondo que o percolado deixe de ser poluente quando atingir a base do revestimento, após trinta anos. Este critério, segundo Boscov (1997), é bastante questionável, já que existem inúmeros mecanismos de transporte de poluentes e variações de características do percolado e do solo que influenciam o tempo de chegada na base da camada. No entanto, o valor tem sido adotado na maioria dos países como critério de projeto.

Nas legislações nacionais vigentes, as exigências de projeto e a concepção de barreiras impermeabilizantes não são claramente explicitados. Segundo Souza (2009), o que se tem no Brasil são apenas indicações normativas,

como as regulamentações NBR 8419/1992 (Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento), 13896/1997 (Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação), 15849/2010 (Resíduos sólidos urbanos – Aterros sanitários de pequeno porte – Diretrizes para localização, projeto, implantação, operação e encerramento), entre outras. Todas elas direcionam algumas questões básicas objetivando minimizar possíveis danos ambientais.

No estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental – CETESB recomenda algumas configurações para a implantação das barreiras impermeabilizantes de aterros de disposição de resíduos sólidos Classe IIA. A Figura 4 ilustra algumas das recomendações. Segundo o exposto, é desejável um depósito natural que seja extenso e homogêneo de materiais com permeabilidade inferior a 10^{-6} m/s. Outros requisitos são a espessura da camada de terreno natural, necessidade de colocação de geomembrana de PEAD, distância mínima do lençol freático, entre outras.

Figura 4 – Revestimentos de fundo de áreas de disposição de resíduos classe IIA no Estado de São Paulo, segundo recomendação da CETESB



Fonte: Adaptado de CETESB (1993 apud ALMEIDA, 2009; SOUZA, 2009; SOARES, 2012).

Para subsolos mais permeáveis, com k maior ou igual a 10^{-6} m/s e nível da água a menos de 1,5m de profundidade da base da vala de aterramento, a impermeabilização com geomembrana PEAD (com 2 mm de espessura e $k = 10^{-14}$ m/s) deve ser feita. Para terrenos de fundação que apresentam condutividade hidráulica inferior a 10^{-8} m/s e nível de água a uma profundidade mínima de 3,0 m a CETESB pressupõe que não há necessidade de impermeabilização complementar.

Salienta-se que, para ambos os casos, dependendo das condições climáticas e hidrogeológicas, um sistema de cobertura final com geomembrana pode ser recomendado, para minimizar a entrada de água na massa de resíduos, o que acarretaria em uma menor geração de líquidos percolados ao longo da vida útil do aterro.

Mesmo não sendo mencionada pela recomendação da CETESB, é típica a utilização de camadas de argila compactadas, em regiões tropicais, para revestimento impermeabilizante inferior de aterro de resíduos, haja vista a abundância do material, disponibilidade em quase todo o Brasil e sua capacidade de absorver e reter muitos dos constituintes químicos encontrados no chorume, justamente por sua baixa permeabilidade ao fluxo do chorume e alta capacidade de interação solo-contaminante (BOSCOV, 1997; CARVALHO, 1997).

3.3 SOLO

O solo pode ser conceituado como um sistema heterogêneo, estruturado e de caráter dinâmico, apresentando uma fase sólida, constituída de minerais e compostos orgânicos, e outra fase porosa, representada por porções líquidas e gasosas, ambas responsáveis por catalisar diversas reações (MEURER, 2004; SANTOS et al., 2013).

Trazendo o conceito para a realidade deste trabalho, na Engenharia Civil, solo conceitua-se como sendo uma mistura natural de um ou diversos minerais, às vezes com matéria orgânica, que não oferece grande resistência à escavação mecânica, ou seja, para obter o material escavado não se faz necessária utilização de técnicas especiais como, por exemplo, explosivos ou ponta diamantada (VARGAS, 1977).

Por outro lado, do ponto de vista da Engenharia Ambiental, o solo além de ser base para os mais diversos tipos de ecossistemas, ser fonte de nutrientes e meio de fixação para plantas e organismos de um modo geral, ele também pode ser considerado um importante filtro para remoção de contaminantes (ALMEIDA, 2009). Seguindo esta linha de pensamento, Bolan et al. (1999) conceitua o solo como sendo um sistema de extrema complexidade, constituído de fases sólida e líquida que interagem entre si e com as espécies químicas naturalmente

presentes ou antropologicamente introduzidas, resultando em um meio que tende a se equilibrar quando as condições são permissíveis.

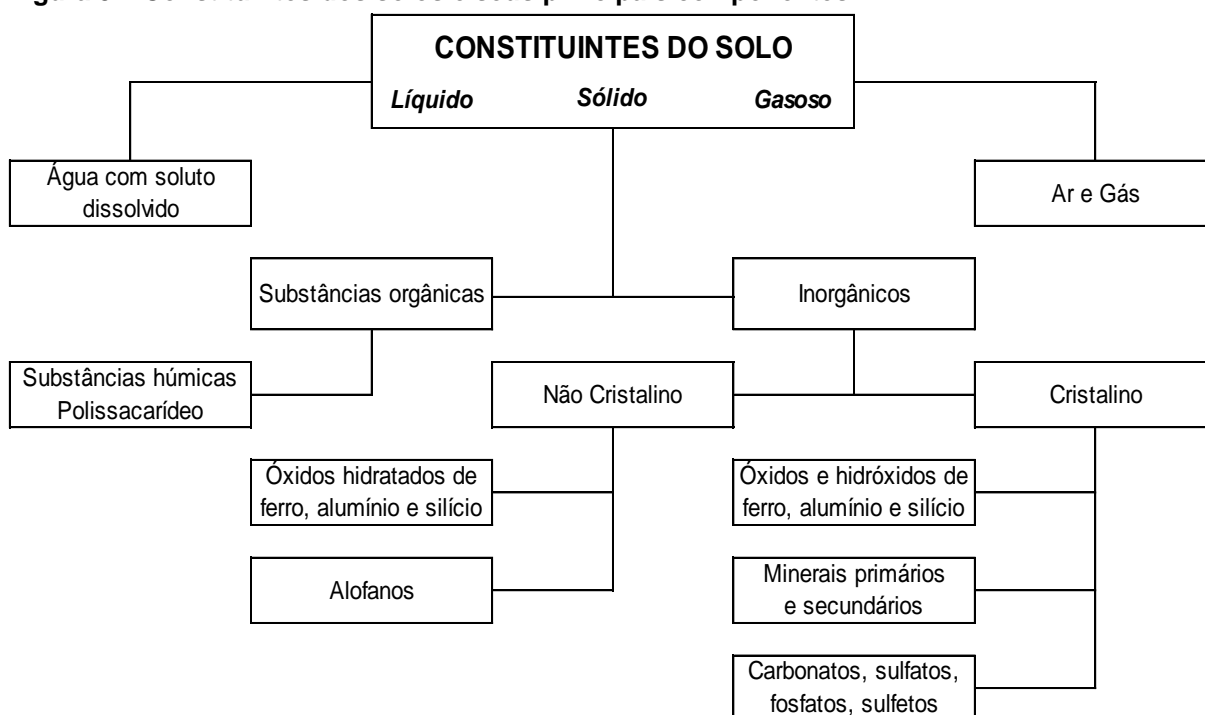
3.3.1 Constituintes do Solo

No solo, apenas parte do volume total é ocupado pelas partículas sólidas, que se acomodam formando sua estrutura. O volume restante é de vazios e encontra-se preenchido por água e/ou ar (SOUZA PINTO, 2006).

O comportamento de um determinado tipo de solo depende intrinsecamente da quantidade relativa de cada uma das parcelas constituintes (sólidos, líquido e gás). Por meio do conhecimento prévio das relações entre as fases de um solo pode ser determinada sua caracterização geotécnica, auxiliando na tomada de decisão quanto a aptidão mecânica do solo para obras de Engenharia.

Leite (1996) e Leite et al. (1997) esquematizaram os constituintes dos solos que compõem as fases sólida, líquida e gasosa conforme a Figura 5.

Figura 5 – Constituintes dos solos e seus principais componentes



Fonte: Leite (1996).

A importância e implicação de cada um dos constituintes estão expressas a seguir.

a) Ar e gás

Sua participação na constituição do solo refere-se a preencher os espaços existentes entre as partículas sólidas que não são preenchidos pela água. O ar presente nos interstícios, ou seja, entre as partículas de solo, resulta da combinação dos gases da atmosfera com os gases liberados durante as atividades biológicas e químicas ocorridas ao nível do solo. Também faz parte da chamada solução do solo, mas esta é prioritariamente representada pela fração líquida.

b) Água: solução do solo

A água é o constituinte do solo onde se encontram substâncias dissolvidas, originados de componentes da fração mineral e orgânica. Por sua composição, a água existente no solo é também designada por 'solução de solo' (BRADY e WEIL, 2013). Meurer et al. (2004) afirmam que tal composição geralmente é muito diluída, variável com o tempo e a localidade e depende do material de origem do solo, do pH, das condições de oxi-redução, do teor de matéria orgânica, da adição de produtos químicos e de seu manejo.

Os íons que aparecem em maiores quantidades na solução do solo são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} . Já os íons que têm menor participação são Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , SO_3^{3-} , Cl^- , MoO_4^{2-} (SPOSITO, 1989). O estudo e caracterização da composição da solução do solo podem ser úteis para prever transformações e reações de sorção, dissolução e precipitação que podem ocorrer no solo. A análise química desta solução permite identificar formas e quantidades de elementos químicos que estão presentes, bem como as quantidades deles que estão sendo transferidas/retidas por outros compartimentos do sistema (MEURER, 2004).

É por meio da solução do solo que acontece a grande maioria das reações físico-químicas. Os átomos de hidrogênio em órbita em torno do átomo de oxigênio têm movimento constante, possibilitando que a água atue como orientadora em relação às cargas externas (SCHMITZ, 2011).

c) Componentes inorgânicos: mineralogia do solo

A fase sólida dos solos é composta das frações mineral e orgânica e por conta da diferente implicação dos fatores ambientais e ocorrência diversificada de processos pedogenéticos aos quais o solo está sujeito, os constituintes de sua fase sólida variam consideravelmente (MEURER, 2004).

A fração mineral do solo divide-se em lotes de dimensões que apresentam diferenças em relação à mineralogia e ao comportamento químico. Na posse deste tipo de informações a possibilidade de tomar decisões corretas no que diz respeito à utilização de um solo é potencializada (SOUSA PINTO, 2006).

Entre vários aspectos, a mineralogia é significativa na influência de grande parte dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem no solo. Eles possuem forma geométrica, composição química e estrutura própria e definida. Dois são os grupos de minerais distinguíveis: minerais primários e minerais secundários.

A maioria dos minerais primários presentes no solo são mais resistentes ao intemperismo químico, sendo apenas fragmentados pelo intemperismo físico, não diferindo dos minerais que se encontram no material de origem. Compreendem a mineralogia das frações areia e silte do solo. Os mais comumente encontrados são o quartzo, de composição química simples (SiO_2), com partículas equidimensionais como cubos ou esferas e baixa atividade superficial, e o feldspato, mineral passível de originar os argilo-minerais que constituem a fração mais fina dos solos. Outros exemplos como piroxênios, micas, anfibólios e olivinas também aparecem, em quantidades variáveis, dependendo do material de origem do solo (SOUSA PINTO, 2006; ALBANO, 2008).

Já os minerais secundários compõem a maior parte da fração argilosa nos solos. Via de regra, a fração argila (fração menor que $2 \mu\text{m}$) é constituída por minerais de natureza secundária, resultantes dos processos de alteração físico-química e biológica dos minerais primários, independentemente de terem sido formados *in situ* ou transportados. Os mais comuns são os aluminossilicatos (argilo-minerais) como a caulinita, a vermiculita, a esmectita e os óxidos, hidróxidos e oxidróxidos, sendo os mais comuns no solo os de Fe, Mn, Al e Ti (ALBANO, 2008; MOTA et al., 2007; MANGIERI, 2008; TEIXEIRA, 2008).

As estruturas dos minerais secundários se mostram bem mais complexas e uma síntese do assunto é bastante complicada. No entanto, compreender o comportamento dos solos argilosos perante a água pode auxiliar na percepção do desempenho do conjunto estrutural frente ao problema estudado neste trabalho.

Segundo Bhering e Santos (2008), na composição química das argilas, alguns tipos de estruturas possíveis: tetraedros justapostos num plano, com átomos de silício ligados a quatro átomos de oxigênio (SiO_2); octaedros, em que átomos de alumínio são circundados por oxigênio ou hidroxilas ($\text{Al}(\text{OH})_3$); ou ainda configurações amorfas, sem estruturas definidas.

Alguns minerais-argila, por exemplo, a caulinita, têm a estrutura de camada 1:1, ou seja, são formados por uma camada tetraédrica e uma octaédrica. Assim, argilas cauliniticas possuem camadas fortemente empacotadas, com ligações de pontes de hidrogênio, sendo mais estáveis em presença d'água, apresentando baixa atividade e baixo potencial de expansão. Outros minerais, no entanto, de configuração tipo 2:1, onde o arranjo octaédrico é encontrado entre duas estruturas de arranjo tetraédrico. Exemplos destes minerais são as esmectitas e illitas. Para estes, as ligações entre as camadas ocorrem por meio dos íons O_2^+ e O_2^- da estrutura octaédrica, perfazendo ligações mais fracas entre as camadas do que a caulinita.

Já os óxidos de Fe, principalmente hematita e goethita, apresentam-se intimamente relacionados com os fenômenos de estruturação e agregação dos solos, podendo conferir algumas características ao mesmo, tais como maior permeabilidade à água e maior resistência à erosão. Tais óxidos podem, ainda, estar vinculados a outras propriedades dos solos, como cor, capacidade de troca catiônica e aniônica (CTC e CTA), fixação de fósforo e metais pesados, dentre outras (CORREA et al., 2008).

A característica mais importante que os argilo-minerais imprimem ao solo são as cargas elétricas residuais ou superficiais, geralmente negativas, que expressam déficit no número de elétrons (FONTES, CAMARGO e SPOSITO, 2001; SOUSA PINTO, 2006; ALBANO, 2008). Segundo Leite (2001), a presença de cargas elétricas na superfície das partículas acomete a aproximação de íons de carga oposta vindos da solução do solo, para que, assim, ocorra um equilíbrio

eletrostático. Os íons que permanecem junto à superfície estão em uma região definida como dupla camada elétrica. No entanto, à medida que o campo elétrico fica neutralizado pelas cargas positivas, o mecanismo de difusão molecular passa a ser efetivo e algumas cargas positivas são transportadas para distâncias maiores da superfície, constituindo a chamada dupla camada difusa.

Segundo Sousa Pinto (2006) as cargas de superfície das partículas do solo são originadas de dois mecanismos principais: substituição isomórfica ou reações dos grupos funcionais de superfície, sendo aquela dita de cargas permanentes e esta carga variável e dependente das características do meio.

Se a dupla camada de cargas for resultado de imperfeições internas e substituições isomórficas estruturais, a densidade de cargas é constante e seu potencial elétrico de superfície é variável. Se a dupla camada for criada pela adsorção de íons, a densidade de cargas é variável enquanto que o potencial elétrico de superfície é constante e determinado pela concentração ou atividade desses íons em solução (FONTES, CAMARGO e SPOSITO, 2001).

As argilas, via de regra, apresentam imperfeições em sua composição mineralógica. Deste modo, é comum, por exemplo, que ocorra a substituição de um átomo de silício (Si^{4+}) por um de alumínio (Al^{3+}) na estrutura tetraédrica e de átomos de alumínio por átomos de menor valência, por exemplo, o magnésio (Mg^{2+}), na estrutura octaédrica. Estas substituições são definidas como substituições isomórficas e ocorrem pela troca de íons de diferentes valências na estrutura cristalina dos minerais, não alterando o arranjo dos átomos, mas resultando em cargas negativas permanentes que se manifestam na superfície do mineral (FONTES, CAMARGO e SPOSITO, 2001; SOUSA PINTO, 2006).

As cargas elétricas variáveis ocorrem devido exposição de grupos ionizáveis na superfície das partículas do solo. A matéria orgânica e os óxidos/hidróxidos de Fe, Al, Mn, Si e Ti são os principais responsáveis por tais cargas (LEITE, 2001). Dependendo das características do meio, especialmente do pH do solo, a molécula de água é dissociada em radicais H^+ e OH^- , formando superfícies hidroxiladas, fazendo com que a carga resultante do solo dependa do tipo de radical sorvido (MEURER, 2004). O autor ainda destaca que na ocorrência de pH baixo na solução de solos há protonização das hidroxilas, originando-se cargas

elétricas positivas. No entanto, quando a solução de solo apresenta valor de pH elevado, ocorre o contrário.

Em resumo, solos com predominância de fração mais grossa (areia e silte) têm constituição de minerais mais cristalinos, ou seja, são mais estáveis, que interagem menos com o meio. Em contrapartida, os minerais da fração argila agregam importantes características ao solo, como: são mais amorfos e possuem excesso de carga elétrica negativa que permite reter cátions; possuem grande superfície específica que permite maior capacidade de retenção de água; possuem expansibilidade com a absorção de água; estão sujeitos à dispersão e floculação; são importantes para a formação da agregação do solo; têm a capacidade de formam ligações estáveis com a matéria orgânica do solo (SOUSA PINTO, 2006). Tudo isso implica em uma constatação: solos constituídos por maiores teores de argila são consideravelmente melhores para a atenuação e/ou depuração de contaminantes. Maiores explicações sobre esta questão estão na seção '3.3.3 *Interação Solo-Contaminante*'.

d) Componentes orgânicos: matéria orgânica

Como dito, a fase sólida dos solos é composta frações mineral e orgânica. A matéria orgânica, no solo, refere-se a todos os compostos que contém carbono orgânico, sendo observada em vários graus de alteração e interação com as outras fases presentes (mineral, gasosa e solução). Contempla micro-organismos vivos e mortos, resíduos vegetais e animais em decomposição, produtos de tal decomposição e substâncias microbiológica ou quimicamente alteradas, (MEURER, 2004).

As reações químicas que envolvem a matéria orgânica do solo são fundamentais para compreender os processos que abrangem substâncias e compostos contaminantes ou poluentes do ambiente. No entanto, quando são trabalhadas amostras de horizontes subsuperficiais sua influência é considerada desprezível, haja vista que, na maioria das vezes, tais camadas são caracterizadas por baixos/baixíssimos teores de matéria orgânica no solo.

3.3.2 Latossolos

A interação de fatores ambientais (material de origem, clima, biota, relevo e tempo) desencadeia processos de formação do solo – os chamados processos pedogenéticos, cujas ações estão registradas nas feições morfológicas e na composição do solo (KÄMPF e CURI, 2012).

Na Engenharia Civil/Geotecnia o termo solos lateríticos ainda é bastante empregado. No entanto, no campo da Pedologia, que trata da gênese, morfologia e classificação, a denominação Latossolo é mais difundida para indicar aqueles solos profundos bem desenvolvidos e em conformidade com os atributos empregados (GABAS, 2005).

Latossolos são solos em avançado estágio de intemperização, bem desenvolvidos, friáveis, apresentam perfis homogêneos, sem gradiente textural, de coloração uniforme e transições de graduais a difusas entre sub-horizontes. Podem ocorrer nos mais diversos materiais de origem dos quais herdaram características como a textura e o teor de ferro.

As propriedades gerais que estes solos apresentam são: baixa CTC (inferior a 17 $\text{cmol}_c / \text{kg}$ de argila sem correção para carbono); argila de atividade baixa; baixo teor de minerais primários intemperizáveis (sendo o quartzo o principal mineral primário presente); baixo valor de K_r e valores de K_i variados¹, caracterizando o solo como predominantemente cauliníticos quando K_i estiver em torno de 2,0, admitindo o máximo de 2,2, e solos oxídicos K_i com valores extremamente baixo (MELFI, 1994; SANTOS et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2010; KÄMPF e CURI, 2012).

São solos prioritariamente ácidos, com baixa saturação por bases, distróficos e alumínicos. Eventualmente podem ser observados solos com saturação por bases média e até mesmo alta em regiões que apresentam estação seca pronunciada ou ainda por influência de rochas básicas ou calcárias (SANTOS et al., 2013), além de composição eutrófica e eutroféricos.

¹ Os índices ki e kr representam uma relação molar e são usados comumente para indicar o grau de alteração/intemperismo do solo. O índice ki é calculado pela relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e quanto menor o valor obtido, mais intemperizado é o solo. Já o índice kr é calculado pela relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ e definido pela constituição mineralógica da argila do solo (GHIDIN et al., 2006).

São característicos de regiões de clima tropical úmido (temperaturas elevadas e precipitação pluviométrica maior que evapotranspiração) que sofrem hidrólise e oxidação intensa, resultando numa associação mineral simples e característica, formada por caulinita, óxidos de ferro e alumínio e quartzo.

Segundo Kämpf e Curi (2012), o que ocorre é que nestes ambientes há intensa intemperização química e, em decorrência da rápida decomposição dos ácidos orgânicos, o ácido carbônico passa a ser predominante, mantendo o pH abaixo de 5. Estas condições – de chuvas abundantes e pH baixo – favorecem a lixiviação de bases, como cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na), e a dissolução de sílica, que também acaba sendo eliminada do sistema. O resultado disso é o acúmulo residual de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, elementos menos passíveis de perda. O Al acumulado combinado ao Si remanescente origina argilominerais 1:1 – a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ou, em casos de dessilicificação intensa, o Al precipita em gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Mais de 30% da área do Brasil é a área coberta por latossolo (BASSO e PARAGUASSÚ, 2006). No Paraná, latossolos ocupam esta mesma porcentagem de território, com textura desde predominantemente argilosa (norte), até textura média (noroeste) (GUTIERREZ, NÓBREGA e VILAR et al., 2003; GUTIERREZ, 2005; BHERING e SANTOS; 2008).

Os latossolos apresentam-se na natureza, geralmente não-saturados e com índice de vazios elevado, daí sua pequena capacidade de suporte. Quando compactados, entretanto, sua capacidade de suporte é elevada, sendo por isto muito empregado em pavimentação e em aterros. Depois de compactado, um latossolo apresenta contração se o teor de umidade diminuir, mas não apresenta expansão na presença de água (SCHMITZ, 2011).

3.3.3 Interação Solo-Contaminante

A avaliação e as análises da interação solo-contaminante são importantes uma vez que podem fornecer uma visão dos processos que controlam o transporte (ou acumulação) dos contaminantes (MANGIERI, 2008). De modo geral, o transporte de substâncias introduzidas ao solo pode ser estudado da mesma forma que o transporte de massa em meios porosos, onde os componentes

lançados em concentrações atípicas são considerados o soluto (contaminantes) que se move com o solvente (água) nos vazios de um meio poroso (solo) (BRAGA, 2010, LEITE et al., 1997; RIZZO e LOLLO, 2006).

O processo de interação solo-contaminante e as reações envolvidas ao longo do contato resultam em um decréscimo permanente ou transitório na concentração de contaminantes (íons) presentes na solução percolante, durante um determinado tempo ou distância percorrida, culminando na atenuação da carga contaminante. Tal atenuação, em uma ampla definição, pode ser compreendida como a redução na concentração, toxicidade, mobilidade ou mesmo volume de um contaminante, sendo resultante da ocorrência de processos que podem ser físicos, químicos e biológicos, os quais podem, inclusive, atuar concomitantemente, e dependente das características do solo, da própria solução contaminante e do ambiente (GABAS, 2005; ALBANO, 2008; SILVA, 2009).

Conforme citado por Salomons et al. (1995), os principais parâmetros que controlam a capacidade de retenção/atenuação de contaminantes por um solo estão relacionados no Quadro 1.

Quadro 1 – Parâmetros relacionados à interação solo-contaminante

Características do solo	Granulometria; Mineralogia da fração argila; Permeabilidade; Matéria orgânica; Presença de agentes complexantes (MO dissolvida e ânions inorgânicos); CTC; entre outras
Características do contaminante	Reatividade; Solubilidade; Densidade; Concentração, pH; DBO; DQO; entre outras
Características do ambiente	Tempo de exposição do solo ao contaminante; Presença de micro-organismos; Condições hidrogeológicas; Condições aeróbicas/anaeróbicas; Temperatura; entre outras

Fonte: SALOMONS et al. (1995)

3.3.3.1 Mecanismos de migração, retenção e atenuação de contaminantes

São inúmeros os fenômenos que controlam o transporte de contaminantes em meios porosos. Os processos envolvidos na migração, retenção ou atenuação de substâncias contaminantes em ambientes hidrogeológicos são de difícil identificação quanto às parcelas de influência de cada um dos processos (físicos, químicos e bioquímicos) passíveis de interações solo-contaminante. Em condições reais estes processos podem, inclusive, atuar simultaneamente. Devido a

grande variedade de composição dos solos e dos resíduos, e das condições físico-químicas nos sítios de disposição, a identificação exata do mecanismo atenuante torna-se mais difícil ainda (PEREIRA, CHANG e SOTO, 2011).

Teoricamente, sabe-se que os mecanismos que controlam o fluxo de entrada e de saída de um volume contaminante em um volume de solo são a advecção e a dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica, por sua vez, apresenta ainda duas componentes: uma física, a dispersão mecânica, oriunda da interação do fluxo da água com as partículas sólidas do solo, e uma química, a difusão molecular, decorrente de gradientes de concentração dos compostos (GABAS, 2005).

Iwai (2012) alega que em escala laboratorial, há a possibilidade de favorecer determinadas variáveis, intensificando a ocorrência de um processo em detrimento a (quase) inibição de outros. Deste modo, em situações de condutividade hidráulica muito baixa, como é o caso dos solos argilosos e arenosos, a taxa de transporte advectivo pode ser considerada como mínima e os contaminantes passam a migrar através do solo por simples difusão segundo a Lei de Fick, cujas taxas podem ser bastante significativas. A difusão, então, será imperativa em relação aos processos de dispersão mecânica e advecção (LEITE, 1996; LEITE, ZUQUETTE e PARAGUASSÚ, 1997; JOHNSON et al., 1998; LEITE, 2001).

Autores como Ghllham (1984) e Rowe et al. (1998), citados por Leite (2001), prescrevem velocidades de percolação que variam de 0,005 a 0,09 m.ano⁻¹ para a predominância do processo de difusão. Tais condições são atendidas com corpos de prova compactados abaixo de 10⁻⁹ m.s⁻¹.

Os processos bio-físico-químicos também interferem na migração, retenção e/ou atenuação de substâncias contaminantes no solo, porém são mais difíceis suas mensurações (YONG et al., 1992).

As reações de adsorção/desorção e precipitação/dissolução podem causar transferência real de poluente entre as fases do sistema (CASTILHOS JR et al, 2003). Yong et al. (1992) enfatizam a utilização do termo genérico de 'sorção' para designar de modo geral processos pelos quais os solutos (íons, moléculas e compostos) são compartilhados entre a fase líquida e a superfície sólida do solo. Em outras palavras, o termo pode ser utilizado quando não há um claro discernimento entre os mecanismos de adsorção física, adsorção química, complexação ou

precipitação, representando assim um processo geral de transferência de matéria para partículas sólidas (BARROS, 2013).

Outros processos, como óxidorredução, complexação e atividades biológicas, atuam de diferentes formas: ora afetando a disponibilidade dos poluentes para os processos de transferência, ora alterando seus efeitos de contaminação (CASTILHOS JR et al, 2003).

A ponderação sobre cada um destes processos deve ser feita no instante-tempo, conforme os aspectos do meio e da solução contaminante nos diferentes momentos.

3.3.3.1.1 Utilização do solo como meio atenuador

De um modo geral, os processos de atenuação de contaminantes em regimes hidrogeológicos são aqueles que promovem a diminuição da concentração das soluções introduzidas ao sistema, influenciando no movimento da frente de contaminação (PEREIRA, CHANG e SOTO, 2011).

Reações químicas e biológicas ocorrem naturalmente no solo e determinam os tipos, as velocidades e as extensões das interações entre as fases, principalmente as partículas sólidas e a solução do meio (LEITE, 1996). A atenuação do potencial poluidor de um contaminante pode ser significativamente alterada por fatores como a ocorrência de sorção, precipitação, óxido-redução, bem como o pH, força iônica/catiônica, ácidos orgânicos e temperatura (GILLHAM, 1981 apud NASCENTES, 2006; KNOP, 2007; NAVES, 2013).

Diversos estudos mostram que o solo possui capacidade natural de atenuação da contaminação, devido às interações que fixam ou retardam a percolação dos contaminantes, podendo reduzir a concentração de poluentes na solução do solo (MANGIERI, 2008). O conhecimento dos processos responsáveis pelo movimento e relacionamento dos elementos poluentes da sua fonte para o solo, possibilita a tomada de medidas que controlam e ou remediam a contaminação.

No tópico “*Relatos de trabalhos realizados com a avaliação de contaminação por processo difusivo*” estão explanados trabalhos realizados onde a difusão molecular foi o principal mecanismo de transporte de contaminantes em

solos, saturados e não saturados, predizendo referencias de resultados esperados para este trabalho.

3.3.3.1.2 *Ensaio de difusão*

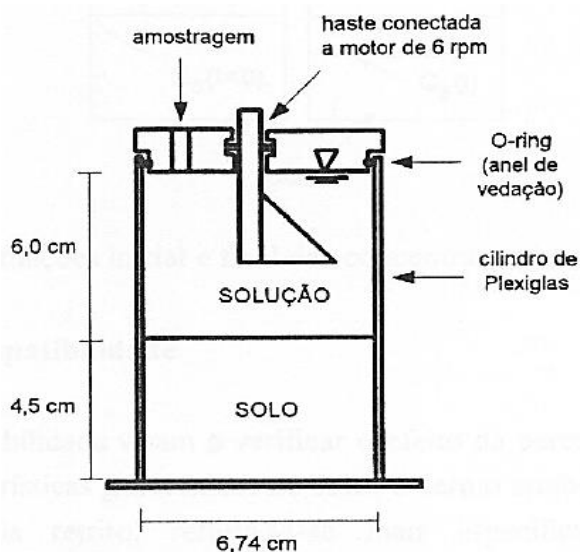
Os ensaios de difusão tentam representar as condições de movimento dos constituintes iônicos ou moleculares devido a sua energia térmica-cinética na direção do gradiente de concentração, ou seja, as espécies químicas são transportadas da região de maior concentração para a região de menor concentração e não depende de movimento hidráulico da solução, podendo se somar ou se opor ao fluxo advectivo, ou ocorrer na ausência deste (Braga,2010).

Deste modo, o procedimento básico para o ensaio de difusão molecular deste trabalho consistiu em simular a contaminação por meio do contato direto da solução contaminante com o corpo de prova de solo compactado e saturado, sem fluxo hidráulico. Como mencionado, baixos coeficientes de condutividade hidráulica ou permeabilidade favorecem este processo em detrimento aos demais processos físicos, culminando em uma melhor apreciação dos reflexos do processo em específico.

As colunas ou meia-células são os dispositivos mais comumente utilizados para os estudos de difusão em solos. A aparelhagem do ensaio proposta por Barone (1989) apud Leite (1996), Mondelli (2004) e Mangieri (2008) consiste basicamente de uma célula de base circular impermeável e uma tampa superior com orifício de para drenagem e coleta de amostra (Figura 6).

A coluna é preenchida com a amostra de solo, compactada ou não, e coloca-se sobre a mesma a solução do contaminante, formando uma lâmina alguns centímetros de altura. Esta será a reserva, com um volume conhecido, do contaminante a ser avaliado. As colunas não possuem gradiente hidráulico, pois não há fluxo do substrato utilizado, porém é importante o solo ser saturado no início do processo. Em seguida, recomenda-se fechar a célula com uma tampa superior para garantir estanqueidade. Durante este período de difusão, a concentração no reservatório é monitorada e, após a realização do ensaio, um perfil de concentração dos elementos do substrato líquido retidos no solo pode ser obtido.

Figura 6 – Ensaio de difusão.



Fonte: BARONE (1989) apud MONDELLI (2004).

Outros autores também apresentam dispositivos semelhantes para a análise de difusão de substâncias contaminantes em solos, como, por exemplo, Shackelford (1988 apud LEITE, 1996; MANGIERI, 2008) e Leite (2001), porém trabalham com fluxo hidráulico.

3.4 RELATOS DE TRABALHOS REALIZADOS COM A AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR PROCESSO DIFUSIVO

Muitos são os estudos que tratam da difusão de contaminantes em solos, porém a maioria trabalhou com soluções previamente preparadas a fim de melhor delimitar as variáveis envolvidas no processo (RITTER, 1998; LEITE, 2001; COSTA, 2002; AZEVEDO et al., 2005; FONSECA NETO, 2007; LACERDA et al., 2011; PEREIRA, CHANG e SOTO, 2011). Como o intuito deste trabalho é aproximar as condições de campo às de laboratório e avaliar as reais interações solo-lixiviado partindo de dois solos diferentes compactados, buscou-se referências bibliográficas nas quais seus métodos apresentaram resultados mais próximos das condições reais de contato solo-lixiviado.

Cuevas et al. (2012) estudaram o desempenho de argila natural como barreira de difusão de lixiviado dos aterros de resíduos sólidos sintético, composto principalmente por íons de amônio, de sódio e cloreto, a pH 8, buscando assemelhar esta solução a um aterro de 20 anos de idade (fase metagênica).

O processo de transporte de solutos através de uma barreira de argila natural foi estudado pelos autores através de uma abordagem multi-escala: uma interação de pequena escala com argila compactada, uma demonstração do comportamento da camada de argila especificada pela União Europeia (UE) como obrigatórias a aterros sanitários (barreira de argila de 0,5 m de espessura), e uma avaliação a partir de um corpo de prova recuperado/perfurado em um antigo aterro.

Dentre os principais resultados os autores citaram a percepção da difusão significativa de sais solúveis detectada após o início da circulação lixiviado sintético para todos os ensaio e aumento no valor do pH. Além disso, exceto para o experimento com solo proveniente do aterro existente, a formação dos complexos de argila orgânica e alterações mineralógicas sutis na fatia de argila em contato com o lixiviado foi observada.

Na conclusão do trabalho os autores afirmaram que em escalas maiores de espaço e tempo, a velocidade de transporte é retardada, devido à presença de materiais mais consolidada, com argilas mecanicamente não perturbadas, na estrutura natural, em diferentes profundidades e graus de intemperismo.

De Soto et al. (2012) também utilizaram uma solução sintética com características semelhantes a lixiviados de resíduos sólidos urbanos para avaliar a difusão através de argilas naturais compactados e o papel dos minerais presentes no comportamento geoquímico dos íons solúveis avaliados. O pH do lixiviado foi preconizado em torno de 7,8, sendo um demonstrativo de um lixiviado típico do estágio de maturidade da degradação da matéria orgânica num aterro. Testes de difusão em escala de laboratório foram realizados ao longo de 4 meses.

Dentre os resultados, a evolução da química, mineralogia, propriedades de troca de cátions e a superfície específica das argilas foram determinadas pelos autores. As simulações numéricas foram efetuadas utilizando códigos computacionais. O transporte de cloreto, a precipitação de carbonatos, o tamponamento do pH e as reações de troca de cátions Ca^{+2} e NH_4^+ foram evidenciadas. Foi possível também determinar o coeficiente de difusão do Cl^- por modelagem.

Mangieri (2008) avaliou as alterações das propriedades físicas e químicas decorrentes da interação entre o lixiviado e amostras de solo de textura

argilosa indeformadas. O estudo das alterações das propriedades decorrentes da interação utilizou colunas de difusão sem fluxo hidráulico, durante 90 dias. Avaliações periódicas das propriedades, tanto do lixiviado quanto do solo, foram realizadas.

Os resultados da autora relataram que as maiores alterações nas características físico-químicas ocorrem nos primeiros dez dias de contato; os valores de DQO, Nitrogênio Total reduziram após 90 dias de contato, ao passo que no solo houve aumento de matéria orgânica o aumento nos teores de nitrogênio e diminuição da capacidade de retenção de ânions ao longo do tempo.

Iwai (2005), a partir de seu estudo de percolação de lixiviado em solos utilizados como cobertura de aterros sanitários (areia fina pouco argilosa – residual de arenito, Bauru, SP) obteve remoções acima de 90 % de DQO, de 60 % (em média) para sólidos totais, além de significativa redução de cor e turbidez.

Em seu trabalho também foi possível verificar que a compactação teve influência direta nos resultados. Segundo o autor, ao passo que o solo apresente uma menor velocidade de escoamento (maior densidade), melhores são os resultados de eficiências de remoção. Por outro lado o autor salienta que a colmatação dos poros é mais rápida, prejudicando a percolação do efluente. O autor concluiu que o principal mecanismo de remoção de constituintes neste sistema age por meio de ação física da retenção do material particulado.

Zanon (2014), ao avaliar o transporte de poluentes do lixiviado de aterro sanitário em um solo altamente intemperizado do Estado de São Paulo, objetivou comparar as avaliações em laboratório (coleta de amostra e contaminação no laboratório) e as análises de dados obtidos em campo (análise do solo após 15 anos de contato com o lixiviado). Sendo assim, o autor observou que os resultados de campo indicaram retenção parcial de metais analisados, devido principalmente a fração argila presente no solo, mesmo com este apresentando textura predominantemente arenosa.

Hamada et al. (2004) estudaram o transporte e a atenuação da carga orgânica do lixiviado de aterros sanitários em um solo arenoso fino, compactado em diferentes graus de compactação (de 75 a 95% do Proctor Normal). Como principal observação está a redução sensível da remoção de DQO para colunas com graus de compactação maior ou igual a 85%.

4 METODOLOGIA

4.1 SISTEMATIZAÇÃO DOS DADOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados resultados apresentados em trabalhos precedentes e resultados experimentais realizados nesta pesquisa referentes ao lixiviado de RSU e aos diferentes tipos de solo estudados. Os dados de trabalhos anteriores, realizados com o lixiviado e os solos amostrados, foram discutidos a fim de auxiliar na compreensão dos resultados experimentais. Estes, por sua vez, foram gerados a partir de análises laboratoriais realizadas no ano de 2015.

4.2 MATERIAIS

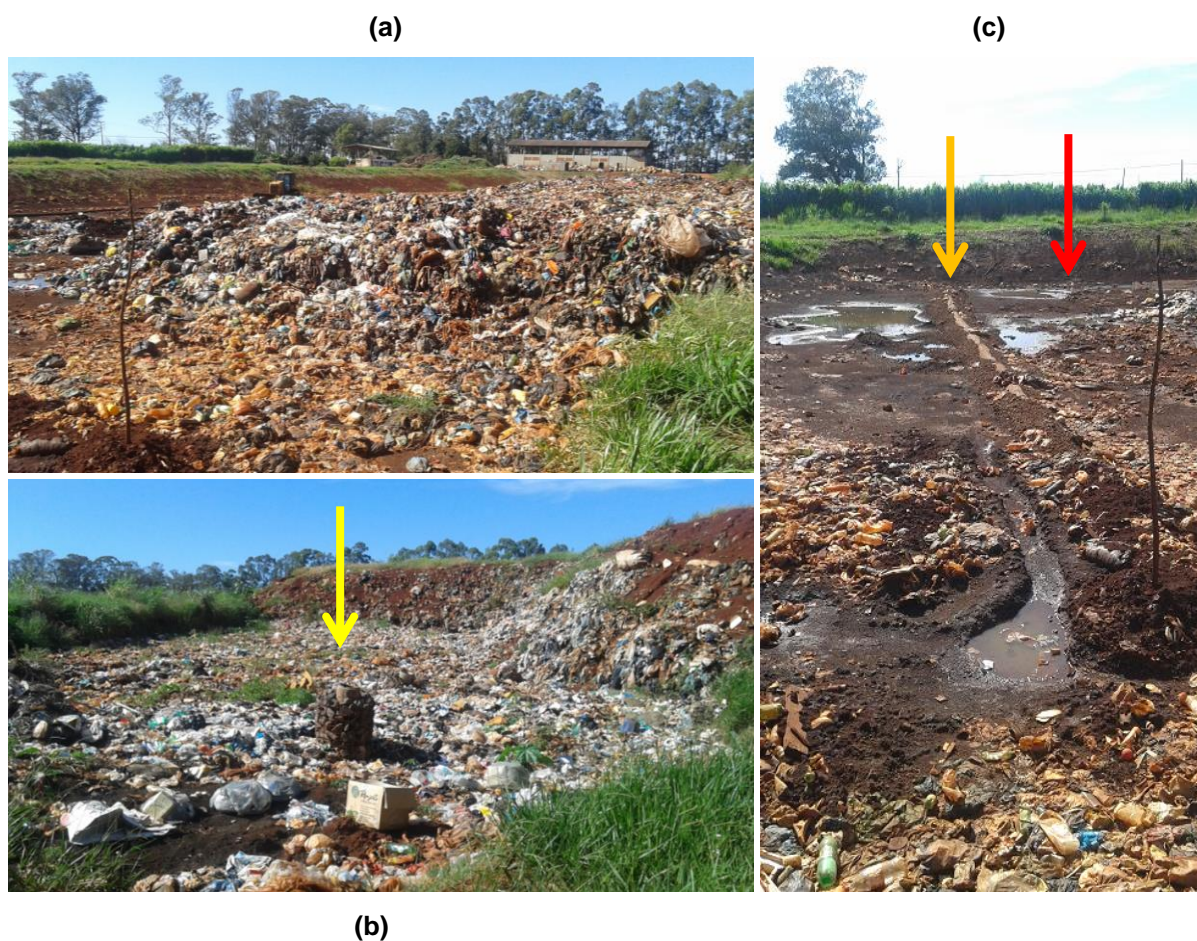
4.2.1 Lixiviado

O Aterro Sanitário do município de Rolândia/PR (Figura 7) está localizado às margens da rodovia PR-170, com acesso feito a partir do Km 7. O início de suas atividades se deu em agosto de 2002, com uma previsão de vida útil de 23 anos e 5 meses (MELO et al, 2011).

Logo no início da operacionalização o aterro passou a receber resíduos sólidos urbanos diversos – sobras de alimentos, papéis, trapos, madeiras, latas, plásticos, vidros, entulhos, material de varrição, entre outros –, sem contar com a prévia segregação. Dois anos depois, em 2004, a Associação de Coletores de Resíduos Urbanos de Rolândia (ACARU), com o apoio da Prefeitura Municipal, passou a realizar a coleta seletiva na cidade, o que veio a contribuir para a segregação dos resíduos potencialmente recicláveis e aumento da vida útil do aterro (MELO et al., 2011).

Com uma área de aproximadamente 73.580 m², o aterro sanitário de Rolândia, Paraná, apresenta sistemas de controle ambiental como drenagem de líquidos percolados, de águas pluviais e tratamento de percolados. A camada de impermeabilização de fundo, por exemplo, é constituída de uma camada de solo compactada e uma geomembrana de PEAD (2 mm).

Figura 7 – Fotos do Aterro Sanitário de Rolândia



Nota: (a) vala atualmente sendo preenchida; (b) área da última célula utilizada ainda disponível para disposição de resíduos (com destaque para o sistema de coleta de gases – seta amarela); (c) fundo da atual vala (com sistema de coleta de lixiviado – seta alaranjada – e geomembrana ainda aparecendo – seta vermelha).

Fonte: A própria autora.

O aterro recebe diariamente cerca de 40 toneladas de resíduos provenientes da própria cidade e também do distrito de São Martinho, as quais são compactadas e aterradas em valas de 3 m de profundidade e células de 6 m de altura, gerando significativo volume de lixiviado.

O lixiviado coletado através do sistema de drenagem é direcionado para um poço de drenagem de onde é recalcado, usando uma bomba submersa, para o sistema de tratamento e posterior recirculação na massa de resíduos. Ressalta-se que a sazonalidade das características do lixiviado segue a tendência comum, com o aumento do volume e diluição dos contaminantes nos meses de maior incidência de chuvas e o contrário para os períodos de estiagem.

4.2.2 Solo

Para a realização deste estudo foram usados dois tipos de solo – um de textura argilosa e outro de textura arenosa, os quais daqui em diante serão denominados de “solo argiloso” e “solo arenoso”, respectivamente.

O município de Londrina, local de coleta do solo argiloso, está localizado na região norte do Estado do Paraná. Seu substrato rochoso compreendido no Terceiro Planalto Paranaense é basalto originado dos derrames, sem cobertura de rocha sedimentar (TEIXEIRA e PINESE, 2006; TEIXEIRA et al., 2010). Por meio de sondagens de simples reconhecimento, com realização de ensaio de penetração SPT e caracterização física em laboratório, Branco et al. (1998) classificaram o perfil típico deste solo como sendo de um estrato composto por argila siltosa (60% de argila), porosa, de consistência mole à média e cor vermelho escura. Os autores ainda constataram que o nível de água, observado no período das sondagens, encontra-se, aproximadamente, a 19 metros de profundidade. Teixeira e Pinese (2006) e Teixeira et al. (2010) afirmam que este estrato é o resultado de intemperismo intenso sofrido pelo basalto, especialmente pelo processo de hidrólise e oxidação. O resultado destes processos são solos espessos, bem drenados, com elevado volume de vazios, baixa massa específica e elevada permeabilidade, em consequência da estrutura macro e microporosa, sendo estas características comuns aos solos altamente intemperizados, resultado da ocorrência de ferratização (acúmulo de ferro) e dessilificação (lixiviação de silício).

Já o município de Mandaguaçu, local de coleta do solo arenoso, encontra-se na região Norte-Central paranaense. Segundo França Junior et al. (2010), o embasamento rochoso municipal é a Formação Caiuá, a qual é constituída, principalmente, por arenito finos e muito finos, com cores que variam do vermelho-arroxeadado a vermelho, tendo pequenos teores de matriz lamítica. Esta Formação é fortemente caracterizada pela presença de quartzo, variando entre 75% a 90% do total da rocha. Ressalta-se que o arenito desta Formação cede facilmente a pressão quando alterado. Os autores ainda expõem que os perfis de solos presentes na região de Mandaguaçu apresentam textura média e arenosa, cor vermelho clara a rósea, apresentando valores superiores a 70% de areia em sua

composição, sendo extremamente friáveis, possibilitando o desenvolvendo de diversas formas de processos erosivos.

O solo argiloso utilizado neste estudo foi escolhido não só pelo fato de ser comumente identificado e por isso classificado como típico no município de Londrina, inclusive do Município de Rolândia, mas também nas regiões norte e noroeste do Estado do Paraná. Em contrapartida, a escolha do solo arenoso se deu principalmente por sua grande distinção do primeiro tipo de solo, compondo uma hipótese de constatações divergentes entre ambos.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Levantamento de Dados de Trabalhos Anteriores

A partir da compilação de resultados de diversas pesquisas já publicadas (artigos, dissertações, relatórios de iniciação científica, entre outros), foram levantados os dados necessários para a proposta do trabalho prático desta dissertação, conhecendo-se as características dos materiais e determinando-se as hipóteses a serem estudadas.

4.3.2 Obtenção de Dados Experimentais

Este estudo configura-se como uma simulação da estrutura de fundo de aterros sanitários (solo compactado e geomembrana), na situação de um possível rompimento da membrana, culminando em vazamento de lixiviado de resíduos sólidos para o maciço do solo. Neste caso, o objetivo era avaliar o processo de atenuação do lixiviado em diferentes tipos de solos, por meio do processo de difusão, ao longo do tempo.

Para a obtenção dos dados e resultados experimentais deste estudo foram cumpridas as etapas descritas nos próximos itens.

4.3.2.1 Coleta e preparação dos materiais

a) Lixiviado

O lixiviado utilizado neste estudo foi coletado no poço de sucção onde o percolado drenado do aterro é acumulado para posterior recalque para as lagoas do sistema de tratamento e recirculação para a massa de resíduos.

Para este estudo foi realizada uma única coleta de lixiviado. Tomou-se cuidado para que a coleta fosse realizada em um momento em que não houvesse ocorrido eventos pluviométricos significativos nos dias anteriores, a fim de minimizar as possíveis alterações do mesmo. Utilizou-se para a coleta galões de 5 e 20 litros, previamente desinfetados para evitar contaminação cruzada.

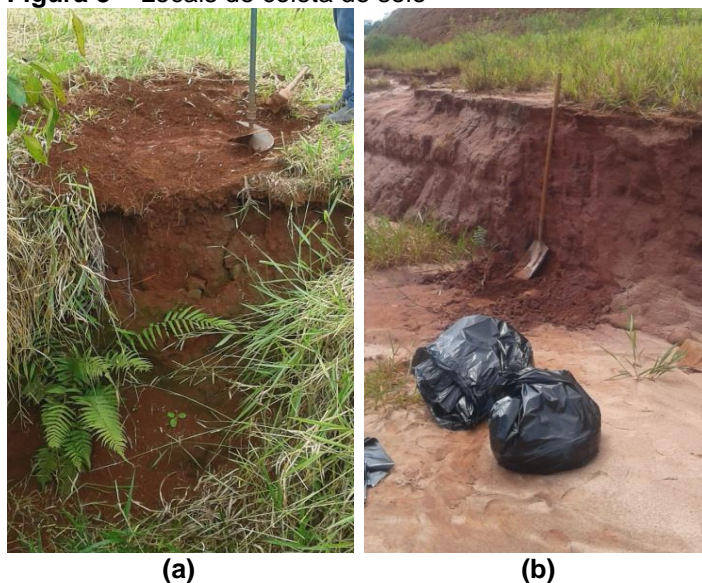
b) Solos

O solo de textura argilosa foi coletado com trado manual a 2 metros de profundidade no Campo Experimental de Engenharia Geotécnica (CEEG), localizado no campus da Universidade Estadual de Londrina (UEL), na cidade de Londrina/PR (Figura 8(a)), enquanto que o solo arenoso foi coletado em um talude as margens da rodovia PR 376 – Km 37, próximo à cidade de Mandaguaçu/PR (Figura 8(b)). As amostras deformadas foram ensacadas e identificadas no momento da coleta e levadas ao Laboratório de Geotecnia da UEL para serem preparadas para os ensaios.

As amostras foram secas ao ar, a fim de que atingissem a umidade higroscópica. Quando secas, as mesmas foram destorroadas com o auxílio de almofarizes, mãos de grau e peneiras.

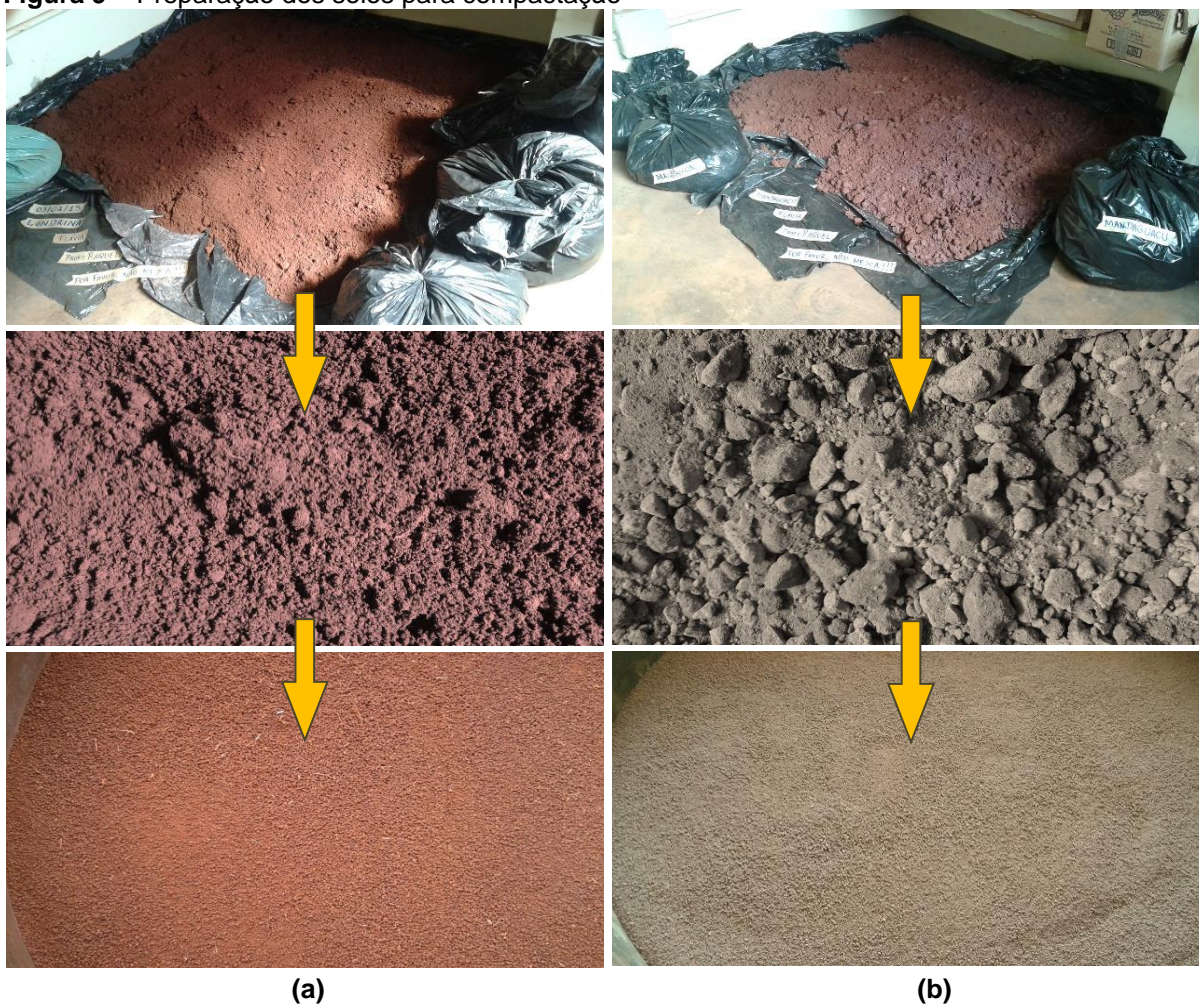
A sequência de fotos da Figura 9 demonstra este processo de preparação das amostras do solo. Após ser destorroado o material foi armazenado em sacos plásticos identificados e guardados até o momento da compactação.

Figura 8 – Locais de coleta de solo



Nota: (a) solo argiloso; (b) solo arenoso
Fonte: A própria autora.

Figura 9 – Preparação dos solos para compactação



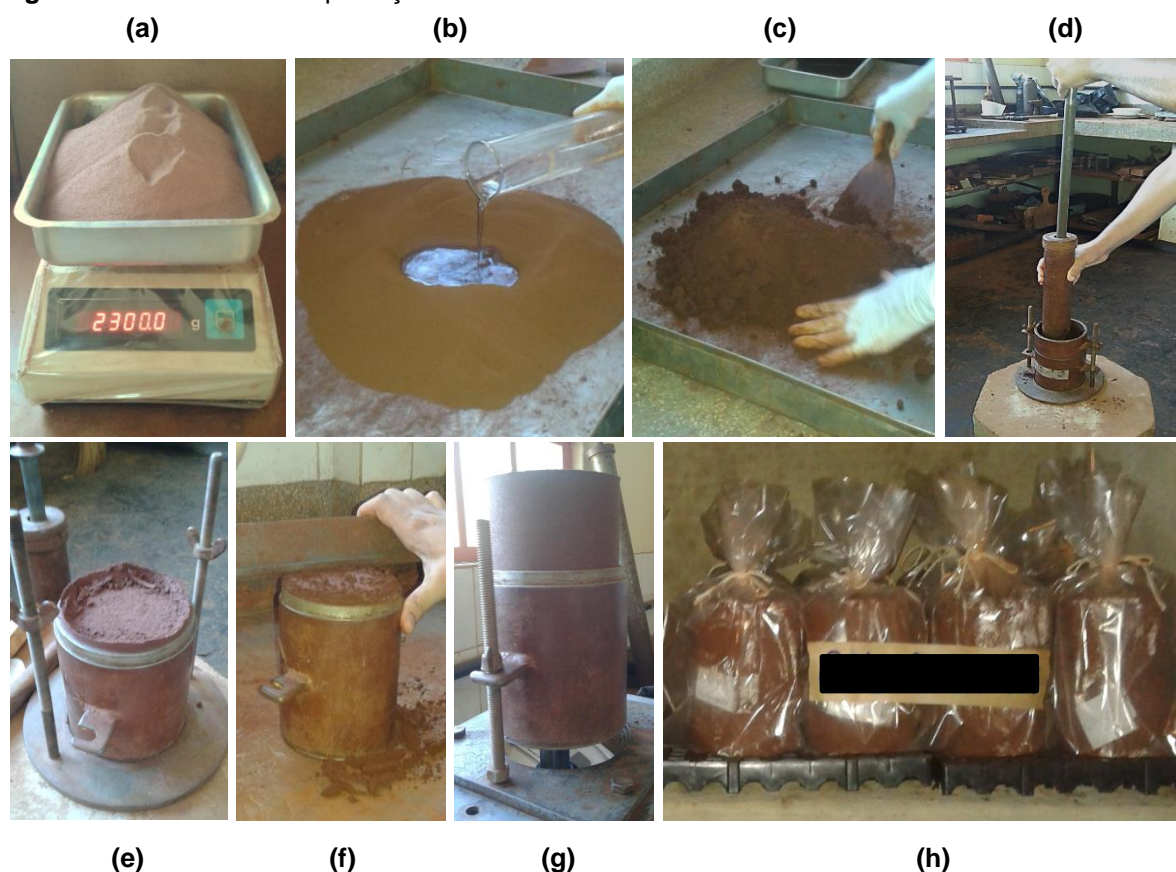
Nota: Amostras secando ao ar, solo sem destorroar, solo destorroado, sequencialmente.
(a) solo argiloso; (b) solo arenoso
Fonte: A própria autora.

Para se realizar a compactação dos cilindros da maneira mais eficiente possível foi necessário fazer a correção da umidade do solo preparado até a umidade ótima ($\omega_{ótima}$). Para a determinação do teor de umidade das amostras de solo armazenadas foi seguida a metodologia descrita pelo anexo A da NBR 6457/1984.

4.3.2.2 Compactação e moldagem dos corpos de prova para o ensaio de difusão

A compactação neste trabalho foi realizada conforme a metodologia descrita pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a NBR 7182/86 – com ensaio com energia normal de Proctor (Figura 10).

Figura 10 – Ensaio de compactação



Nota: (a) Pesagem da amostra seca ao ar e destorroada; (b) acréscimo de água; (c) homogeneização da umidade do solo; (d) realização da compactação; (e) retirada do colarinho e verificação do volume do cilindro; (f) raspagem do excedente; (g) cilindro sendo extrudado; (h) armazenagem dos cilindros em sacos plásticos na câmara úmida.

Fonte: A própria autora.

Como controle de qualidade de cada um dos cilindros compactados foi levado em consideração os parâmetros de desvio do teor de umidade (não diferindo da umidade ótima de compactação mais do que 1,5 %, para menos ou para mais) e grau de compactação – GC (aceitável uma variação de 95 a 105%).

Uma vez que qualquer um destes parâmetros não estivesse de acordo com os limites estabelecidos, neste trabalho, o cilindro era descartado para que se pudesse ter a maior semelhança possível nos corpos de prova utilizados nos ensaios de difusão.

Outros parâmetros físicos avaliados foram o índice de vazios (e) e grau de saturação (S), os quais garantiriam definitivamente a semelhança dos corpos de prova quanto a sua estrutura. Para o grau de saturação, tomou-se cuidado para que além da similaridade entre seus valores, o mesmo fosse elevado (acima de 85%), demonstrando que o volume de ar presente no solo compactado era significativamente baixo, conforme descrito na literatura.

Para a moldagem dos corpos de prova que efetivamente seriam utilizados para o ensaio de difusão os cilindros compactados foram cortados a uma altura de aproximadamente 4,5 cm, conforme Mangieri (2008) (Figura 11).

Figura 11 – Corpo de prova cortado para o ensaio de difusão



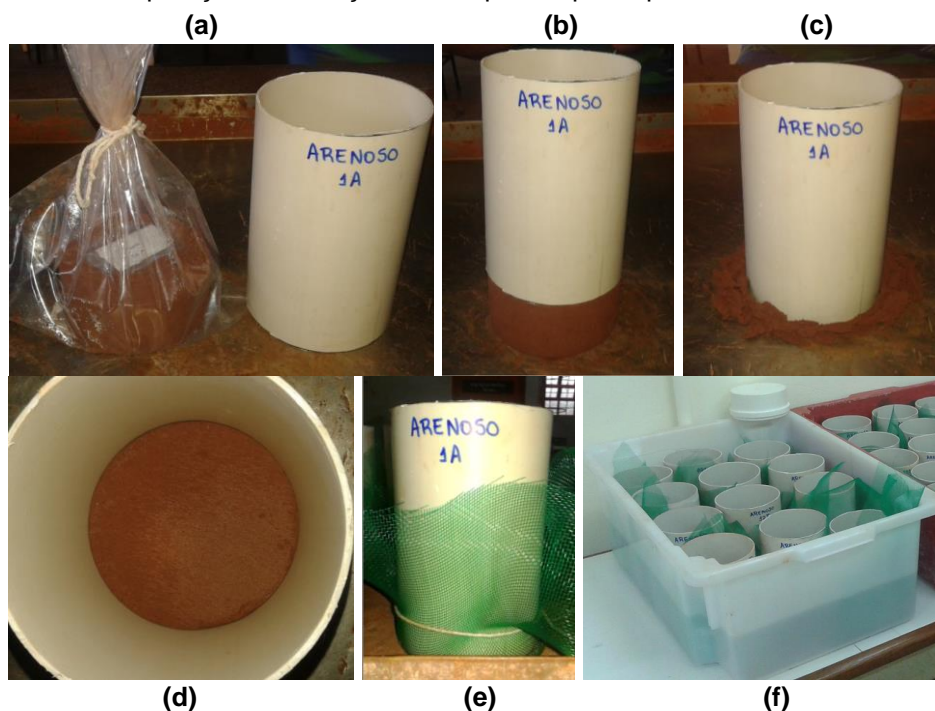
Nota: (a) Corpo de prova cortado; (b) Corpo de prova armazenado.

Fonte: A própria autora.

Para a montagem do ensaio cada corpo de prova foi colocado em tubo PVC (com 10 cm de diâmetro interno), observado se na hora da montagem o corpo de prova não sofria nenhuma fissura/rachadura, a fim de que não se criassem caminhos de fluxo quando na realização do ensaio de difusão. Uma tela foi colocada na parte inferior do conjunto cano e corpo de prova preparando-o para a saturação em água destilada (Figura 12). Esta etapa, por sua vez, teve a duração de oito dias. Após este período, um CAP com um pequeno orifício (para evitar a criação de vácuo

abaixo do corpo de prova) foi colocado na parte inferior do tubo de PVC e a saturação seguiu por mais dois dias. Visualmente era possível observar um aspecto vítreo sobre todos os corpos de prova, com superfície molhada, confirmando a saturação dos corpos de prova.

Figura 12 – Preparação e saturação dos corpos de prova para o ensaio de difusão



Nota: (a) (b) (c) moldagem do corpo de prova em tubo de parede rígida (PVC); (d) vista superior do corpo de prova dentro do tubo (PVC); (e) tubo com corpo de prova e tela para saturação; (f) corpos de prova em bacia com água destilada para saturação.

Fonte: A própria autora.

Uma vez constatada a saturação, procedeu-se com a contaminação dos corpos de prova e efetiva realização do ensaio de difusão.

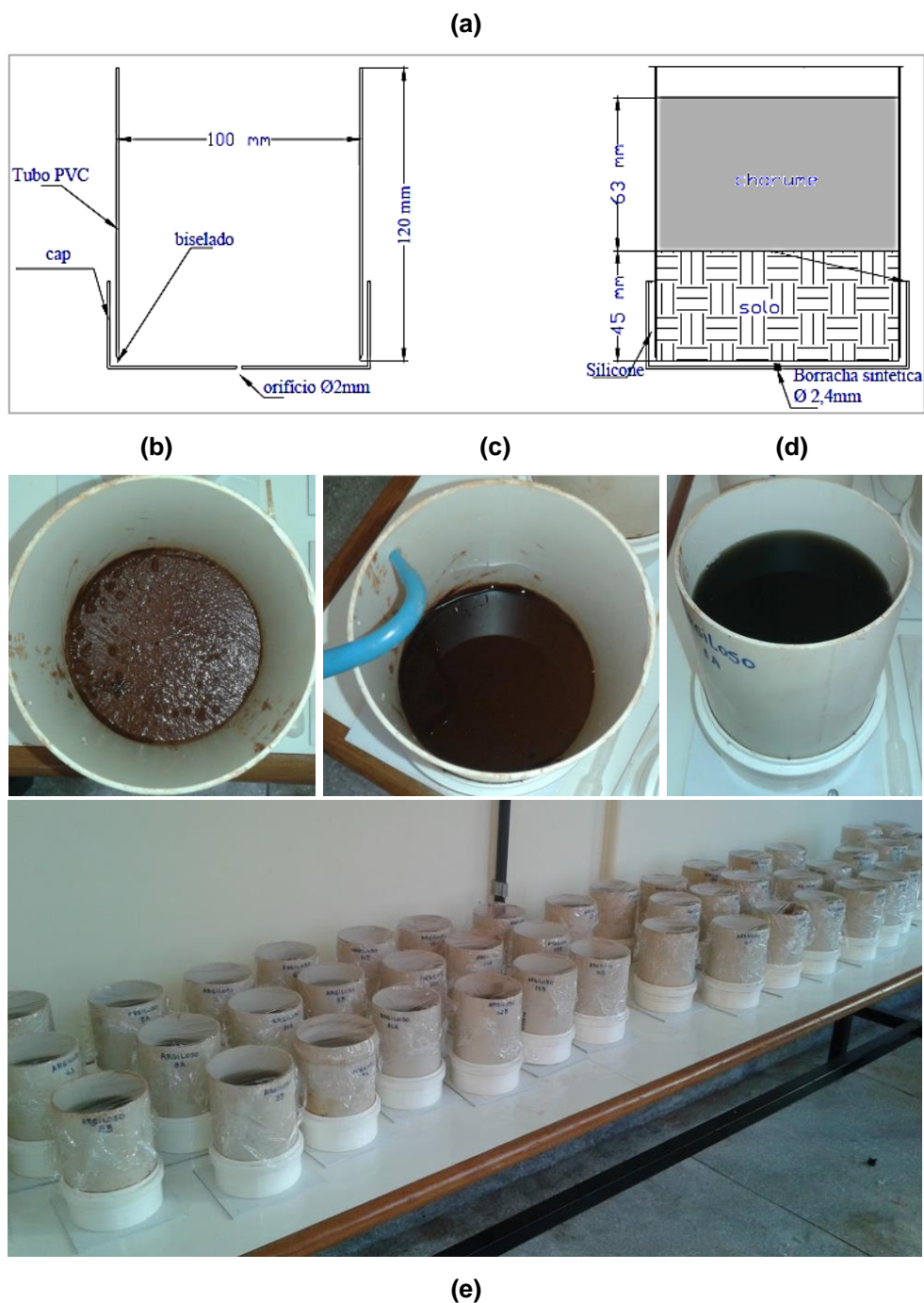
4.3.2.3 Realização dos ensaios de difusão

No ensaio de difusão, procurou-se estabelecer um gradiente de concentração entre a amostra de solo saturada e o lixiviado colocado acima do mesmo, mantendo o gradiente hidráulico praticamente nulo. Contemplaram-se as seguintes etapas:

4.3.2.3.1 Contaminação dos corpos de prova

A célula de difusão e o procedimento da fase de difusão seguiu o procedimento proposto por Mangieir (2008) – Figura 13(a).

Figura 13 - Células de difusão sem fluxo hidráulico de lixiviado



Nota: (a) Esquema da montagem do ensaio; (b) (c) (d) (e) procedimento realizado.

Fonte: (a) Adaptado de Mangieri (2008) e (b) (c) (d) (e) A própria autora.

Uma vez constatada a saturação dos corpos de prova, por meio da visualização de uma fina lâmina de água, os mesmos foram inundados com lixiviado de resíduos sólidos, perfazendo uma coluna sobre o solo com volume de, aproximadamente, 500 cm³ de lixiviado. Para que não houvesse perturbação do solo, o lixiviado foi colocado com o auxílio de pissetas (Figuras 13 (b) (c) (d)).

Por fim, os conjuntos foram cobertos com plástico-filme para evitar contaminação externa (Figuras 13 (e)), bem como minimizar (não vedar) a entrada de oxigênio no sistema, uma vez que o mesmo não estaria presente em condições reais (abaixo do aterro sanitário) e poderia causar impactos significativos nos resultados observados nesta pesquisa.

Ressalta-se ainda que uma amostra do lixiviado foi deixada nas mesmas condições que o experimento (dentro de tubos de PVC, cobertos com plástico-filme, ao lado dos corpos de prova) a fim de serem tratamentos testemunha para o ensaio de difusão. A análise destas amostras ocorreu junto à última retirada de corpos de prova, de modo a possibilitar a verificação do efeito do solo na atenuação do potencial poluidor do lixiviado por meio do processo de difusão.

4.3.2.3.2 Análise temporal do ensaio de difusão

Em dias previamente determinados (ver “*Cronograma de Análises*”), uma célula de difusão de cada tipo de solo era escolhida aleatoriamente para que fossem analisadas as características do lixiviado de resíduos sólidos e dos corpos de provas de solos compactados até aquele momento.

Todo o lixiviado da célula de difusão escolhida era retirado com o auxílio de pipetas, evitando-se a coleta de partículas de solo soltas, e seguiam para análise laboratorial.

Já os corpos de prova de solo eram deixados ao ar livre para redução da umidade. Apenas após este período os mesmos eram armazenados e enviados ao laboratório para realização das análises pertinentes.

i. Análise do Lixiviado

Os parâmetros utilizados para o acompanhamento das características do lixiviado de resíduos sólidos ao longo deste estudo estão expressos no Quadro 2 e foram realizados segundo métodos analíticos descritos por APHA (2005). Sua escolha baseou-se em trabalhos que avaliaram o tratamento do lixiviado por diferentes meios, com a finalidade de diminuir seu poder poluidor.

Quadro 2 – Parâmetros e métodos analíticos para a análise do lixiviado

Parâmetro	Método Analítico ⁽¹⁾	Descrição
pH	4500 - H ⁺ B	Potenciométrico
Alcalinidade	2320 B	Titulação potenciométrica
C.E.	2510 A	Condutivimétrico
DBO ₅	5210 B/ 4500 - O G	Teste DBO – 5 dias a 20°C
DQO	5220 D	Refluxo fechado
ST	2540 B	Sólidos totais secos a 103-105°C
STF e STV	2540 E	Sólidos voláteis incinerados a 550°C
NTK	4500 - N _{org} / 4500 - NH ₃ C	Método Kjeldhal
N-amoniacal	4500-NH ₃ B/C	Destilação e Titulação
Nitrito	4500 - NO ₂ - B	Colorimétrico
Nitrato	-	Colorimétrico ⁽²⁾
Cor verdadeira	2120 C	Espectrofotômetro
Cor aparente	2120 C	Espectrofotômetro

Nota: ⁽¹⁾ As metodologias seguem procedimentos descritos por *Standart Methods* (APHA, 2005); ⁽²⁾ Cataldo (1975).

Segue a descrição sucinta dos procedimentos adotados para obtenção dos parâmetros.

a) pH:

O procedimento para sua determinação consistiu em transferir 50 mL de amostra para um becker, agitar em agitador magnético (agitação lenta) e efetuar a leitura no potenciômetro da marca Hexis, devidamente calibrado com tampões 4,0 e 7,0.

b) Alcalinidade:

Para amostras que permanecem em ambientes predominantemente anaeróbios, a titulação até pH 4,30 mede, além a capacidade de tamponamento a bicarbonato, também a capacidade de tamponamento de AVO (ácidos voláteis

orgânicos). Sendo assim, a mesma amostra utilizada para a determinação do pH, foi titulada com solução padronizada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 5,75 anotando-se o volume gasto, e posteriormente titulada até pH 4,3, anotando-se novamente o volume gasto.

Para os cálculos de alcalinidade foram utilizadas as seguintes equações (Equação 1 e 2):

$$\text{Alc}_{\text{Bicarbonato}} (\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = \frac{\text{Vol}_{\text{pH } 5,75} \times N_{\text{ác}} \times 50.000}{\text{Vol}_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Alc}_{\text{AVO}} (\text{mg CaCO}_3/\text{L}) = \frac{\text{Vol}_{\text{pH } 4,30} \times N_{\text{ác}} \times 50.000}{\text{Vol}_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- $\text{Alc}_{\text{Bicarbonato}}$ (mg CaCO_3/L) = Alcalinidade a bicarbonatos/carbonatos, em miligramas de carbonato de cálcio por litro;
- Alc_{AVO} (mg CaCO_3/L) = Alcalinidade a ácidos voláteis orgânicos, em miligramas de carbonato de cálcio por litro;
- $\text{Vol}_{\text{pH } 5,75}$ (mL) = Volume de ácido gasto para titulação até pH 5,75, em mililitros;
- $\text{Vol}_{\text{pH } 4,30}$ (mL) = Volume de ácido gasto para titulação até pH 4,30, em mililitros;
- $N_{\text{ác}}$ (N) = Normalidade do ácido padronizado;
- $\text{Vol}_{\text{amostra}}$ (mL) = Volume da amostra titulada (50 mL), em mililitros.

c) Condutividade Elétrica (C.E.):

Calibrou-se o equipamento (Condutivímetro Hanna Instruments HI 8819N) com o padrão HI 7031 (KCl 0,1g/L), com condutividade de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Introduziu-se o eletrodo no recipiente de armazenamento da amostra e realizou-se a leitura direta da condutividade elétrica por no mínimo três vezes. O valor adotado foi a média entre os valores obtidos.

d) DBO_5 :

A DBO (demanda bioquímica de oxigênio) de uma água residuária é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. Considera-se, assim, a quantidade de oxigênio consumida durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica.

O método utilizado neste trabalho foi o de Winkler modificado por solução ácida.

Frascos com volumes determinados foram preenchidos por diferentes concentrações de amostra (volume de amostra variando de 2 a 100 mL – em duplicata) e água de diluição (saturada de oxigênio dissolvido (OD) – pelo menos $7,5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ – e contendo solução tampão de fosfato, sulfato de magnésio, cloreto férrico e cloreto de cálcio – nutrientes necessários para o consumo dos micro-organismos presentes no lixiviado). O OD inicial foi determinado com equipamento Hach – Modelo HQd Portable Meter, os frascos foram incubados por 5 dias, a 20°C , ao abrigo de luz e, após este período, o OD final foi determinado com o mesmo equipamento. A DBO foi determinada pela média dos resultados tidos como válidos a partir da Equação 3.

$$\text{DBO}(\text{mg O}_2/\text{L}) = \frac{(\text{OD}_{\text{final}} - \text{OD}_{\text{inicial}}) \times \text{Vol}_{\text{frasco}}}{\text{Vol}_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

- DBO ($\text{mg O}_2 / \text{L}$) = Demanda bioquímica de oxigênio, em miligramas de O_2 por litro;
- OD_{final} ($\text{mg O}_2 / \text{L}$) = Oxigênio dissolvido após 5 dias, em miligramas de O_2 por litro;
- OD_{inicial} ($\text{mg O}_2 / \text{L}$) = Oxigênio dissolvido no início do ensaio, em miligramas de O_2 por litro;
- Vol_{frasco} (mL) = Volume do frasco incubado, em mililitros;
- Vol_{amostra} (mL) = Volume da amostra (2 a 100 mL), em mililitros.

e) DQO:

A DQO (demanda química de oxigênio) é a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente em águas residuárias, medida em teste específico. O procedimento se baseia na oxidação química da matéria orgânica.

Para a realização do procedimento foram acrescentado em tubos de borasilicato de 16 x 100 mm uma solução de digestão (contendo água destilada, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 e HgSO_4), uma solução ácida e a amostra, que poderia ser filtrada (membrana de fibra de vidro $1,2 \mu\text{m}$) ou não. Dois tubos brancos (testemunha) também foram preparados substituindo a amostra por água destilada. Este conjunto era digerido por 2 horas a uma temperatura de 150°C (equipamento COD Reactor, marca Hach, com capacidade para digerir 25 amostras por vez) e após seu resfriamento a leitura da absorbância era realizada em espectrofotômetro (600nm),

também da marca Hach – modelo DR/2010. A DQO era calculada partir da equação da curva de calibração obtida para o reagente que estava em uso (a cada nova preparação de reagentes, uma nova curva era determinada).

f) Série de Sólidos (ST, STF e STV):

A análise iniciava-se com a calcinação (em forno tipo mufla, a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, por uma hora) e a determinação da massa das cápsulas (P_0) em balança analítica (precisão de 0,0001g).

Em seguida a amostra de lixiviado era homogeneizada no frasco armazenador e, com o auxílio de uma proveta, 40 mL eram transferidas cápsula. O conjunto era colocado em estufa, a 105°C pelo período de 24 horas. Passado este período, o mesmo era retirado da estufa, resfriado em dessecador e pesado (obtinha-se P_1). Calculava-se o valor de sólidos totais por meio da Equação 4.

$$\text{ST (mg/L)} = \frac{(P_1 - P_0) \times 1000}{\text{Vol. da amostra}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

- ST (mg/L) = sólidos totais, em miligramas por litro;
- P_0 (g) = massa da cápsula, em gramas;
- P_1 (g) = massa da amostra seca à $103-105^\circ\text{C}$ + massa da cápsula, em gramas;
- Vol. da amostra (L) = Volume da amostra, em litros.

Dando seqüência à análise era realizada a determinação dos sólidos fixos e voláteis. Uma vez determinado a massa da amostra seca, calcinava-se a amostra novamente em forno mufla a $550 \pm 50^\circ\text{C}$, pelo período de 15 a 20 minutos. Resfriava-se em dessecador e pesava-se, obtendo P_2 . A concentração dos sólidos totais fixos é dada pela seguinte expressão (Equação 5).

$$\text{STF (mg/L)} = \frac{(P_2 - P_0) \times 1000}{\text{Vol. da amostra}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

- STF (mg/L) = sólidos totais fixos, em miligramas por litro;
- P_0 (g) = massa da cápsula, em gramas;
- P_2 (g) = massa da amostra calcinada + massa da cápsula, em gramas;
- Vol. da amostra (L) = Volume da amostra, em litros.

Por fim, os valores de sólidos totais voláteis foram encontrados pela diferença entre os sólidos totais e os sólidos totais fixos (Equação 6).

$$STV \text{ (mg/L)} = ST - STF \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde:

- STV (mg/L) = sólidos totais voláteis, em miligramas por litro;
- ST (mg/L) = sólidos totais, em miligramas por litro;
- STF (mg/L) = sólidos totais fixos, em miligramas por litro.

g) NTK:

O procedimento realizado consistiu em colocar amostras diluídas, em um balão Kjeldahl, pérolas de vidro e reagente de digestão (ácido sulfúrico concentrado + catalizador da oxidação da matéria orgânica). Prosseguia-se com a digestão em bloco digestor a uma temperatura de $350 \pm 50^\circ\text{C}$, por, no mínimo, 5 horas. Tubos sem amostra também eram preparados (apenas com os reagentes) para obtenção do branco.

Acoplava-se o balão Kjeldahl ao destilador, acrescentava-se água destilada e solução hidróxido-tiosulfado e o nitrogênio presente na solução resultante da digestão era determinado na destilação por arraste de vapor até captação em ácido bórico, seguida de titulação com ácido sulfúrico diluído até pH da amostra padrão (preparada apenas com ácido bórico e água destilada).

Ressalta-se que o destilador era limpo com solução tampão de borato, antes e após o uso do equipamento, a fim de se evitar possíveis contaminações.

O valor do NTK era determinado por meio da Equação 7.

$$NTK \text{ (mg N - NH}_3\text{)} = \frac{(A-B) \times N_{\text{ác}} \times 14.000}{\text{Vol}_{\text{amostra}}} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

- NTK (mg N – NH₃) = Nitrogênio Total Kjeldahl , em miligramas;
- A (mL) = volume de ácido sulfúrico gasto com a amostra, em mililitros;
- B (mL) = volume de ácido sulfúrico gasto com o branco, em mililitros;
- N_{ác} (N) = Normalidade do ácido;
- Vol_{amostra} (mL) = Volume da amostra titulada, em mililitros.

h) N-amoniacoal:

Para a análise de nitrogênio na forma amoniacoal o procedimento consistiu em colocar amostras diluídas em beakers, adicionar certo volume de tampão de borato e ajustar o pH para 9,5 com NaOH 6N, anotando-se o volume deste necessário. Uma vez determinado tal volume, colocava-se amostras diluídas (mesmas proporções anteriores), em um balão Kjeldahl, adicionava-se novamente tampão de borato e o volume de NaOH pré-determinado.

Da mesma forma que para a determinação de NTK, procedia-se com a destilação da amostra de N-amoniacoal, diferindo apenas pela não colocação de outros reagentes. Titulava-se a amostra recolhida da destilação até pH da amostra padrão.

Ressalta-se que o destilador era limpo com solução tampão de borato, antes e após o uso do equipamento.

O valor do N-amoniacoal era determinado por meio da Equação 8.

$$N - \text{Amoniacoal (mg N} - \text{NH}_3) = \frac{A \times N_{\text{ác}} \times 14.000}{\text{Vol}_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

- N – Amoniacoal (mg N – NH₃) = Nitrogênio amoniacoal, em miligramas;
- A (mL) = volume de ácido sulfúrico gasto com a amostra, em mililitros;
- N_{ác} (N) = Normalidade do ácido;
- Vol_{amostra} (mL) = Volume da amostra titulada, em mililitros.

i) Nitrito e Nitrato:

O método utilizado para a determinação do nitrito foi o colorimétrico, determinado com sufamilamida associada com dicloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina que traduz cor púrpura na presença de nitrito.

A amostra do lixiviado era previamente filtrada e membrada de acetato e celulose de 0,45µm. Nesta amostra preparada, a leitura da absorbância era realizada em espectrofotômetro Femto – 600S, 543nm. Uma curva de calibração para o equipamento era condicionada e na ocorrência de valores fora da curva, diluía-se a amostra para a obtenção da variável absorbância. Por meio da equação da curva os valores obtidos nas análises eram convertidos em quantitativos de concentração de nitrito, em mg.L⁻¹.

O método utilizado para a determinação do nitrato também foi o colorimétrico, porém após a redução quantitativamente do nitrato a nitrito, o que ocorre na presença de cádmio. O método utiliza de grânulos de Cd tratados com sulfato de cobre (CuSO_4) empacotados em uma coluna.

A mesma amostra preparada para a análise de nitrito era novamente analisada, agora contando com a coluna acoplada ao espectrofotômetro. Procedia-se com a leitura da absorbância e o resultado quantitativo era obtido pela diferença das concentrações de nitrito obtido com e sem a coluna de cádmio.

j) Cor Aparente e Cor Verdadeira:

A cor é uma característica física devido a existência de substâncias dissolvidas, ou em estado coloidal. É chamada de cor aparente a determinação realizada na presença de substâncias dissolvidas e substâncias em suspensão (análise sem filtração prévia da amostra). Já a chamada cor verdadeira é obtida apenas considerando-se a presença de substâncias dissolvidas (análise da amostra filtrada).

Deste modo, as amostras de lixiviado foram preparadas (quando necessário) e colocadas em uma cubeta (10 mm) para leitura da absorbância em espectrofotômetro da marca Hach – modelo DR/2010, 455nm. Para a determinação dos valores numéricos das variáveis de cor (aparente e verdadeira) foi utilizada uma curva de calibração preestabelecida. As leituras foram feitas em duplicata.

ii. Análise do Solo

Os parâmetros utilizados para o acompanhamento das características dos solos ao longo deste estudo estão expressos no Quadro 3 e foram realizados no Laboratório do Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR, Londrina/PR, conforme metodologia descrita por Pavan et al. (1992) e Carmo et al., (2000), e no Laboratório de Química da UEL, conforme metodologia proposta por Tedesco (1995).

Quadro 3 – Parâmetros e métodos analíticos para a análise do solo

Parâmetro	Método Analítico / Descrição
pH (CaCl ₂ , H ₂ O, KCl) e ΔpH	Potenciométrico
Condutividade Elétrica (C.E.)	Condutivimétrico ⁽¹⁾
Carbono Orgânico (CO)	Walkley-Black
Matéria Orgânica (M.O.)	Estimativa (CO x 1,742)
NT	Método Kjeldhal
Ca	Absorção atômica ⁽²⁾
Mg	Absorção atômica ⁽²⁾
K	Colorimétrico ⁽²⁾
P	Colorimétrico ⁽²⁾
Al	Titulométrico
H + Al	Titulométrico
Soma de bases (SB)	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + K ⁺
CTC _{Total} (T)	SB + H ⁺ + Al ³⁺
CTC _{Efetiva} (t)	SB + Al ³⁺
Saturação por bases (V)	(SB / T) x 100
Saturação por Al (m)	(Al ³⁺ / t) x 100

Nota: ⁽¹⁾ Metodologia proposta por Tedesco (1995). ⁽²⁾ Metodologia proposta por Carmo et al. (2000). As demais metodologias seguem procedimentos descritos por Pavan et al. (1991).

Os métodos analíticos usados foram:

a) pH e ΔpH:

O método estima a atividade do íon H⁺ na suspensão do solo. Assim, foram determinados os valores de pH em suspensão de TFSA e água (pH H₂O), TFSA e CaCl₂ 0,01M (pH CaCl₂) e TFSA e KCl (pH KCl), na proporção 1:2,5.

O procedimento consiste em transferir 10 cm³ de solos para um recipiente plástico, adicionar 25 mL da solução de determinação (H₂O, CaCl₂ 0,01M ou KCl 1M), agitar por 15 minutos, a 250 rpm, e, com potenciômetro devidamente calibrado (com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0), efetuar a leitura do pH após 30 minutos.

O que permite reconhecer a predominância de cargas negativas ou positivas no solo é o ΔpH. A partir dos valores de pH medidos em solução de água e KCl 1 M, foram calculados os valores deste índice, dado por ΔpH = pH KCl – pH H₂O.

b) Condutividade Elétrica (C.E.):

Esta foi a única análise de solo realizada na UEL, no Laboratório de Química da Universidade.

Calibra-se o equipamento (Condutímetro Hanna Instruments HI 8819N) com o padrão HI 7031 (KCl 0,1g.L), com condutividade de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

O procedimento consistiu em transferir 10g de solo para um recipiente. Em seguida, 100 mL de água destilada são adicionadas. Deve-se agitar por uma hora, a 160 rpm e realizar a leitura da condutividade elétrica após 30 minutos de repouso, por, no mínimo, três vezes.

O valor adotado foi a média entre os valores obtidos.

c) Carbono Orgânico (CO) e Matéria Orgânica (M.O.):

O carbono orgânico do solo foi determinado pelo método Walkley & Black (PAVAN et al., 1992). Neste método o C do solo é oxidado por uma solução oxidante, assumindo-se que todo o C do solo esteja em um estado de oxidação zero (C^0), o que não é verdadeiro. O método utiliza o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) em meio ácido como oxidante.

O procedimento consistiu em colocar uma amostra *in natura* para secar por um período de 48 horas a uma temperatura de 60°C . Após este período, macerava-se parte da amostra e pesava-se 0,2 gramas que efetivamente segue para a análise de carbono. Uma segunda fração da amostra seca é utilizada para a correção do cálculo da umidade da análise (colocada em estufa, 105°C por 24 horas). Determina-se aqui o percentual de umidade da amostra (% de matéria seca).

Deve-se transferir a amostra macerada para um erlenmeyer de 500 ml e adicionar 20 ml de dicromato de potássio 1N e 40 ml de ácido sulfúrico concentrado. Haverá liberação de calor. Verifica-se se a solução apresenta coloração alaranjada, caso não, adiciona-se mais dicromato. O erlenmeyer deve ser agitado por 1 minuto e, em seguida, deve ser colocado em repouso por 30 minutos. O próximo passo é diluir a solução de 1:5. Pipetar 50 ml da solução diluída para erlenmeyer de, adicionar 150 ml de água destilada, 10 ml de ácido fosfórico a 95% e 1,0 ml de difenilamina a 0,5% em ácido sulfúrico 1:4. Titular com sulfato ferroso amoniacal 0,2500 N até viragem da cor para verde.

Um branco deve ser feito devido à instabilidade da solução de sulfato ferroso ou sulfato ferroso amoniacal; para isso segue-se o mesmo procedimento descrito acima, sem a colocação da amostra macerada.

O cálculo do teor de carbono na amostra é determinado segundo a expressão (Equação 9):

$$\% \text{ CO} = \frac{(\text{meq.g de Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{meq.g de Fe}^{2+}) \times 0,003 \times (\% \text{ de matéria seca})}{P} \times \text{fd} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

- meq.g de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ = Volume de dicromato pipetado x normalidade da solução de dicromato;
- meq.g de Fe^{2+} = Volume de sulfato ferroso gasto na titulação x normalidade determinada pela prova em branco;
- % de matéria seca = Percentual de umidade;
- P = Peso da amostra tomado para a oxidação;
- fd = fator de diluição; normalmente 5.

Considerando-se que a matéria orgânica do solo tenha 58 dag/kg de C, tem-se que o teor de matéria orgânica (M.O.) é

$$\text{M. O.} = C \times \frac{100 \text{ g}}{58 \text{ kg}} = C \times 1,724 \text{ g. dm}^{-3} \quad (\text{Equação 10})$$

d) Nitrogênio Total (NT):

Para a determinação de nitrogênio total foi seguida a metodologia de Malavolta et al. (1997), onde é utilizada a digestão sulfúrica, com o auxílio de um bloco digestor.

As amostras já previamente secas ao ar e destorroadas eram pesada – 0,2 gramas – e colocadas nos tubos digestores. Uma porção de amostra era também pesada e levada a estufa (100°C) para a posterior correção da umidade remanescente na amostra.

Aos tubos com as amostras eram acrescidos 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 2 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 0,7 gramas de mistura digestora (preparada com: 100 g de NaSO_4 + 10 g de CuSO_4 + 1 g de Selênio), nesta ordem. Dois tubos sem amostra também eram preparados (apenas com os reagentes) para obtenção do branco. Feitas as soluções, os tubos eram dispostos em bloco digestor, ligado inicialmente a 50°C. A cada meia hora a partir da colocação, a temperatura era elevada em 50°C, até que se atingisse 350°C, na qual a mistura permanecia digerindo por mais uma hora. Após este último período, os

tubos eram deixados no bloco, em repouso, com o aparelho desligado, para resfriamento, por no mínimo 20 minutos.

Feita esta digestão, utilizava-se um destilador de Kjeldahl (modelo micro - Kjeldahl) para a destilação das amostras em um recipiente com 5 mL de ácido bórico. Eram destiladas, aproximadamente, 20 mL de solução digerida por amostra.

Após a destilação era realizada a titulação da solução coletada com ácido sulfúrico ($0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$).

A partir do volume de ácido sulfúrico gasto na titulação era possível realizar o seguinte cálculo para a determinação da porcentagem de Nitrogênio:

$$NT = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times 0,7 \times (P^{-1})}{10} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

- V_{amostra} = Volume de H_2SO_4 gasto na titulação da amostra;
- V_{branco} = Volume de H_2SO_4 gasto na titulação do branco;
- P = Peso da amostra colocada no tubo descontada a umidade.

e) Determinação de Ca e Mg

O cálcio e o magnésio nas amostras foram extraídos com solução Mehlich (mistura de ácido sulfúrico 0,025N e ácido clorídrico 0,05N).

Os teores de elementos foram determinados por espectrometria de absorção atômica (PerkinElmer, modelo A-Analyst 200).

Na técnica a amostra é aspirada e nebulizada em uma chama ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno e convertida em vapor atômico. Uma lâmpada de cátodo do elemento a ser analisado emite radiação no mesmo comprimento de onda que será absorvido pelos átomos termicamente excitados pela chama. O átomo de cada elemento químico absorve a energia em um comprimento de onda definida. A quantidade de energia absorvida é proporcional à concentração da solução.

f) Determinação de K e P

O potássio e o fósforo disponíveis nas amostras também foram extraídos com solução Mehlich.

O procedimento seguiu os seguintes passos: transferir 5 cm³ de TFSA para um recipiente de plástico, adicionar 50 mL de solução Mehlich-1, agitar durante 5 minutos e deixar decantar por uma noite.

Para a determinação do potássio transferiu-se 20mL do extrato-Mehlich para tubos de ensaio de 30 mL e efetuou-se a leitura em espectrofotômetro de chama (marca MicroNal, modelo B262), após ajuste do aparelho com soluções comerciais padrão de K (concentrações de 0 e 20 ppm). As amostras foram lidas e no caso de alguma delas ser consideravelmente maior que o padrão era feita a diluição do extrato-Mehlich com água destilada e nova leitura.

Os valores de potássio em $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$ eram obtidos pela multiplicação do fator lido no espectrofotômetro por 0,0256.

Para a determinação do fósforo transferiu-se uma alíquota de 5 mL da solução que permaneceu em repouso para tubos de 30 mL. Adicionou-se 10 mL de solução de molibdato e uma pitada de ácido ascórbico. Agitou-se até a dissolução total. Deixou em repouso por aproximadamente uma hora.

Uma curva de calibração foi preparada com soluções de P nas concentrações de 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; e 4,0 ppm. Efetuou-se a leitura no espectrofotômetro (marca THERMO, modelo Genesys 10 uv), a 630nm, cujo programa informa os resultados em termos de absorbância. Lida à curva, as amostras também foram lidas, tomando-se cuidada de avaliar se nenhuma delas ultrapassasse o limite da curva calibrada. Após isso, os valores de absorbância eram convertidos em $\text{mg}.\text{dm}^{-3}$.

g) Determinação da Acidez Trocável (Al) com KCl

Os íons H^+ e Al^{3+} dos complexos de troca do solo são deslocados com uma solução de KCl 1M com baixa propriedade tampão, e o extrato é titulado com uma base.

As reações envolvidas na determinação da acidez trocável por titulação são: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \gg \text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$. Os resultados desta determinação são representados apenas pelo Al^{3+} como sendo o principal componente de acidez trocável devido à baixa concentração de H^+ trocável.

O procedimento consistiu em transferir 10cm³ de TFSA para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 100 mL de KCl 1N, agitar por 15 minutos e deixar

em repouso durante uma noite. A seguir, transferir 15 mL do sobrenadante para um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 25 mL de água destilada, 3 gotas de solução de azul de bromotimol 0,5% e titular com NaOH 0,015N. foi preciso conduzir um branco titulando-se uma alíquota de 25 mL de KCl 1N sem o extrator de solo.

Como cálculo, procedeu-se com: $Al \text{ (cmol}_c\text{.dm}^{-3}\text{)} = V_{NaOH}$, sendo V_{NaOH} igual ao volume de NaOH 0,015N gasto na titulação.

h) Determinação da Acidez Potencial (H + Al) com Solução Tampão SMP

A diminuição de pH com solução tampão SMP e a concentração de H^+ e Al^{3+} extraída do solo com CaAc2 1N correlacionam-se negativamente.

O procedimento consistiu em adicionar 4 mL de solução SMP em frasco plástico contendo a amostra de solo utilizada para a determinação do pH em $CaCl_2$ 0,01M. Agitou-se por 20 minutos, a 220 rpm, e deixou em repouso por uma noite. Na manhã seguinte, agitou-se por mais 10 minutos, deixou em repouso por 30 minutos e efetuou-se a leitura do pH com potenciômetro devidamente calibrado.

Por meio de uma curva representativa pré-estabelecida (gráfico de $pH_{SMP} \times H^+$ e Al^{3+} – na faixa de pH 3,5 a 7,5, em intervalos de 0,1 unidade de pH) converter o valor de pH_{SMP} para H^+ e Al^{3+} .

iii. Cronograma de análises

As análises ocorreram conforme cronograma do Quadro 4. A caracterização e mais quatro análises foram realizadas ainda nos dez primeiros dias de ensaio, observado o exposto por Mangieri (2008), a qual relata maiores alterações nas características do lixiviado nos primeiros dias de contato com o solo. Após este período o intervalo de tempo entre as análises foi fixado em uma semana até o 130º, momento no qual se deu um intervalo de setenta dias para a realização da última análise, perfazendo um tempo total de estudo de duzentos dias.

Quadro 4 – Cronograma de realização das análises laboratoriais

Dias de estudo		CT	1	3	5	10	17	24	31	38	45	52	59	66	73	80	87	94	100	115	130	200		
Corpo de prova		X	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
Análise																								
Solo	ΔpH																							
	C.E.																							
	CO																							
	M.O.																							
	NTK																							
	CTC																							
	Sat. por bases																							
	Sat. por alumínio																							
Lixiviado	pH																							
	C.E.																							
	Alcalinidade																							
	Série de Sólidos																							
	DBO ₅																							
	DQO																							
	NTK																							
	N _{Amoniacal}																							
	Nitrito																							
	Nitrato																							
	Cor aparente																							
	Cor verdadeira																							

Início: 13 de abril de 2015
 Término: 30 de outubro de 2015

x Caracterização

i Dia de coleta para análise

■ Análise realizada

i Número do CP amostrado

Fonte: A própria autora.

Todas as análises foram realizadas nos dias de coleta preestabelecidos, exceto a análise de DBO, realizada apenas na caracterização do lixiviado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados e discussão dos dados de trabalhos anteriores (item 5.1) e dados experimentais (item 5.2) do lixiviado de RSU, dos dois tipos de solo (argiloso e arenoso) e da interação temporal por difusão materiais ensaiados.

5.1 ANÁLISE DE DADOS DE TRABALHOS ANTERIORES

Os resultados apresentados por diversos autores, referentes ao lixiviado e aos solos argiloso e arenoso foram analisados nos tópicos a seguir, a fim de auxiliar na compreensão dos resultados experimentais.

5.1.1 Lixiviado

Na Tabela 4 estão apresentadas as principais características físico-químicas do lixiviado do Aterro Sanitário de Rolândia/PR em dois períodos distintos: após três anos de operação (MARIGONDA e LOPES, 2004) e após dez anos de operação (CASTRO, 2012; OLIVEIRA, 2012; KAWAHIGASHI et al., 2014).

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto do Aterro de Rolândia

Parâmetro	Unidade	Aterro Sanitário de Rolândia/PR	
		Após 2 anos ⁽¹⁾	Após 10 anos ^{(2) (3) (4)}
pH	-	7,9	8,4
Alcalinidade	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	970	4209
C.E.	(μS.cm ⁻¹)	4940	-
DBO ₅	(mg O ₂ .L ⁻¹)	338	135
DQO	(mg O ₂ .L ⁻¹)	791	1120
NTK	(mg N-NH ₄ .L ⁻¹)	185	1013
N-amoniacal	(mg N-NH ₄ .L ⁻¹)	160	926
Nitrito	(mg N-NO ₂ .L ⁻¹)	-	0,1
Nitrato	(mg N-NO ₃ .L ⁻¹)	-	0,8
Sólidos Totais	(mg.L ⁻¹)	3139	6180
Cor aparente	(uH)	-	5100
Cor verdadeira	(uH)	-	4987

Nota: Parâmetros expressos em valores médios. DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio; NTK: nitrogênio total Kjeldhal; N-amoniacal: nitrogênio amoniacal.

Fonte: Adaptado de ⁽¹⁾ Marigonda e Lopes (2004), ⁽²⁾ Castro (2012), ⁽³⁾ Oliveira (2012) e ⁽⁴⁾ Kawahigashi et al. (2014).

De acordo com dados dos trabalhos citados, o lixiviado do aterro de Rolândia/PR, após dez anos de operação, já se encontrava na fase metanogênica, uma vez evidenciados valores elevados de pH e concentração de nitrogênio amoniacal, além de elevados valores de cor e de DQO, este último implicando os baixos valores para a relação DBO/DQO (baixa biodegradabilidade).

5.1.2 Solos

Para melhor percepção das potencialidades de um determinado solo, sua caracterização física, química e mineralógica é essencial. Deste modo, os tópicos que seguem apresentam os resultados de estudos anteriores e análises referentes aos dois tipos de solos utilizados neste trabalho.

a) Caracterização Física

A caracterização física do solo argiloso foi realizada por Mangieri (2008), Haully (2010), Teixeira et al. (2013) e Rodriguez et al. (2013). Quanto ao solo arenoso, a caracterização foi feita por Silva et al. (2009), Beraldo et al. (2011) e Gonçalves et al. (2016).

Foram levados em consideração: 1) Análise granulométrica – realizada por meio de peneiramento e sedimentação (NBR 7181/1984); 2) Limites de consistência (liquidez e plasticidade) – feitos com material peneirado em #40 (0,46mm) (NBR 6459/1984 e NBR 7180/1984); e 3) Massa específica dos sólidos – realizada com o material peneirado em #10 (2mm) (NBR 6508/1984).

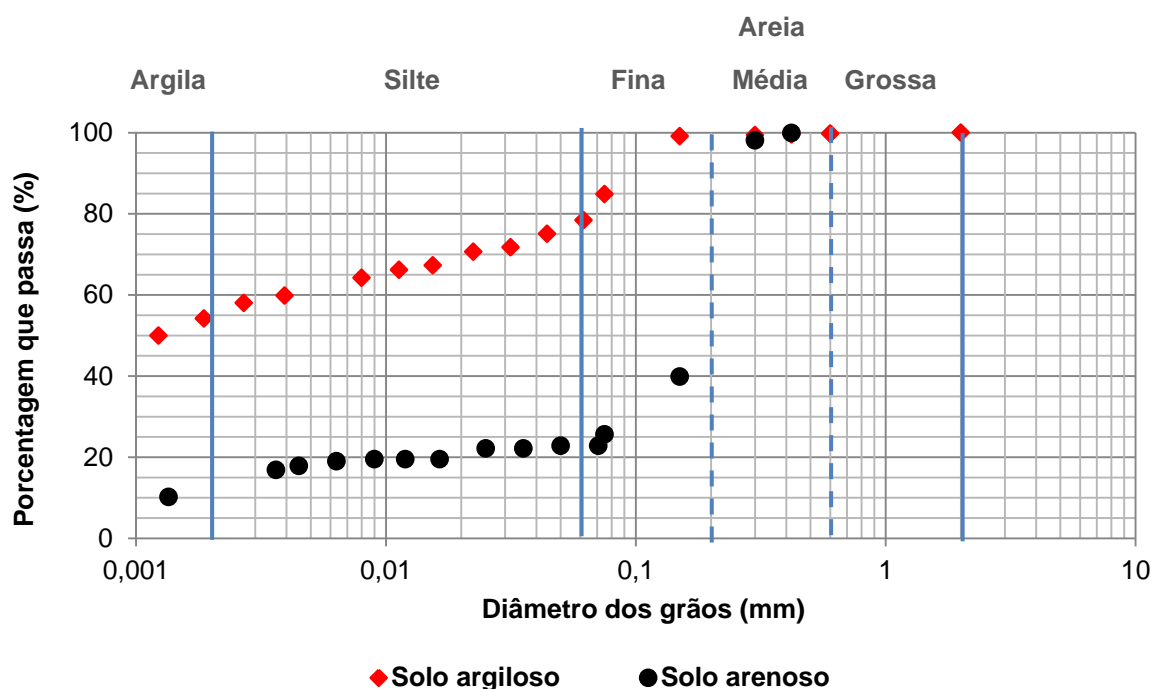
Tais resultados e a curva granulométrica do solo podem ser vistos na Tabela 5 e no Gráfico 1, respectivamente.

Tabela 5 – Características físicas dos solos utilizados no estudo

Caracterização Física	Tipo de Solo	
	Argiloso ⁽¹⁾	Arenoso ⁽²⁾
Massa específica dos sólidos (g.cm ⁻³)	3,03	2,69
Limite de Liquidez - <i>LL</i> (%)	52	31
Limite de Plasticidade - <i>LP</i> (%)	38	15
Índice de Plasticidade (%)	14	16

Notas: ⁽¹⁾ Solo de Londrina/PR; ⁽²⁾ Solo de Mandaguaçu/PR.

Gráfico 1 – Curvas granulométricas, percentuais e classificação textural dos solos estudados



Característica	Tipo de Solo	
	Argiloso ⁽¹⁾	Arenoso ⁽²⁾
Argila (%)	55,50	13,00
Silte (%)	23,50	10,00
Areia Fina (%)	20,73	47,00
Areia Média (%)	0,27	30,00
Areia Grossa (%)	0	0
Pedregulho (%)	0	0
Classificação textural	Argila siltosa	Areia fina a média argilosa

Notas: ⁽¹⁾ Solo de Londrina/PR; ⁽²⁾ Solo de Mandaguaçu/PR.

A classificação textural apresentada acima está de acordo com a NBR 6502/1995 – Terminologia dos Solos e Rochas. Para a ciência do solo a classificação seria solo argiloso e francamente arenoso, conforme o exposto no manual do IBGE (2007).

É possível observar que a massa específica dos sólidos (ρ_s) dos dois solos apresentou valores condizentes com o que é descrito pela literatura (PAIVA NETO et al., 1951). Para o solo argiloso o valor elevado observado ($\rho_s = 3,03 \text{ g.cm}^{-3}$) pode ser explicado pela significativa presença de óxidos de ferro, constituinte bastante denso que acaba por imprimir tal característica ao solo (HAULY, 2010). Já

quanto ao solo arenoso, o valor ($\rho_s = 2,69 \text{ g.cm}^{-3}$) justifica-se pela composição ser, prioritariamente, de partículas de quartzo (GUTIERREZ, NÓBREGA e VILAR, 2003).

Os valores referentes aos limites de consistência para os dois tipos de solo (argiloso e arenoso) se assemelham aos valores típicos de *LL* e *LP* citados por Belincanta e Gutierrez (2010) para solos argilosos e arenosos provenientes do sul do país. Ressalta-se que mesmo com valores de índices de plasticidade (*IP*) dos dois solos semelhantes, suas características físico-químicas reconhecidamente diferentes.

b) Caracterização Química

As características químicas podem ser utilizadas como indicadores de qualidade do solo e comportamento de suas principais funções e interações. Christoni (2012), Teixeira et al. (2013), Padilha (2014), Gonçalves et al. (2016) e Somera e Teixeira (2015) apresentaram em seus trabalhos valores de pH de 4,4, carbono orgânico de $4,77 \text{ g.kg}^{-1}$, matéria orgânica de $8,2 \text{ g.kg}^{-1}$ e CTC de $8,9 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ para o solo argiloso, enquanto que para o solo arenoso foram observados pH de 3,9 e CTC de $3,42 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, além de teores não detectáveis de carbono e matéria orgânica.

Rocha et al. (1991) classificaram os solos homogêneos e profundos localizados em relevos planos de Londrina como sendo Latossolo vermelho escuro laterítico, que corresponde na classificação de solos atual a Latossolo Vermelho (SANTOS et al., 2013). Pierangeli et al. (2001) afirmam que como característica típica este tipo de solo apresenta caráter, prioritariamente, ácido. O teor de carbono orgânico e o valor aludido da matéria orgânica estão em consonância com valores esperados para solos coletados na profundidade de dois metros ou mais (TEIXEIRA et al., 2013).

O solo arenoso deste estudo apresentou elevado teor de partículas do tamanho areia, o que possibilita a inferência de que se trata de um solo com baixa capacidade de retenção de íons presentes na solução que percola, característica confirmada pela baixa CTC observada – $3,42 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$. Não foi detectada presença de matéria orgânica no solo arenoso, provavelmente devido a localização do local de coleta do solo – parte inferior de um talude, longe da camada

superior onde conhecidamente há maior concentração de materiais orgânicos, ou por erro do método de determinação, já avaliado por Sato et al. (2014).

Além das análises mencionadas anteriormente, Somera e Teixeira (2015) apresentaram resultados de Fluorescência de Raio-X para os solos estudados (Tabela 6), a fim de verificar relação da proporção dos elementos constituintes na forma de óxidos. O método é baseado na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos de uma amostra quando excitada por partículas ou ondas eletromagnéticas. O equipamento utilizado para a análise foi da marca Shimadzu Co, modelo EDX-720, sem a necessidade de destruição da amostra.

Tabela 6 – Dados do ensaio de fluorescência de Raio-X para os solos estudados

Tipo de Solo	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	CaO	ZrO ₂
	----- (%) -----						
Argiloso ⁽¹⁾	43,68	30,21	19,79	3,99	0,31	-	0,11
Arenoso ⁽²⁾	6,81	32,69	58,30	1,76	0,10	0,05	0,04

Notas: ⁽¹⁾ Solo de Londrina/PR; ⁽²⁾ Solo de Mandaguaçu/PR.

Fonte: Adaptado de Somera e Teixeira (2015).

Observa-se que os óxidos encontrados em maior quantidade nas duas amostras foram os óxidos de ferro (Fe₂O₃), silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃). Na amostra de solo argiloso o destaque é o ferro, constituinte bastante denso que imprime a característica de elevada massa específica dos sólidos ao referido solo (HAULY, 2010). Já para a amostra de solo arenoso, a ênfase é dada ao silício, já esperado devido à predominância da fração areia (GUTIERREZ, NÓBREGA e VILAR, 2009).

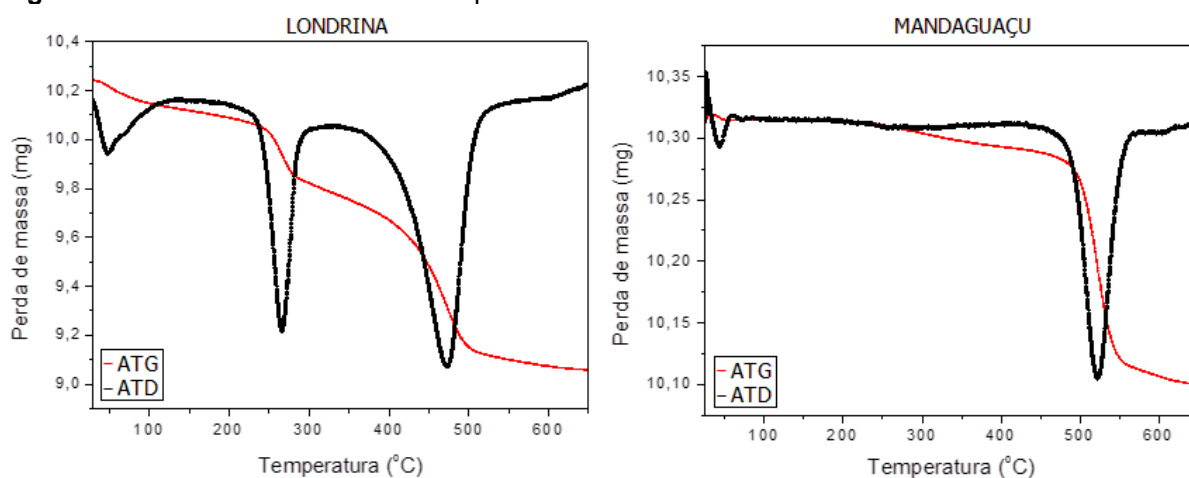
c) Caracterização Mineralógica

Somera e Teixeira (2015) avaliaram a ocorrência de frações mineralógicas dos solos por meio da Difração de Raio-X, sendo possível com esse método identificar as posições atômicas e a composição química das amostras investigadas, bem como as fases cristalinas presentes e suas tensões. Os ensaios foram realizados com o equipamento da marca Panalytical, modelo X'Pert PRO MPD.

As autoras relataram que as duas amostras apresentam quartzo, óxido de ferro e caulinita em sua composição, diferenciando-se apenas em suas quantidades proporcionais de ocorrência.

Além desta, foram realizadas também as análises térmica gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD), concomitantemente. Na primeira técnica é avaliada a variação da massa da amostra em função da programação da temperatura. Já a segunda, trata-se de um arranjo matemático, no qual a derivada da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo (SOMERA e TEIXEIRA, 2015). Os ensaios de ATG e ATD foram realizados com o equipamento da marca Shimadzu Co, modelo TGA-50, iniciados com temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) até atingir 800°C, contando com elevação e aquisição de dados a uma taxa de 10°C por minuto. Os resultados estão expressos a seguir, na Figura 14 e na Tabela 7.

Figura 14 – Resultados de ATG e ATD para os solos estudados



Fonte: Adaptado de Somera e Teixeira (2015).

Tabela 7 – Dados do ensaio de ATG para os solos estudados

Tipo de solo	Massa total perdida	Gibsitita	Caulinita
	(mg)	----- (%) -----	-----
Argiloso ⁽¹⁾	1,2	7,49	41,90
Arenoso ⁽²⁾	0,21	--	12,96

Notas: ⁽¹⁾ Solo de Londrina/PR; ⁽²⁾ Solo de Mandaguáçu/PR.

Fonte: Adaptado de Somera e Teixeira (2015).

Baseado nos conceitos explicados por Kämpf e Curi (2003), as análises térmicas no solo argiloso permitiram identificar, principalmente, a caulinita,

nitidamente observada pela endoterma de desidroxilação no intervalo de 480 a 550°C, em conformidade com o grau de cristalinidade do mineral. Além desta, foi possível observar que a fração argila apresenta também gibsita em sua composição, porém em percentual bem menos expressivo.

Para o solo arenoso observou-se apenas a presença da caulinita, novamente por conta da perda de hidroxila (água estrutural) referente a esta no pico próximo a 500°C.

Ressalta-se que para compreensão destes resultados, mesmo sendo os elementos finos presentes nos dois solos iguais, as proporções são expressivamente diferentes, o que vem a caracterizar cada tipo de solo trabalhado.

Além disso, também é necessário ressaltar que a análise térmica gravimétrica (ATG) não permite identificar óxidos de hematita, os quais, certamente, fazem parte da fração argilosa destes solos, considerando os resultados da difração de Raio-X.

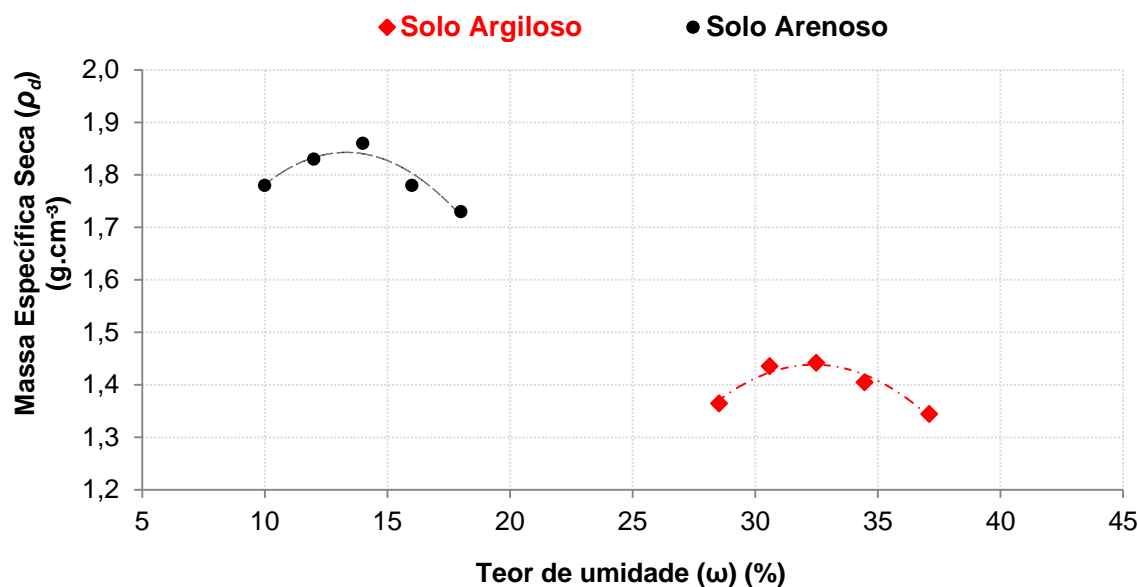
d) Compactação e permeabilidade dos solos estudados

Os resultados expressos aqui foram relatados por Haully (2010) e Tahira e Teixeira (2013). Para ambos os solos foram realizados ensaios de compactação em cilindro Proctor com Energia Normal, sem reúso de solo, e número mínimo de cinco corpos de prova para a obtenção da curva de compactação (NBR 7182/1986), a partir das quais foi obtido o par de valores umidade ótima ($\omega_{ótima}$) e massa específica seca máxima ($\rho_{d\ máx}$) para os solos.

Os solos compactados, tem como característica básica o baixo índice de vazios (relação entre volume de vazios e volume de sólidos), por isso na determinação da permeabilidade dos solos foi utilizado um permeâmetro de carga variável, instrumento mais recomendado para este tipo de solo. Ressalta-se que os corpos de prova foram compactados na condição de máxima eficiência da compactação, ou seja, $\omega_{ótima}$ e $\rho_{d\ máx}$, valores estes obtidos da curva de compactação de cada solo. Todos os corpos de prova usados apresentaram compactação mínimo definido em 95% e desvio máximo do teor de umidade de $\pm 2\%$, segundo os autores mencionados.

As curvas de compactação, os valores de $\omega_{\acute{o}tima}$ e $\rho_{d\acute{m}ax}$ e seus respectivos coeficientes de permeabilidade (k) e estão representadas no Gráfico 2.

Gráfico 2 – Curvas de compactação, valores de $\omega_{\acute{o}tima}$, $\rho_{d\acute{m}ax}$ e k dos solos estudados



Tipo de solo	$\omega_{\acute{o}tima}$ (%)	$\rho_{d\acute{m}ax}$ (g.cm ⁻³)	k (m.s ⁻¹)
Argiloso ⁽¹⁾	32,4	1,43	$1,0 \times 10^{-9}$
Arenoso ⁽²⁾	14,0	1,86	$3,5 \times 10^{-9}$

Notas: ⁽¹⁾ Solo de Londrina/PR; ⁽²⁾ Solo de Mandaguaçu/PR.

Comparativamente, os solos com predomínio de argila apresentam teor de umidade ótima mais elevado (de 25 a 35%), conduzindo a valores mais reduzidos de massas específicas secas (1,4 a 1,5 g/cm³). Já os solos mais grosseiros, especialmente areis finas argilosas lateríticas como é o caso da utilizada neste estudo, podem apresentar umidades ótimas mais reduzido (de 12 a 14%), atingindo valores mais elevados de massa específica seca (máximo de 1,9 g/cm³) (SOUSA PINTO, 2006; SANTOS, 2008). Ambos os parâmetros estão em conformidade com o que foi aqui observado.

Quanto aos coeficientes de permeabilidade, em seus estados naturais, os solos argilosos e arenosos apresentam permeabilidade na ordem de 10^{-3} a 10^{-6} m.s⁻¹ (SOUSA PINTO, 2006; TEIXEIRA e PINESE, 2006). Depois de compactado ambos os coeficientes diminuíram para a ordem de 10^{-9} m.s⁻¹, o que representa uma variação de mil a um milhão de vezes, indicando melhorias nas propriedades mecânicas e de estanqueidade no solo.

5.2 RESULTADOS E ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 Compactação

O solo de textura argilosa (56 % argila / 21 % areia) apresentou coeficiente de permeabilidade (k) igual a $1 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$, com $\rho_{d \text{ máx}}$ de $1,43 \text{ g.cm}^{-3}$ e umidade ótima de 32,4 %. Já o solo de textura arenosa (13 % de argila / 77 % de areia) apresentou valores de $3,5 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$, $1,86 \text{ g.cm}^{-3}$ e 14,0 % para os mesmos parâmetros, respectivamente.

Os índices físicos de controle de qualidade definidos na metodologia para os cilindros de solo compactados podem ser observados na Tabela 8.

Os valores de variação de umidade ($\Delta\omega$) e grau de compactação (GC) apresentaram-se dentro do estipulado pelo método deste trabalho ($\pm 1,5\%$ e entre 95 e 105%, respectivamente).

O índice de vazios para os cilindros compactados de solo argiloso apresentou valor médio de 1,03, enquanto que para o solo arenoso o valor foi de 0,39. Estes valores estão condizentes com os valores típicos descritos por Schmitz (2011). Sua ocorrência indica que os cilindros de solo argiloso possuíam uma maior quantidade de espaços vazios se comparada aos cilindros de solo arenoso. No entanto, sabe-se que a dimensão dos espaços vazios em estruturas de solos grossos compactados é consideravelmente maior, fato este que justifica o maior coeficiente de permeabilidade deste solo.

Para o grau de saturação dos cilindros nos dois tipos de solo foram observados valores bastante elevados ($> 85\%$). Isso é justificado pelo próprio processo de compactação, no qual se elimina o ar dos vazios, fazendo que os mesmos sejam preenchidos apenas com água, elevando a saturação.

De cada cilindro compactado foram obtidos dois corpos de prova para o ensaio de difusão, cujas alturas eram de 4,5 cm. Os corpos de prova também foram pesados a fim de que os índices físicos fossem recalculados, sendo possível assim caracterizar suas estruturas particulares. Estes resultados podem ser vistos na Tabela 9. Ressalta-se que as umidades admitidas para corpos de prova são as mesmas que as dos cilindros compactados de origem.

Tabela 8 – Características físicas e estudo estatístico dos cilindros de solo compactados

Solo Argiloso							
CL	ρ_{CL} (g.cm ⁻³)	$\rho_{d CL}$ (g.cm ⁻³)	ω (%)	$\Delta\omega$ (%)	GC (%)	e	S (%)
1	1,96	1,48	32,31	- 0,09	103,52	1,05	93,51
2	1,97	1,49	32,07	- 0,33	104,52	1,03	94,60
3	1,97	1,50	31,55	- 0,85	104,75	1,02	93,46
4	1,97	1,50	31,54	- 0,86	104,71	1,02	93,36
5	1,95	1,48	31,79	- 0,61	103,34	1,05	91,70
6	1,96	1,49	31,39	- 1,01	104,38	1,03	92,36
7	1,98	1,49	33,14	0,74	104,13	1,03	97,03
8	1,97	1,50	31,72	- 0,68	104,82	1,02	94,10
9	1,98	1,50	32,63	0,23	104,56	1,03	96,32
10	1,97	1,50	31,70	- 0,70	104,82	1,02	94,05
11	1,98	1,50	32,63	0,23	104,56	1,03	96,32
12	1,95	1,48	32,01	- 0,39	103,21	1,05	92,12
13	1,97	1,49	32,43	0,03	104,20	1,03	95,09
14	1,97	1,49	32,29	- 0,11	104,08	1,04	94,46
15	1,97	1,49	32,55	0,15	103,87	1,04	94,85
Mínimo	1,95	1,48	31,39	-	103,21	1,02	91,70
Máximo	1,98	1,50	33,14	-	104,82	1,05	97,03
Média	1,97	1,49	32,12	-	104,23	1,03	94,22
D.P.	0,01	0,01	0,50	-	0,54	0,01	1,56
C.V. (%)	0,56	0,51	1,57	-	0,51	1,01	1,66
Solo Arenoso							
CL	ρ_{CL} (g.cm ⁻³)	$\rho_{d CL}$ (g.cm ⁻³)	ω (%)	$\Delta\omega$ (%)	GC (%)	e	S (%)
1	2,21	1,94	13,95	- 0,05	104,11	0,39	96,40
2	2,22	1,95	13,71	- 0,29	104,76	0,38	96,90
3	2,19	1,93	13,67	- 0,33	103,55	0,40	92,68
4	2,21	1,93	14,32	0,32	103,72	0,39	97,67
5	2,17	1,93	12,68	- 1,32	103,72	0,39	86,51
6	2,19	1,94	12,75	- 1,25	104,27	0,39	88,63
7	2,18	1,94	12,69	- 1,31	104,16	0,39	87,86
8	2,19	1,94	12,97	- 1,03	104,31	0,39	90,30
9	2,17	1,92	12,73	- 1,27	103,43	0,40	85,99
10	2,20	1,94	13,83	- 0,17	104,07	0,39	95,46
11	2,17	1,92	12,73	- 1,27	103,43	0,40	85,99
12	2,16	1,92	12,91	- 1,09	102,97	0,40	85,83
13	2,19	1,93	13,03	- 0,97	104,02	0,39	89,81
14	2,18	1,93	12,93	- 1,07	103,76	0,39	88,31
15	2,20	1,95	13,01	- 0,99	104,58	0,38	91,43
Mínimo	2,16	1,92	12,68	-	102,97	0,38	85,83
Máximo	2,22	1,95	14,32	-	104,76	0,40	97,67
Média	2,19	1,93	13,19	-	103,92	0,39	90,65
D.P.	0,02	0,01	0,54	-	0,48	0,01	4,23
C.V. (%)	0,72	0,46	4,11	-	0,46	1,63	4,67

Nota: CL: Número do cilindro; ρ_{CL} : Massa específica aparente úmida do cilindro; $\rho_{d CL}$: Massa específica aparente seca do cilindro; ω : Teor de umidade; $\Delta\omega$: Variação do teor de umidade; GC: Grau de compactação; e: Índice de vazios; S: Grau de saturação; D.P.: Desvio padrão; C.V.: Coeficiente de variação.

As mesmas avaliações podem ser refeitas para os índices físicos recalculados. O grau de compactação permaneceu no intervalo estipulado ($100 \pm 5\%$). O índice de vazios de ambos os solos aumentou. O grau de saturação também permaneceu elevado (acima de 65%).

Uma análise estatística dos índices físicos foi realizada a fim de assegurar a semelhança entre os cilindros de solo compactados e corpos de prova moldados. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

É possível observar que as variações dos parâmetros para os cilindros do solo argiloso foram menores do que a variação dos parâmetros para os cilindros de solo arenoso, especialmente para os parâmetros umidade e saturação. Isto já era esperado uma vez que os solos de caráter arenoso têm maior disposição natural de perder água para o meio.

Os valores dos coeficientes de variação (C.V.) não ultrapassaram 10% para nenhum dos índices físicos, nos dois tipos de solos.

De acordo com Pimentel Gomes (2000), C.V. menores que 10 % são resultantes de amostras de baixa dispersão/variabilidade, entre 10 % a 20 % de média dispersão, entre 20 % a 30 % de alta dispersão e, acima disso, muito alta.

Deste modo, a variação observada caracteriza semelhança entre os cilindros compactados, bem como entre os corpos de prova moldados para o ensaio de difusão, possibilitando presumir que os resultados da análise temporal se mostrarão coerentes ao proposto.

Tabela 9 – Características físicas e estudo estatístico dos corpos de prova confeccionados a partir dos cilindros compactados

Solo Argiloso						
Dias de Estudo	CP	ρ_{CP} (g.cm ⁻³)	$\rho_{d CP}$ (g.cm ⁻³)	GC (%)	e	S (%)
1	1	1,83	1,38	96,76	1,19	82,58
3	2	1,85	1,40	97,71	1,17	85,93
5	3	1,88	1,42	99,39	1,13	85,86
10	4	1,87	1,41	98,81	1,14	87,75
17	5	1,87	1,41	98,77	1,15	83,93
24	6	1,82	1,37	96,13	1,20	80,54
31	7	1,84	1,39	97,05	1,18	83,35
38	8	1,87	1,41	98,68	1,15	86,18
45	9	1,86	1,41	98,41	1,15	83,31
52	10	1,86	1,41	98,49	1,15	83,03
59	11	1,87	1,42	98,98	1,14	85,78
66	12	1,88	1,42	99,56	1,13	86,76
73	13	1,86	1,41	98,42	1,15	84,12
80	14	1,88	1,42	99,32	1,13	86,33
87	15	1,85	1,40	97,69	1,17	81,37
94	16	1,87	1,41	98,69	1,15	86,20
100	17	1,84	1,39	97,02	1,18	80,35
115	18	1,88	1,42	99,20	1,14	86,52
130	19	1,88	1,42	99,60	1,13	87,49
200	20	1,85	1,40	97,61	1,17	81,65
Mínimo		1,82	1,37	96,13	1,13	80,35
Máximo		1,88	1,42	99,60	1,20	87,75
Média		1,86	1,41	98,31	1,16	84,45
D.P.		0,02	0,01	1,00	0,02	2,33
C.V. (%)		1,02	1,02	1,02	1,92	2,76
Solo Arenoso						
Dias de Estudo	CP	ρ_{CP} (g.cm ⁻³)	$\rho_{d CP}$ (g.cm ⁻³)	GC (%)	e	S (%)
1	1	2,03	1,80	96,70	0,50	70,08
3	2	2,07	1,83	98,49	0,47	74,84
5	3	2,06	1,82	97,94	0,48	71,95
10	4	2,10	1,86	100,02	0,45	82,42
17	5	2,02	1,79	96,28	0,50	69,27
24	6	2,04	1,80	97,04	0,49	75,86
31	7	2,06	1,82	98,05	0,48	71,82
38	8	2,11	1,87	100,35	0,44	83,59
45	9	2,03	1,79	96,41	0,50	70,10
52	10	2,10	1,85	99,69	0,45	81,54
59	11	2,06	1,82	97,88	0,48	73,08
66	12	2,02	1,79	96,06	0,51	67,75
73	13	2,04	1,81	97,24	0,49	70,04
80	14	2,05	1,81	97,34	0,49	71,50
87	15	2,10	1,86	100,08	0,45	84,28
94	16	2,02	1,79	96,08	0,51	67,78
100	17	2,09	1,85	99,38	0,46	80,99
115	18	2,04	1,81	97,22	0,49	70,01
130	19	2,07	1,83	98,48	0,47	73,20
200	20	2,13	1,89	101,49	0,43	80,57
Mínimo		2,02	1,79	96,06	0,43	67,75
Máximo		2,13	1,89	101,49	0,51	84,28
Média		2,06	1,82	98,11	0,47	74,53
D.P.		0,03	0,03	1,59	0,02	5,60
C.V. (%)		1,62	1,62	1,62	5,01	7,51

Nota: CP: Número do corpo de prova; ρ_{CP} : Massa específica aparente úmida do corpo de prova; $\rho_{d CP}$: Massa específica aparente seca do corpo de prova; GC: Grau de compactação; e: Índice de vazios; S: Grau de saturação; D.P.: Desvio padrão; C.V.: Coeficiente de variação.

5.2.2 Caracterização do Lixiviado e dos Solos Utilizados

5.2.2.1 Lixiviado

A caracterização físico-química do lixiviado utilizado para os ensaios de difusão está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Caracterização físico-química do lixiviado utilizado no estudo

Parâmetro	Unidade	Valores Médios ⁽¹⁾
pH	-	7,69
Alcalinidade	(mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	3274
C.E.	(μS.cm ⁻¹)	10.600
DBO ₅	(mg O ₂ .L ⁻¹)	127
DQO (não filtrada)	(mg O ₂ .L ⁻¹)	1825
DQO (filtrada)	(mg O ₂ .L ⁻¹)	1517
DBO / DQO	-	0,07
ST	(mg.L ⁻¹)	5350
STF	(mg.L ⁻¹)	3944
STV	(mg.L ⁻¹)	1406
STF / ST	-	0,74
STV / ST	-	0,26
NTK	(mg N-NH ₄ .L ⁻¹)	786
N-amoniacal	(mg N-NH ₄ .L ⁻¹)	723
Nitrito	(mg N-NO ₂ .L ⁻¹)	0,37
Nitrato	(mg N-NO ₃ .L ⁻¹)	ND
Cor verdadeira	(uH)	3897
Cor aparente	(uH)	4272

Nota: ⁽¹⁾ Os valores representam as médias obtidas pelas réplicas das análises. ND – Não detectado.

Por se tratar de um lixiviado proveniente de um aterro com mais de dez anos de funcionamento, o mesmo já se encontra na fase metanogênica. A evidência disso está nos valores elevados de pH (característica básica), teor de alcalinidade e concentração de nitrogênio amoniacal, além de elevados valores de cor, DQO e STF, estes últimos possibilitando baixos valores de DBO / DQO e elevados valores de STF / ST, neste caso 0,07 e 0,74, respectivamente. Todos estes resultados estão em consonância com o que foi previamente exposto por Mangieri (2008), Castro (2012), Oliveira (2012) e Kawahigashi et al. (2014).

5.2.2.2 Solos

A caracterização físico-química dos dois solos utilizados como meio de difusão, neste trabalho, está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Caracterização físico-química dos dois solos utilizados no estudo

Caracterização físico-química	Unidade	Tipo de Solo	
		Argiloso ⁽¹⁾	Arenoso ⁽²⁾
pH (em CaCl ₂)	-	4,70	3,80
pH (em H ₂ O)	-	5,00	4,40
pH (em KCl)	-	4,60	3,50
ΔpH ⁽³⁾	-	- 0,40	- 0,90
Condutividade Elétrica (C.E.)	(μS cm ⁻¹)	25	14
Carbono Orgânico (CO) ⁽⁴⁾	(g.dm ⁻³)	3,97	0,15
Matéria Orgânica (M.O.) ⁽⁵⁾	(g.dm ⁻³)	6,83	0,26
NT	(g.Kg)	0,39	0,00
Ca	(cmol _c .dm ⁻³)	1,15	0,27
Mg	(cmol _c .dm ⁻³)	0,28	0,04
K	(cmol _c .dm ⁻³)	0,18	0,03
Al	(cmol _c .dm ⁻³)	0,08	0,84
H + Al	(cmol _c .dm ⁻³)	5,34	2,94
P	(mg.dm ⁻³)	1,50	2,40
Soma de bases (SB) ⁽⁶⁾	(cmol _c .dm ⁻³)	1,61	0,34
CTC _{Total} (T) ⁽⁷⁾	(cmol _c .dm ⁻³)	6,95	3,28
CTC _{Efetiva} (t) ⁽⁸⁾	(cmol _c .dm ⁻³)	1,69	1,18
Saturação por bases (V) ⁽⁹⁾	(%)	23,16	10,38
Saturação por Al (m) ⁽¹⁰⁾	(%)	4,73	71,18

Notas: ⁽¹⁾ Solo de Londrina/PR; ⁽²⁾ Solo de Mandaguáçu/PR; ⁽³⁾ ΔpH = pH_(KCl) - pH_(H₂O); ⁽⁴⁾ Valor já corrigido com fator 1,3 para a parcela não-oxidada reconhecidamente imposta pelo método; ⁽⁵⁾ M.O._(estimada) = 1,724 x CO; ⁽⁶⁾ SB = Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺; ⁽⁷⁾ CTC_{Total} = SB + H⁺ + Al³⁺; ⁽⁸⁾ CTC_{Efetiva} = SB + Al³⁺; ⁽⁹⁾ V (%) = (SB / T) x 100; ⁽¹⁰⁾ m (%) = (Al³⁺ / t) x 100.

Os valores obtidos para pH (em KCl), carbono orgânico (CO) e capacidade de troca catiônica (CTC) estão condizentes com o que foi apresentado nas bibliografias citadas no tópico anterior (“Análise de Dados de Trabalhos Anteriores”), especialmente em Padilha (2014) e Gonçalves et al. (2016). O pH determinado em CaCl₂ permite classificar os solos como de acidez alta e muito alta para os solos argiloso e arenoso, respectivamente (RONQUIM, 2010).

O balanço de cargas elétricas no solo tem direta correlação com o ΔpH (pH KCl - pH H₂O). Quando o ΔpH é negativo, como aconteceu para os dois solos deste estudo, há um indicativo de predominância de cargas negativas, o que faz com que o solo retenha mais cátions do que ânions (VIEIRA, 1997).

A condutividade elétrica dos solos apresentou valores baixos, 25 e 14 para os solos argiloso e arenoso, respectivamente, valores estes comuns nos dois solos.

Leite et al. (2004) explicam que a matéria orgânica natural do solo apresenta maiores concentrações nas camadas superficiais, em profundidades menores que 1,0 m, e diminui com o aumento da mesma. Os resultados apresentados na Tabela 11 indicam que o solo argiloso naturalmente apresenta teores de M.O. mais elevados do que a do solo arenoso, fator este que deve ser levado em consideração na análise temporal do processo de difusão proposto.

A acidez potencial (H+Al) do solo, que corresponde à soma da acidez trocável com os íons hidrogênio adsorvidos na superfície dos coloides, utilizando uma solução-tampão, indicou que o solo argiloso possui uma acidez considerada muito elevada, enquanto que o solo arenoso pode ser considerada média, de acordo com Freire et al. (2009).

A saturação por alumínio (m%), em termos práticos, reflete a percentagem de cargas negativas do solo, próximo ao pH natural, que está ocupada por Al trocável. Em geral, quanto mais ácido é um solo, maior o teor de Al trocável em valor absoluto, menores os teores de Ca, Mg e K, menor a soma de bases e maior a percentagem de saturação por alumínio

A m% divergiu para os dois tipos de solos. De acordo com Ronquim (2010), o solo argiloso pode ser classificado como de muito baixa saturação por alumínio, enquanto que o solo arenoso como um solo de saturação muito alta.

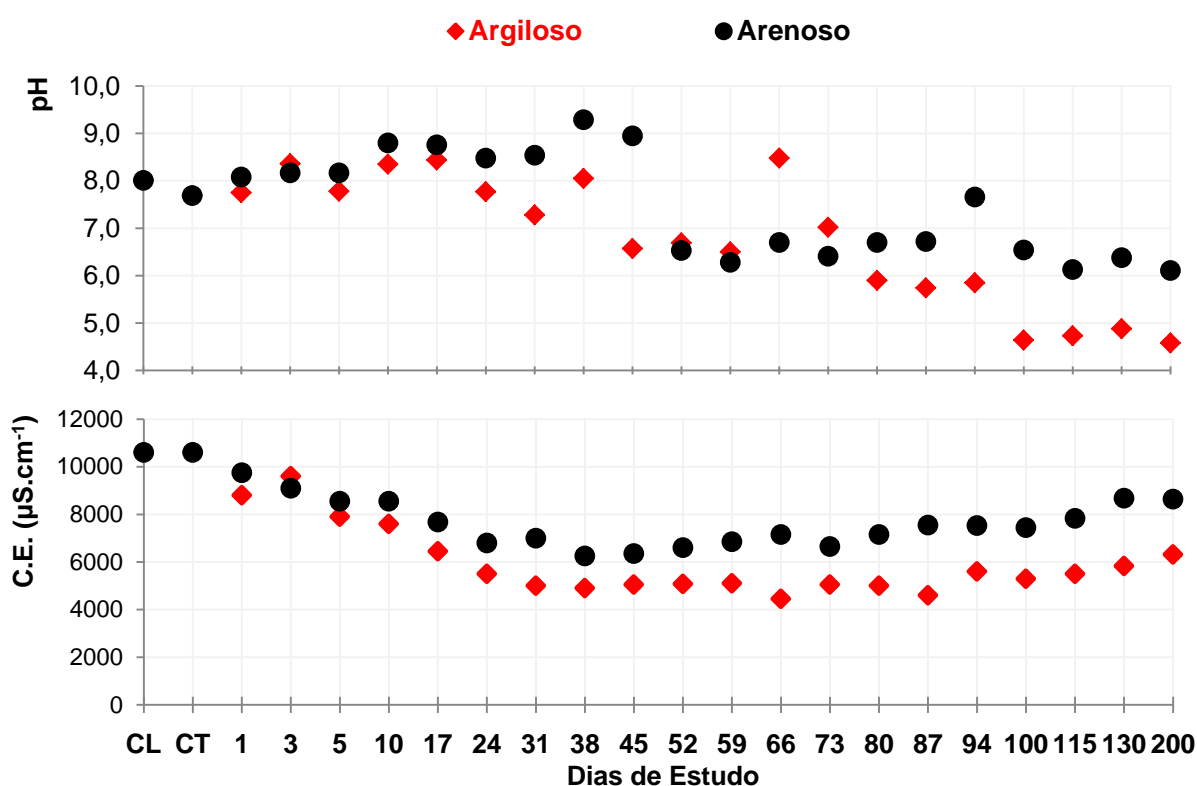
Os dois solos apresentaram, no entanto, baixa saturação por bases. Esta ocorrência significa que existe uma menor adsorção de cátions básicos, Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} , nos coloides do solo, ou seja, a carga negativa ocupada por estes em relação aos pontos de troca dos cátions ácidos, H^{+} e Al^{3+} , é expressivamente pequena.

5.3 ANÁLISE TEMPORAL DO ENSAIO DE DIFUSÃO

5.3.1 Análise do Lixiviado ao Longo do Ensaio de Difusão

A variação dos parâmetros pH e condutividade elétrica do lixiviado ao longo do ensaio de difusão está apresentada no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Variação dos parâmetros pH e condutividade elétrica do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

É possível constatar que o pH do lixiviado, inicialmente com valor de 7,7, oscilou ao longo do tempo. Para aquele em contato com o solo arenoso, permanecendo entre 6,1 e 9,3. Para o solo argiloso a variação foi um pouco mais expressiva, entre 4,6 e 8,5. O valor máximo para o tratamento com solo argiloso foi observado no 66º dia de estudo. Já para o solo arenoso foi cerca de um mês antes, no 38º dia. Os menores valores observados para o pH, para os dois tipos de solo, ocorreram na última observação (dia 200).

Mangieri (2008) constatou pH praticamente inalterado nos 18 primeiros dias de difusão e, após isso, uma tendência nítida de diminuição, até

valores próximos a 5,5. Os resultados observados neste trabalho diferem do relatado. A diferença pode ser atribuída à estrutura com as quais o solo foi trabalhado. Os corpos de prova utilizados no estudo citado, na estrutura natural, possuem maior superfície de contato entre o solo e o lixiviado, proporcionando ao solo utilizar ao máximo seu poder de tamponamento, mantendo o pH inalterado por determinado tempo. Já neste trabalho, com estrutura compactada e com uma menor superfície de contato, apresenta uma menor capacidade resistir às alterações de pH em um mesmo intervalo de tempo. Além disso, a utilização naquele trabalho de uma camada de solo coletada a profundidades menores do que a deste sugere que pode ter havido maior atividade microbológica, também inferindo no observado para o pH.

Ressalta-se ainda a diminuição dos valores absolutos o pH para o lixiviado em contato com os dois tipos de solo, no entanto sem uma linha de tendência definida. Resultados semelhantes foram relatados por Calças et al. (2001), ao avaliarem as alterações das características do lixiviado quando da ocorrência do transporte de contaminantes em camadas de solo de textura arenosa sob condições naturais e em diferentes níveis de compactação, ao constatarem pouca ou nenhuma correlação entre o pH e a atenuação das características do lixiviado.

O tratamento testemunha apresentou, ao final do ensaio, valor pH próximo a 7,0, não divergindo muito da característica inicial do lixiviado.

Neste trabalho, a condutividade elétrica (C.E.) demonstrou a atenuação do potencial poluidor do lixiviado de forma mais clara que a variação do pH no tempo. A tendência da C.E. observada foi decrescente até o 66º dia, aproximadamente, sendo mais expressiva para o solo argiloso do que para o arenoso, equiparando-se aos resultados de Gomes et al. (2004). Em valores percentuais, o lixiviado em contato com o primeiro tipo de solo obteve uma redução de 58 % da C.E., enquanto que para aquele em contato com o segundo tipo a redução foi de apenas 33 % em 66 dias.

Estes resultados levam a inferir que cátions da solução (Al^{+3} , Ca^{+2} , K^+ , Na^+ , entre outros) foram adsorvidos aos corpos de prova, no entanto de modo mais significativo ao solo argiloso, haja vista sua maior reatividade com a solução, devida especialmente as suas cargas em superfície (MEURER, 2004). Já os ânions

do lixiviado, como SO_4^{2-} , NO_2^- e NO_3^- , são rapidamente reduzidos, também possibilitando a redução da C.E. observada.

Após os primeiros 66 dias de estudo, verificou-se uma tendência crescente. Este aumento na condutividade elétrica relaciona-se a liberação de carga iônica novamente ao meio líquido. Fatos como o aumento da temperatura no período e no momento de realização da análise, bem como a própria complexidade e variedade de elementos presentes no meio podem ter auxiliado na dessorção de elementos da superfície do solo (SALOMONS et al., 1995). Ao final dos 200 dias, as reduções percentuais dos valores da C.E. do lixiviado obteve uma redução de 40 % para o solo argiloso e 18 % para o solo arenoso.

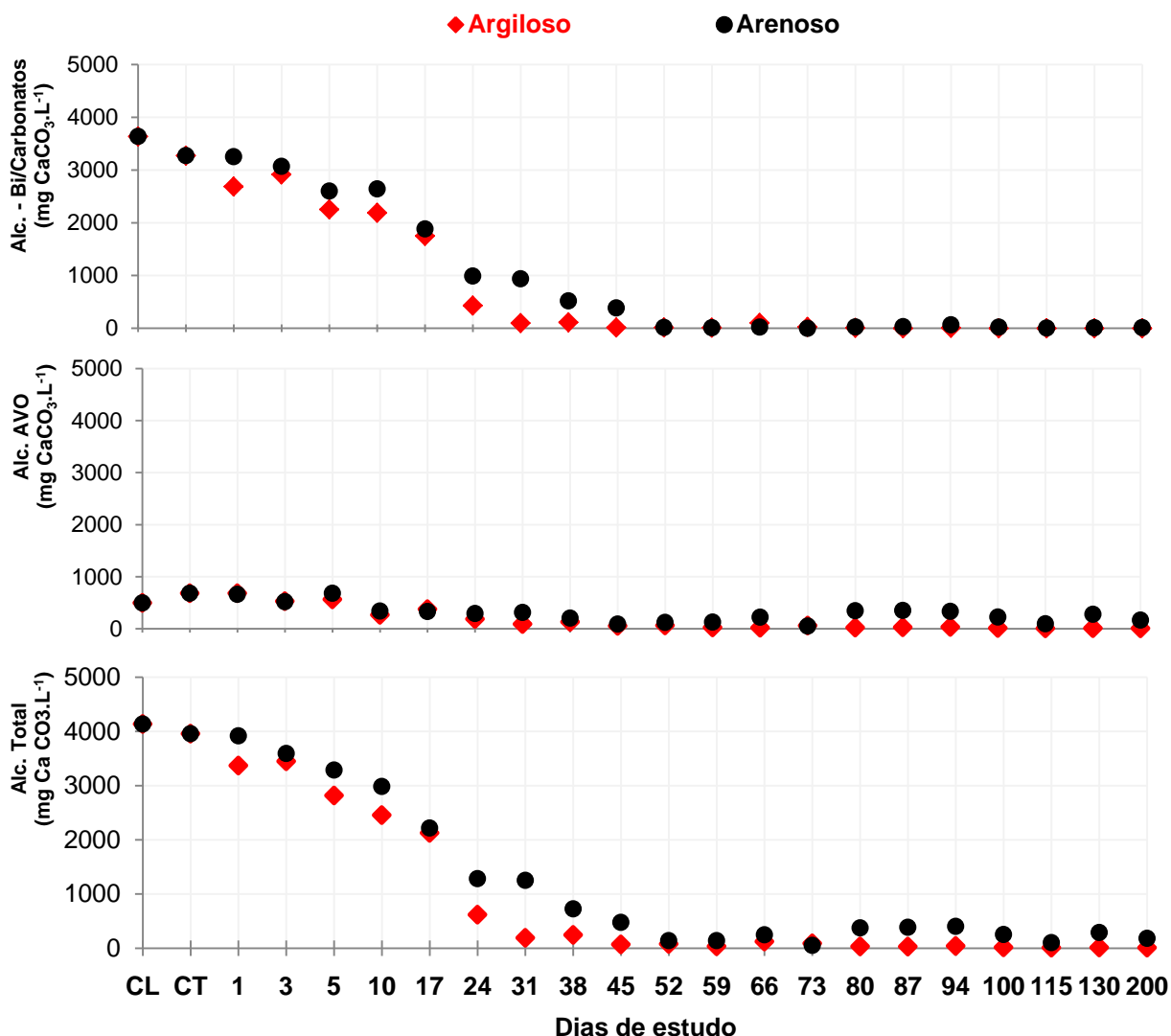
O valor obtido para a C.E. do tratamento testemunha foi de $10.380 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, também não divergindo muito da característica inicial do lixiviado.

A variação da alcalinidade (a bicarbonatos/carbonatos, a ácidos voláteis orgânicos – AVO e total) do lixiviado ao longo do ensaio de difusão é apresentada no Gráfico 4. O lixiviado em contato com os dois tipos de solo apresentou capacidade de neutralizar íons H^+ , ou seja, a alcalinidade do lixiviado reagiu com a acidez do solo.

Praticamente toda a alcalinidade presente no lixiviado é devida a bicarbonatos e carbonatos. As reduções percentuais de alcalinidade a bicarbonatos/carbonatos e a AVO foram bastante regulares para o solo argiloso, atingindo percentuais acima de 80% já nos primeiros 31 dias do estudo. No entanto, para o solo arenoso a alcalinidade a AVO variou de forma menos tendenciosa, demonstrando variações significativas (tanto para mais quanto para menos) ao longo da retirada dos corpos de prova e análise do lixiviado.

Nos primeiros 10 dias de contato solo-lixiviado, período que segundo Mangieri (2012) seriam evidenciadas as maiores reduções dos parâmetros, apenas 38 e 25 % da alcalinidade total do lixiviado em contato com os solos argiloso e arenoso havia sido consumida, respectivamente. Os percentuais de redução obtidos pela autora neste intervalo de tempo (superiores a 70 %) só foram observados a partir do 24º dia de contato para o solo argiloso e 38º dia para o solo arenoso. Novamente a estrutura compactada trabalhada aqui teve influência no tempo de ocorrência do processo de atenuação natural do potencial poluidor do lixiviado no solo.

Gráfico 4 – Variação da alcalinidade do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

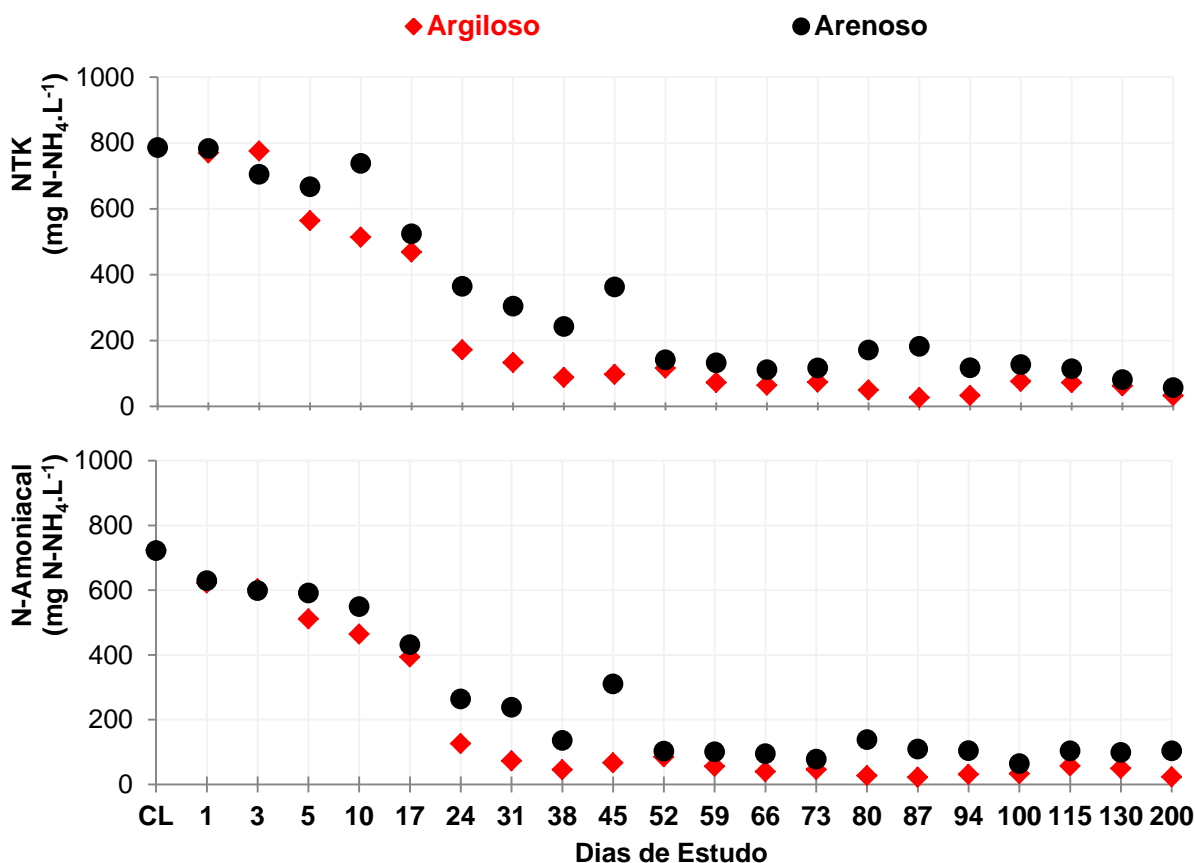
Ao final do experimento, mais de 99 e 95 % da alcalinidade total do lixiviado haviam sido consumidas pelos solos argiloso e arenoso, respectivamente.

O tratamento testemunha demonstrou uma remoção de alcalinidade a bicarbonatos/carbonatos de 98 % e a AVO de apenas 31 %. A remoção da alcalinidade total, portanto, foi de 87 %. Este consumo de alcalinidade auxiliou na manutenção do pH, conforme já foi mencionado.

No Gráfico 5 é apresentada a variação dos valores dos parâmetros de NTK e N-amoniacoal ao longo do estudo. A remoção do nitrogênio se faz necessária uma vez que elevadas concentrações da substância em corpos d'água

(superficiais ou subterrâneos) podem ocasionar desequilíbrio dentro do ciclo do nitrogênio (AMORIN et al., 2009).

Gráfico 5 – Variação dos parâmetros NTK e N-amoniacoal do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

Como característica inicial foi possível observar que mais de 90% do nitrogênio presente estava na forma de amoniacoal, indicando amonificação praticamente total do lixiviado. Segundo Povinelli e Sobrinho (2009), o nitrogênio permaneceu nesta forma devido às condições anaeróbias prevalentes em aterros sanitários. As tendências dos referidos parâmetros foram nitidamente decrescentes ao longo do tempo e o consumo destes dois compostos apresentou-se bastante congruente.

Para o lixiviado em contato com o solo argiloso a diminuição da concentração de NTK foi mais rápida do que para o solo arenoso, provavelmente por conta das maiores quantidades de microrganismos conhecida encontradas naquele tipo de solo em detrimento a este.

Logo no primeiro dia de contato, ambos os ensaios tiveram a capacidade de reduzir mais de 10% do nitrogênio amoniacal presente no lixiviado. Com um mês, cerca de 90 % do N-Amoniacal do lixiviado em contato com o solo argiloso já havia sido reduzido, valor este expressivamente superior ao de apenas 67 % de redução de N-Amoniacal do lixiviado em contato com o solo arenoso.

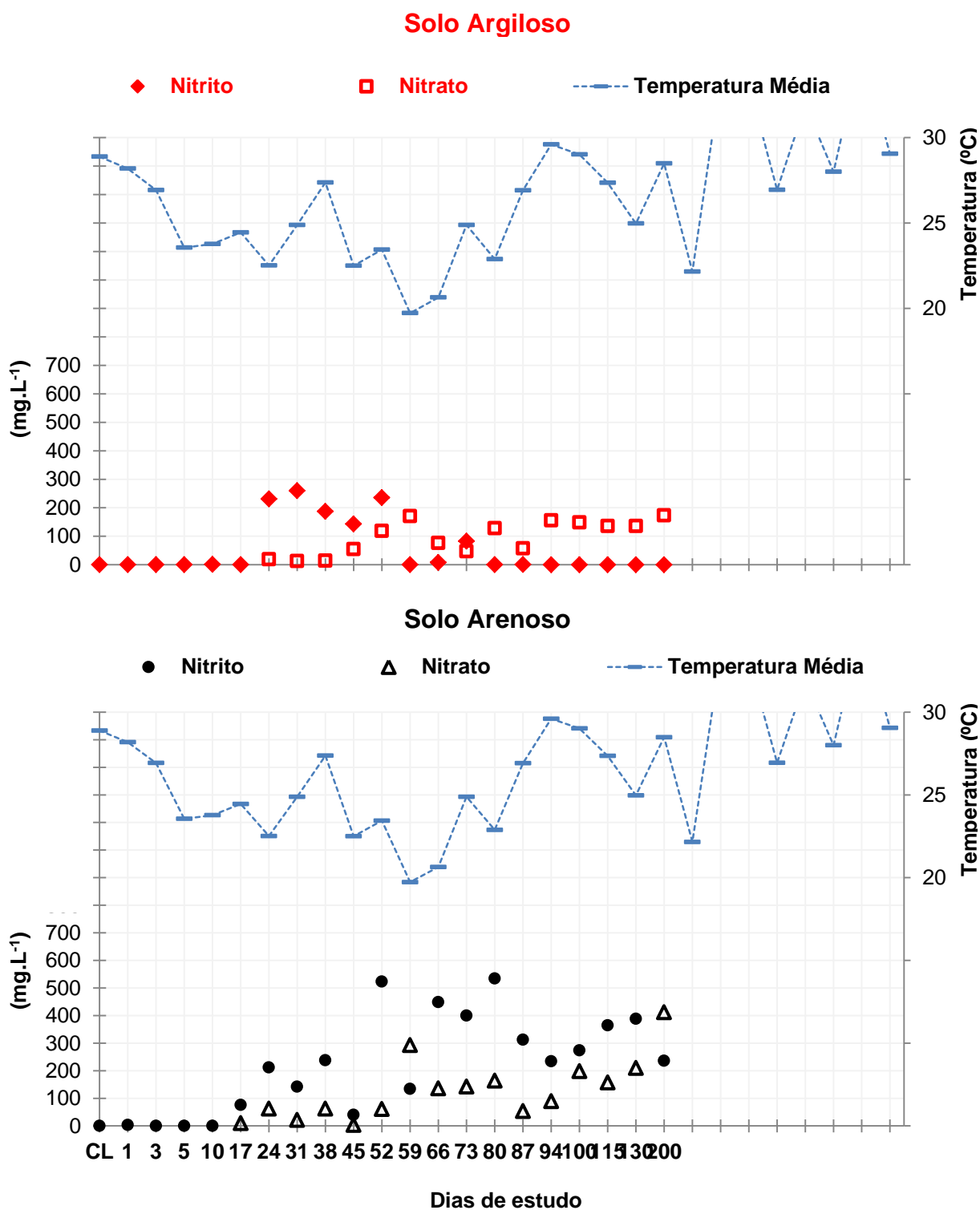
Ao final dos 200 dias aqui avaliados, a redução percentual do NTK e N-Amoniacal para o lixiviado em contato com os diferentes tipos de solo foi, respectivamente, de 96 e 97 % para o solo argiloso e de 93 e 87 % para o solo arenoso. Em ambos os solos a remoção de NTK e N-amoniacoal foram similares, o que indica que não houve degradação significativa do nitrogênio orgânico (CASTILHOS et al., 2009), o qual deve estar ligado a matéria orgânica difícil biodegradação.

Para o tratamento testemunha foram observadas reduções de NTK e N-Amoniacal de 90 e 96%, respectivamente.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), na oxidação de 1,0 mg de N-NH_4^+ a nitrato ocorre a liberação de dois íons H^+ para o meio, que resulta no consumo de 7,14 mg de CaCO_3^- . Assim pode-se estimar que cerca de 550, 530 e 480 mg de N-NH_4^+ foram responsáveis pelo consumo de alcalinidade do lixiviado para os ensaios com solo argiloso e arenoso e o tratamento testemunha, respectivamente. Como as reduções de nitrogênio amoniacal, em valores absolutos, são superiores a estes valores (700, 620 e 690 mg de N-NH_4^+ , aproximadamente), fica evidente que o nitrogênio da solução deveria estar sendo transformado em alguma outra forma, dentre elas as formas de nitrito, nitrato e nitrogênio gasoso, ou mesmo sendo assimilado pelo solo em contato os dois primeiros casos.

Uma vez observada à possibilidade de ocorrência da destes processos (nitrificação/desnitrificação), por conta das condições ambientais as quais os ensaios estavam expostos (meio aeróbio), as amostras retiradas ao longo do acompanhamento do ensaio de difusão foram submetidas à análise de nitrito e nitrato. No Gráfico 6 estão apresentados os resultados dos parâmetros de nitrito e nitrato presentes no lixiviado estudado, ao longo dos 200 dias avaliados.

Gráfico 6 – Observação dos parâmetros de Nitrito e Nitrato do lixiviado em contato com os dois tipos de solos e da temperatura média semanal ambiente ao longo do ensaio de difusão



Tratamento	Inicial		Final	
	Nitrito	Nitrato	Nitrito	Nitrato
Solo Argiloso	ND	ND	0	173
Solo Arenoso	ND	ND	236	412
Testemunha	ND	ND	731	16

Fonte: A própria autora.

Inicialmente não foi detectado nitrogênio na forma de nitrito e nitrato para o lixiviado. Após o contato com os dois tipos de solo pequenas concentrações de nitrito foram observadas até a análise ocorrida no décimo dia de estudo, podendo ser um indicativo da ocorrência incipiente de nitrificação parcial² do N-Amoniacal presente no lixiviado, possivelmente limitada pela elevada concentração de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, baixa concentração do oxigênio no corpo de prova previamente saturado com água e pelo pH elevado do lixiviado, conforme explica Lopes et al. (2009).

Entre os dias 17 e 24 houve um incremento substancial nos teores de nitrito para as duas amostras analisadas. Este fato coincide com as maiores variações de taxas de reduções do N-Amoniacal observadas anteriormente (Gráfico 5). Neste período foi observada uma manutenção da temperatura dentro da faixa descrita por Lopes et al. (2009) como ótima para o processo de nitrificação (25-36°C) e, além disso, já havia decorrido mais de duas semanas de contato.

Ainda quanto ao período (17-24 dias), ressalta-se que houve oxidação de nitrito a nitrato, porém este apareceu em uma concentração bem menos expressiva.

Ao final dos 200 dias de análise o lixiviado em contato com o solo argiloso apresentou nitrogênio oxidado apenas na forma de nitrato e em valores inferiores ao observado para o lixiviado em contato com solo arenoso. Este por sua vez apresentou teores de nitrito, mas também inferior ao seu teor de nitrato. O tratamento testemunha, diferente dos demais, apresentou o nitrogênio oxidado principalmente na forma de nitrito.

Esta última observação é corroborada por aspectos ligados a cada tipo de solo, estrutura dos corpos de prova e condições do meio. O solo argiloso certamente apresentava uma maior população de bactérias capazes de realizar o processo de nitrificação completa (nitritação e nitratação), possibilitando que o nitrogênio chegasse à forma de nitrato. Além disso, os valores de amônia livre observados no meio, calculados conforme Lopes et al. (2009), não eram inibitórios a ocorrência do processo (menores que $0,1 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ em mais da metade do ensaio).

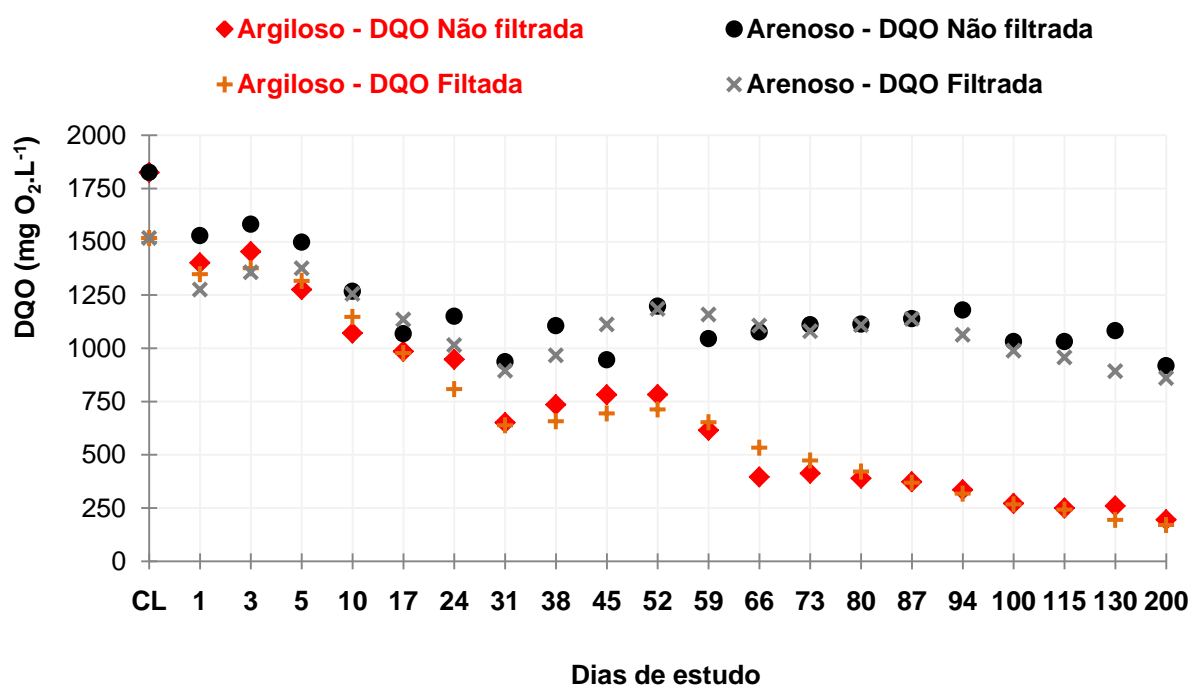
² Ocorrência de nitritação (oxidação de N-Amoniacal para nitrito), mas não de nitratação (oxidação de nitrito para nitrato).

O solo arenoso, por sua vez, além de uma menor população microbiana, apresentava tamanhos maiores de vazios nos corpos de prova, ou seja, o que possibilita mais oxigênio em sua estrutura, mesmo que saturada previamente. Além disso, valores de pH mais elevados e teores de amônia livre superiores a $0,1 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ também auxiliaram na inibição parcial da nitratação.

O tratamento testemunha, que a priori não entrou em contato com micro-organismos nitrificantes presentes nos solos, manteve o pH em valores próximos a neutralidade e apresentou condições do próprio substrato que propiciaram que o nitrogênio chegasse a forma de nitrito, porém tivesse inibida sua passagem a nitrato. Uma das condições mais determinantes neste caso foi a concentração de amônia livre ($0,25 \text{ mg NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) que, segundo o explicado Lopes et al. (2009), inibe as bactérias que oxidam o nitrito, fazendo com que o nitrogênio permaneça nesta forma.

No Gráfico 7 é apresentada a tendência dos valores de DQO (filtrada e não filtrada) ao longo do ensaio de difusão.

Gráfico 7 – Variação do parâmetro DQO (filtrada e não filtrada) do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

A tendência observada infere novamente que o solo ao interagir com o lixiviado apresenta um significativo poder de depuração, resultando na atenuação da carga de contaminantes deste (HAMADA et al., 2004; MANGIERI, 2008).

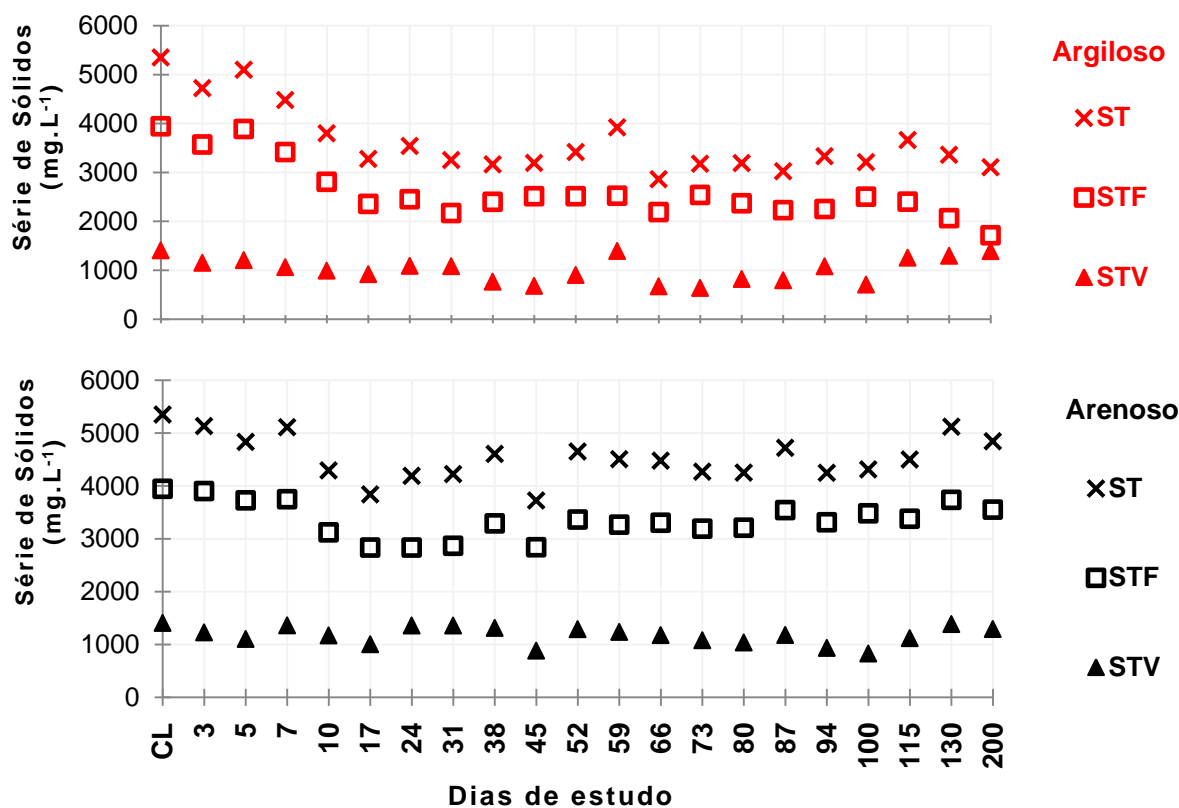
Observa-se que, para os dois tipos de solo, a diferença entre a DQO feita com a amostra de lixiviado filtrada e não filtrada em cada um dos dias de análise foi pequena. Isso se dá pela baixa concentração de matéria orgânica particulada presente no lixiviado. Tal resultado corrobora com o de Felici et al. (2013), que constataram pequenas diferenças entre as porcentagens de remoção das DQOs filtrada e não filtrada, evidenciando que a determinação deste parâmetro para o lixiviado não requer filtração prévia.

Sobre a variação da DQO não filtrada ao longo do tempo, é possível observar que, para os dois tipos de solos, houve diferença significativa do valor da DQO não filtrada do lixiviado logo no primeiro dia de ensaio em comparação com o valor da inicial. Do terceiro para o quinto dia, o solo argiloso demonstrou novamente diferença significativa, enquanto que o solo arenoso não. Ao décimo dia de estudo mais de 40% do valor da DQO não filtrada já havia sido removida para o solo argiloso, em detrimento de apenas 30% de redução do solo arenoso. Ao final dos 200 dias aqui avaliados, a redução da DQO para o solo argiloso foi aproximadamente 90 %, enquanto que para o solo arenoso, o valor percentual de redução foi de apenas 50 %.

O tratamento testemunha apresentou ao final do ensaio uma DQO de, aproximadamente, 1300 mg.L^{-1} , demonstrando que sem o auxílio do solo a remoção da DQO devido as condições ambientais as quais o lixiviado ficou exposta pode responder por uma redução de até 28 %.

No Gráfico 8 é apresentada a variação dos valores da série de sólidos para os diferentes tipos de solo ao longo do ensaio de difusão.

Gráfico 8 – Variação dos parâmetros da série de sólidos (ST, STF, STV) do lixiviado em contato com dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

Verifica-se, pela relação sólidos totais fixos e sólidos totais (STF / ST) do lixiviado colocado em contato com os dois tipos de solo, que cerca de 74 % dos sólidos eram de origem inorgânica, ou seja, estavam na forma de sais dissolvidos. Segundo Ferreira (2010) estes resultados indicam que o lixiviado utilizado possui baixa biodegradabilidade. Os resultados obtidos corroboram com os de Melo et al. (2012), os quais também utilizaram em seu estudo um lixiviado na fase metânica, o qual apresentava relação STF / ST similar. A baixa concentração observada de sólidos totais voláteis (STV) medida também sugere baixas concentrações de matéria orgânica, de acordo com Ferreira (2010).

Ao longo do tempo de ensaio a análise de sólidos mostrou uma tendência de redução, mais expressiva para o solo argiloso. No entanto, este resultado pode ter interferência direta das amostragens realizadas, uma vez que partículas de solo, especialmente de solo arenoso, corroborariam em imprecisão expressiva na análise da série. Sendo assim, a melhor maneira de se analisar estes

resultados é fazendo correlação com algum outro parâmetro, como, por exemplo, a condutividade elétrica.

A C.E. é diretamente proporcional à presença de materiais inorgânicos dissolvidos, refletida na concentração de sólidos (MANGIERI, 2008; MANGIERI, 2012). Analisando os valores de condutividade elétrica e sólidos totais, nota-se que existe uma correlação direta entre os parâmetros. Sendo assim, ratifica-se novamente a indicação de que os dois tipos de solo apresentaram poder de atenuar o potencial poluidor do lixiviado.

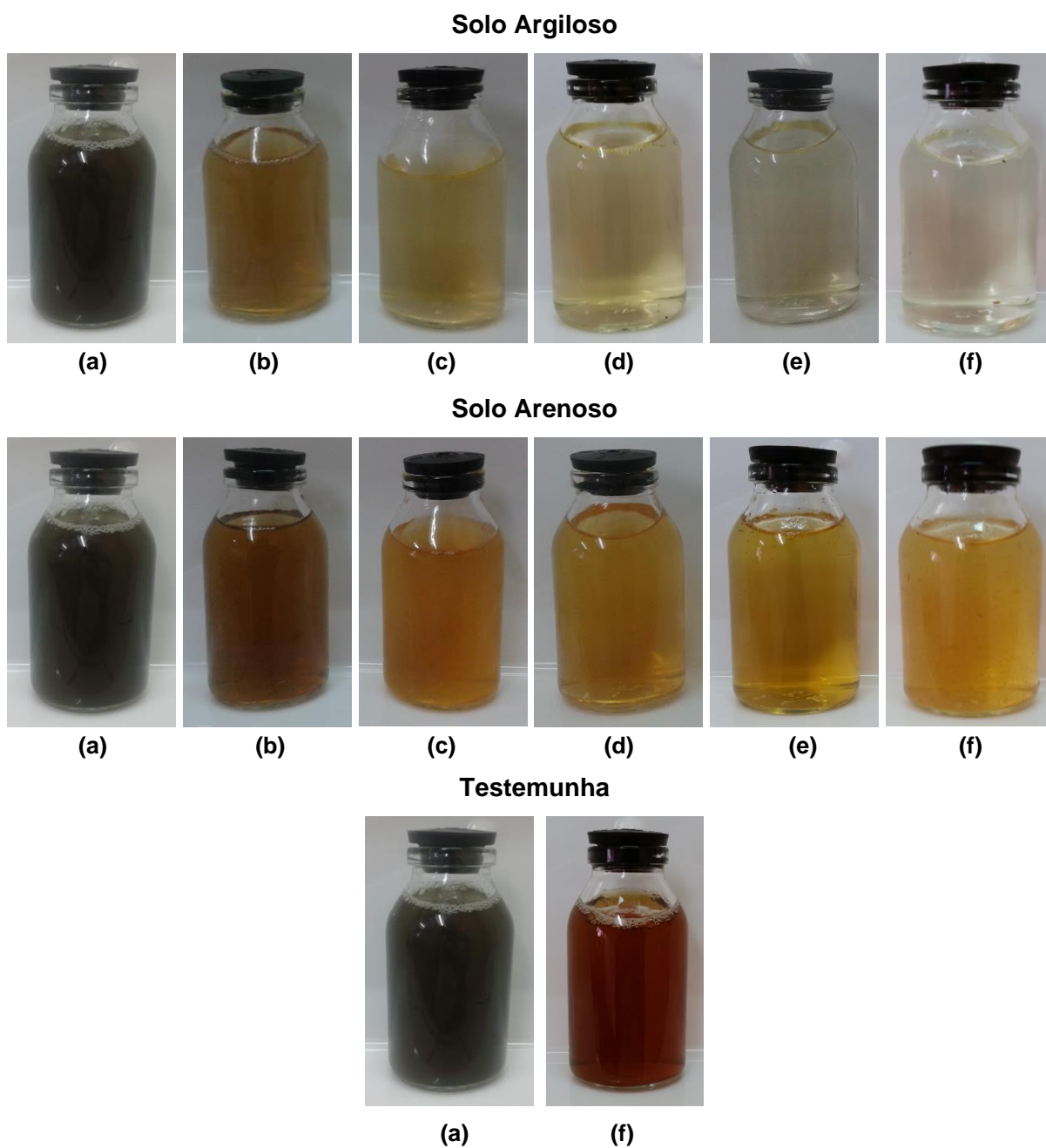
Maringonda e Lopes (2004), por exemplo, também afirmaram tal correlação no estudo em que se caracterizou o lixiviado proveniente do mesmo aterro deste estudo, uma década atrás. As determinações que os autores obtiveram foi de condutividade variando de 3370 a 6490 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e sólidos totais, de 2528 a 4675 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Outro parâmetro analisado foi a remoção de cor (aparente e verdadeira) no lixiviado. Por meio da Figura 15 é possível fazer uma análise visual desta remoção, inferindo novamente a atenuação de modo diferente para cada um dos solos utilizados no estudo.

A partir da análise em espectrofotômetro foi possível obter, em valores numéricos, os dados referentes ao parâmetro de cor. No Gráfico 9 a tendência remoção de cor aparente e verdadeira está apresentada para os dois solos.

A cor é associada à presença de material coloidal (substâncias húmicas) e inorgânicas. No caso do lixiviado, a cor associa-se a dificuldade de penetração da luz e a presença de compostos recalcitrantes, que em geral são tóxicos aos meios aquáticos.

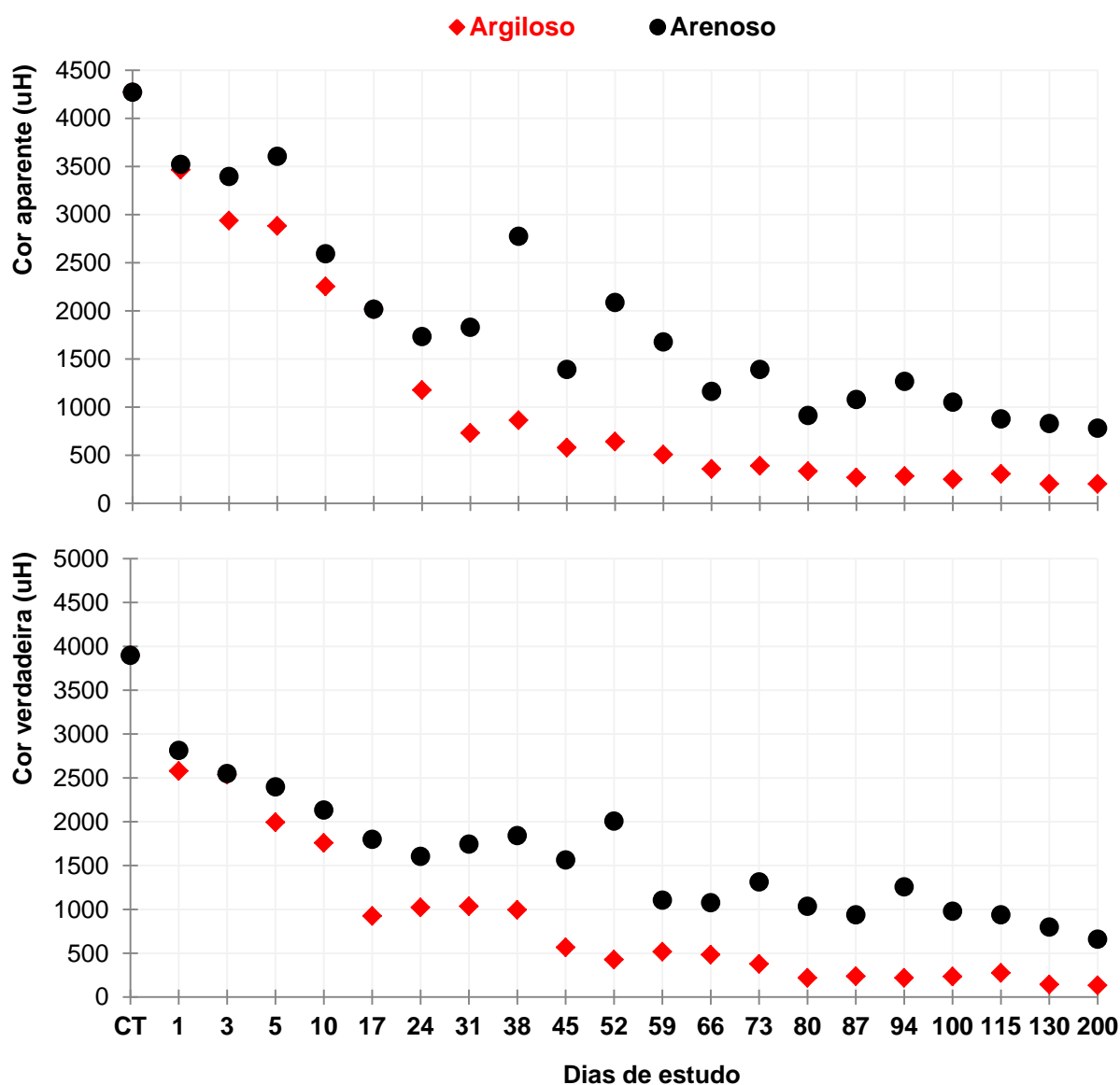
Figura 15 – Análise visual da variação de cor do lixiviado para os dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão e do ensaio testemunha



Nota: Dias de estudo – (a) Antes da contaminação; (b) 24º dia; (c) 59º dia; (d) 87º dia; (e) 115º dia; (f) 200º dia.

Fonte: A própria autora.

Gráfico 9 – Variação da cor aparente do lixiviado em contato com os dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

No início do ensaio a cor aparente e verdadeira apresentavam 4272 e 3897uH. Logo no primeiro dia a redução de cor aparente, para ambos os solos, foi próxima a 20 %. Já a redução de cor verdadeira foi mais expressiva para o solo argiloso, aproximadamente 35 %, em detrimento de uma redução de pouco mais de 25 % para o solo arenoso. Após um mês de contato (dia 31), o solo argiloso já havia reduzido mais de 80 % da cor aparente, enquanto que para o solo arenoso a redução foi pouco superior a 50 %. A variação da cor verdadeira seguiu a mesma tendência, com remoções de 73 e 55 % para os referidos solos.

Castro (2012) obteve valores de remoção de cor verdadeira e aparente do lixiviado acima de 95 %, ao trabalhar com processo de floculação para o tratamento do efluente. Conforme a tendência observada no Gráfico 9, mesmo sem a aplicação de um tratamento específico, os parâmetros alcançaram reduções expressivas, 95 e 80 %, respectivamente, para os solos argiloso e arenoso, ao final dos duzentos dias de estudo. Em números absolutos, os valores residuais de cor aparente e verdadeira foram de 203 e 134 uH para o lixiviado em contato com o solo argiloso e 782 e 661 uH para o lixiviado em contato com o solo arenoso.

O tratamento testemunha apresentou uma redução, em 200 dias de estudo, de aproximadamente 5% na cor aparente e 14% na cor verdadeira, evidenciando a atenuação natural do potencial poluidor pela interação do mesmo com os dois tipos de solo estudados.

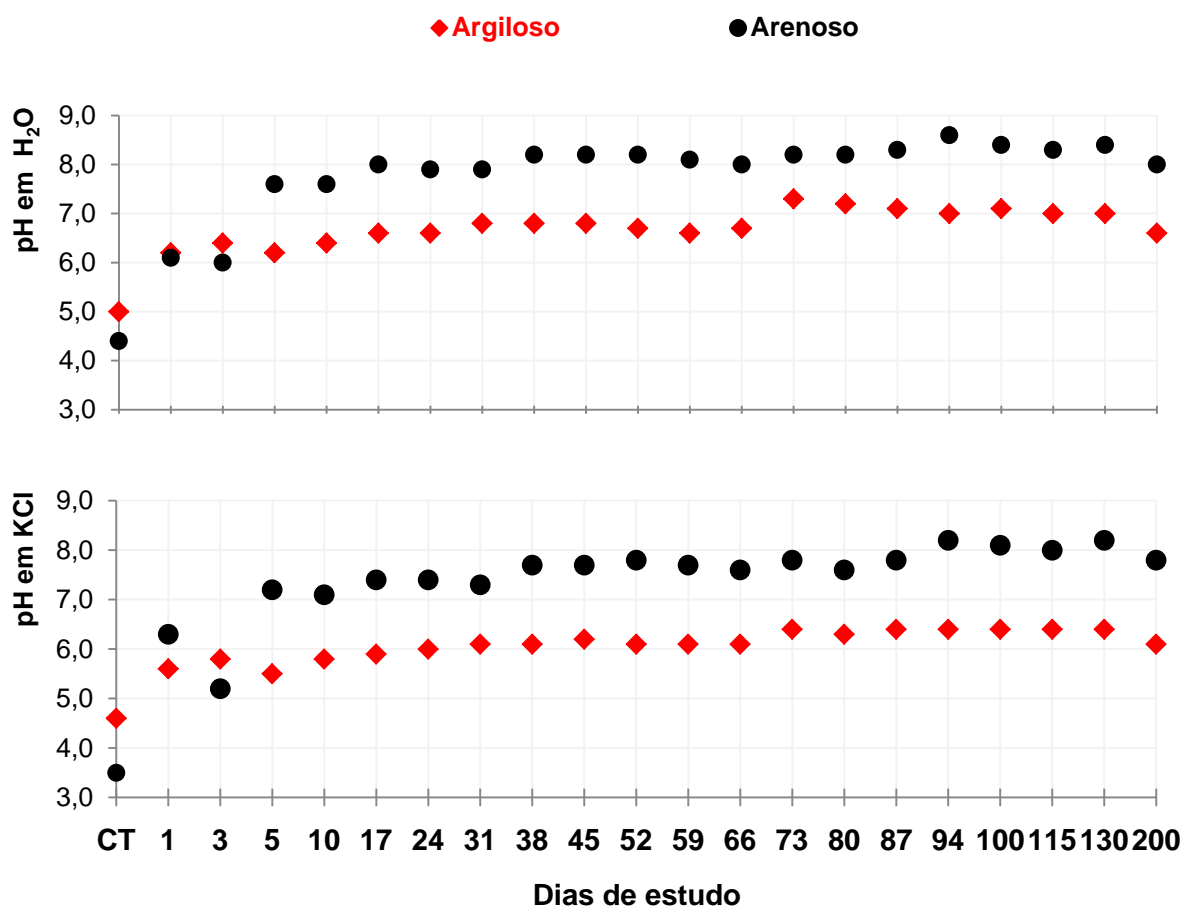
5.3.2 Análise dos Dois Solos ao Longo do Ensaio de Difusão

Estão apresentados no Gráfico 10 os valores de pH (em água e em KCl) e Δ pH do solo ao longo do ensaio de difusão.

Observa-se que o pH (em água) do solo argiloso era de 5,0 no momento anterior ao contato solo-lixiviado e passou a 6,2 logo no primeiro dia de ensaio. Do mesmo modo, o pH (em água) do solo arenoso passou de 4,4 para 6,1 no primeiro dia. A variação total do pH em água para o solo argiloso, de 5,0 inicial a 7,3 em seu máximo, ocorreu de modo mais acentuado do que para o solo arenoso, que variou de 4,4 inicial ao máximo de 8,6. A partir do quinto dia de estudo os dois solos demonstraram uma tendência bastante uniforme nas medições realizadas.

O lixiviado utilizado neste ensaio de difusão apresentava elevada alcalinidade. Com esses valores de pH é possível inferir que o solo argiloso apresentou maior poder de tamponamento se comparado ao arenoso, permitindo que o valor do pH não aumentasse tão abruptamente em valores relativos.

Gráfico 10 – Variação do pH (em água e em KCl) e dos valores de Δ pH dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão



Dias de estudo	◆ Δ pH	● Δ pH	Dias de estudo	◆ Δ pH	● Δ pH	Dias de estudo	◆ Δ pH	● Δ pH
CT	-0,4	-0,9	31	-0,7	-0,6	80	-0,9	-0,6
1	-0,6	0,2	38	-0,7	-0,5	87	-0,7	-0,5
3	-0,6	-0,8	45	-0,6	-0,5	94	-0,6	-0,4
5	-0,7	-0,4	52	-0,6	-0,4	100	-0,7	-0,3
10	-0,6	-0,5	59	-0,5	-0,4	115	-0,6	-0,3
17	-0,7	-0,6	66	-0,6	-0,4	130	-0,6	-0,2
24	-0,6	-0,5	73	-0,9	-0,4	200	-0,5	-0,2

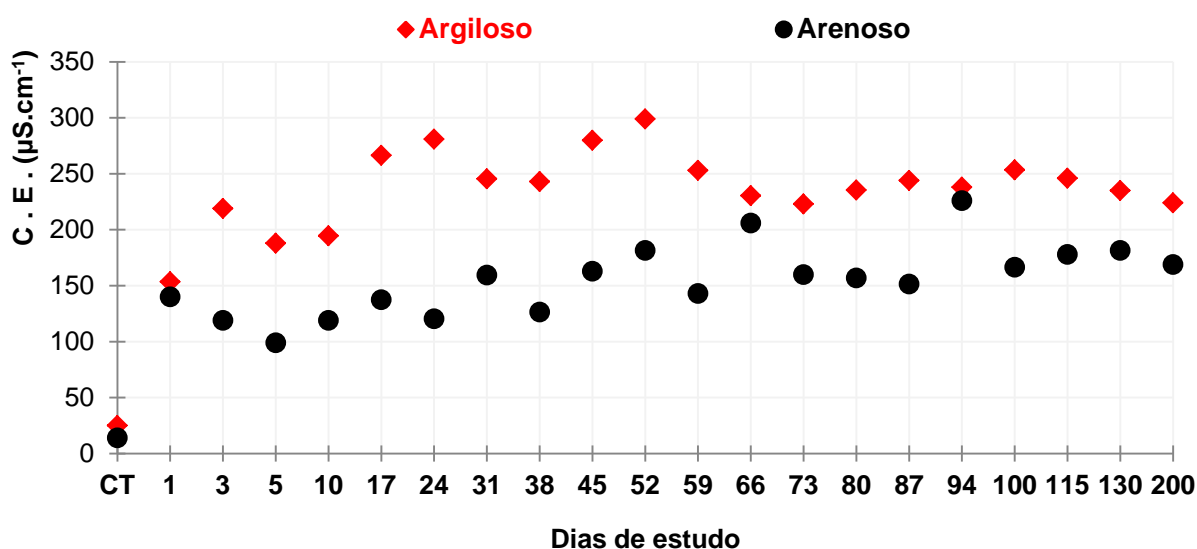
Fonte: A própria autora.

De modo geral, os valores de pH em água foram maiores do que os medidos em KCl. Analiticamente, esses resultados são atribuídos ao efeito da solução de KCl, que, em contato com a amostra de solo, induz a troca de cátions devido à maior concentração dos íons K⁺, liberando íons H⁺ e Al³⁺ para a solução, com conseqüente aumento da acidez (EBELING et al, 2008).

No entanto, o que se mostrou importante aqui é o fato de que o valor de ΔpH permaneceu prioritariamente negativo, indicando uma maior carga líquida negativa nos dois solos. Para o solo argiloso o valor do ΔpH permaneceu entre -0,9 e -0,4, sendo este maior valor observado na amostra natural. Para o solo arenoso a variação se deu entre -0,9 e 0,2, este último valor exatamente um dia após o contato solo-lixiviado, indicando significativo aporte de elementos básicos em solução.

No Gráfico 11 está apresentada a variação dos valores de condutividade elétrica dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão.

Gráfico 11 – Variação da condutividade elétrica (C.E.) dos dois tipos de solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

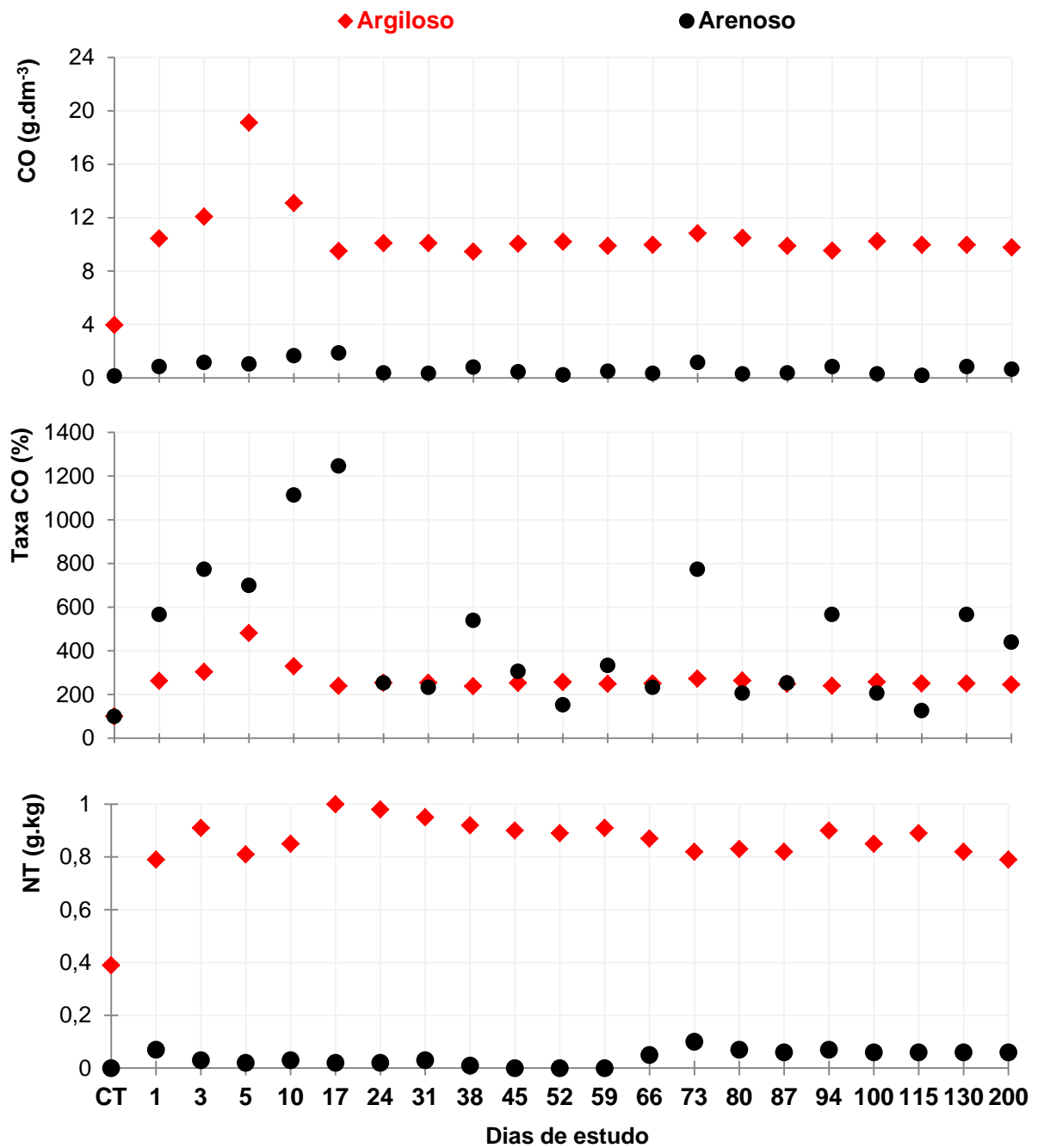
A tendência observada para a C.E. foi crescente ao longo do experimento. Para os dois solos, argiloso e arenoso, a C.E. atingiu valores até 10 e 15 vezes maiores do que os valores obtidos na caracterização, respectivamente. É possível correlacionar tal ocorrência ao aporte de íons pelo contato solo-lixiviado.

Leite (2001) e Costa (2002), ao avaliarem a difusão de substâncias específicas em solo, também observaram aumento na C.E. com o passar do tempo, indicando que íons estavam sendo liberados, seja por processos como precipitação, ou pelo próprio aporte de íons da solução contaminante.

Em seu trabalho De Soto et al. (2012) também observou curvas de C.E. com características ascendentes, ratificando o observado neste estudo.

O Gráfico 12 mostra o teor e a taxa de aumento relativo de carbono orgânico e os teores de nitrogênio total para os dois solos, ao longo do ensaio de difusão.

Gráfico 12 – Variação do teor e da taxa de aumento relativo do carbono orgânico (CO) e do teor de nitrogênio total (NT) nos dois solos ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

Em números absolutos, o teor de carbono orgânico para o solo argiloso atingiu valores bem mais expressivos do que os observados para o solo arenoso. Já quando avaliado o incremento relativo de CO aos dois tipos de solo, o solo arenoso conseguiu assimilar mais de 12 vezes o teor observado antes do contato com o lixiviado, em detrimento a apenas 5 vezes o do solo argiloso.

Este fato não deve ser analisado pela simples reatividade do solo ao lixiviado, haja vista que conhecidamente o solo argiloso apresenta maior quantidade de sítios reativos que o solo arenoso. A inferência que pode ser feita aqui é de que, mesmo contando com corpos de prova compactados para os dois tipos de solo, a estrutura compactada do solo arenoso é mais aberta que a do solo argiloso, possibilitando uma maior área de contato inicial com a solução presente e, conseqüentemente, uma mais rápida interação, mas não mais expressiva.

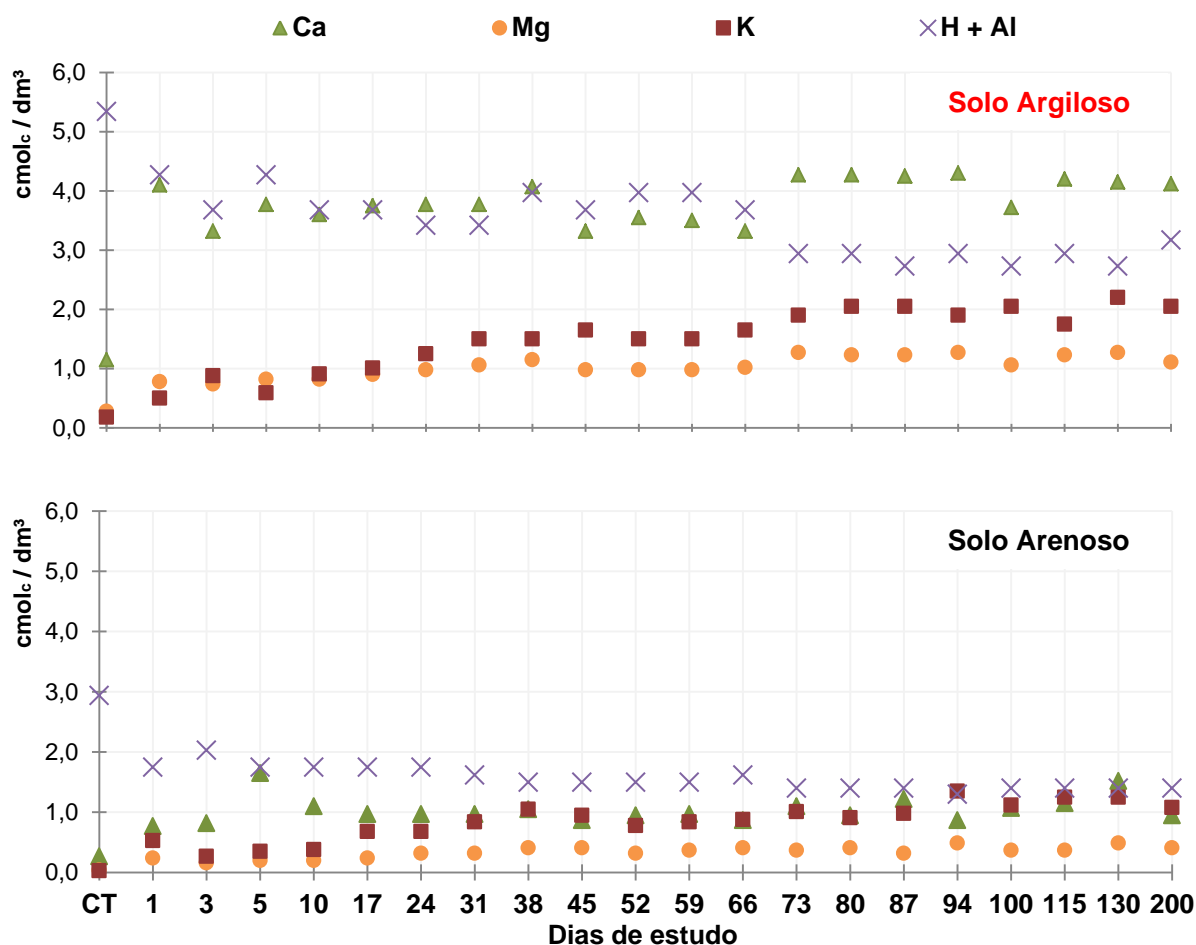
O teor de nitrogênio também variou de forma bastante peculiar para cada tipo de solo estudado. O solo arenoso, que já não apresentava nitrogênio no início, praticamente não assimilou o elemento ao longo de 200 dias, enquanto que para o solo argiloso o teor mais que dobrou. Esta observação é explicada por Smethurst (2000), o qual afirma que a taxa de mineralização do nitrogênio é correlacionada positivamente com a concentração de matéria orgânica e argila.

Fonseca Neto (2007) explica que em condições ambientais ácida e neutra a amônia é encontrada na forma de íon amônio (NH_4^+), enquanto que em condições alcalinas a amônia é liberada para a atmosfera. Deste modo, o solo argiloso, que manteve seu pH abaixo da neutralidade por mais tempo, conseguiu reter íons amônio, enquanto que o solo arenoso, cujo pH já estava próximo a 8 no quinto dia de estudo, provavelmente o perdeu por volatilização.

O Gráfico 13 mostra os valores dos elementos (Ca, Mg, K e H+Al) para os dois solos ao longo do ensaio de difusão.

Como já mencionado, a fração argila existente nos solos é a principal responsável pela retenção de elementos e contaminantes (CAMARGO, 2006). A polarização da superfície, bem como sua grande superfície específica conferem uma maior capacidade de reagir com a fase líquida do meio (LEITE, 2001). Este fato apresentou-se como um fundamental para que as avaliações pudessem ser feitas.

Gráfico 13 – Variação dos elementos (Ca, Mg, K e H+Al) dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

Solos ácidos com saturação de bases abaixo de 50 %, como os utilizados neste estudo, apresentam suas cargas superficiais dominadas por íons hidrogênio ou alumínio e, em contrapartida, demonstram certa deficiência de cátions metálicos adsorvidos (especialmente cálcio, magnésio e potássio – bases) (MORAES NETO, 2009).

A soma hidrogênio-alumínio diminuiu para os dois tipos de solos estudados, especialmente nos primeiros dias. A explicação é devido a elevação do pH do solo. Segundo Braga (2013), a disponibilidade do alumínio diminui com o aumento do pH do meio. A partir do pH 5,5-6,0 ocorre precipitação na forma de óxido de alumínio, não estando mais disponível. Quando o solo passa a ter uma reação de neutra para alcalina, o mesmo não está mais dominado pelo íon hidrogênio ou alumínio, como é característico em condição ácida, conforme o

exposto por Moraes Neto (2009). O autor explica que nesta ocorrência a maior fração das cargas dependentes do pH tornam-se disponível para permuta catiônica, passando a ser ocupadas por cálcio, magnésio e outras bases, o que propiciou, neste trabalho, a observação do expressivo aporte de bases da solução para o solo logo nos primeiros dias.

Estas afirmações ratificam o observado neste estudo: os teores dos elementos analisados – cálcio, magnésio e potássio – aumentaram até atingir certa constância nos dois solos ao longo do ensaio de difusão. Esta ocorrência demonstra que a origem de tais elementos é o lixiviado e o aporte deste no solo ocorreu por processos de sorção.

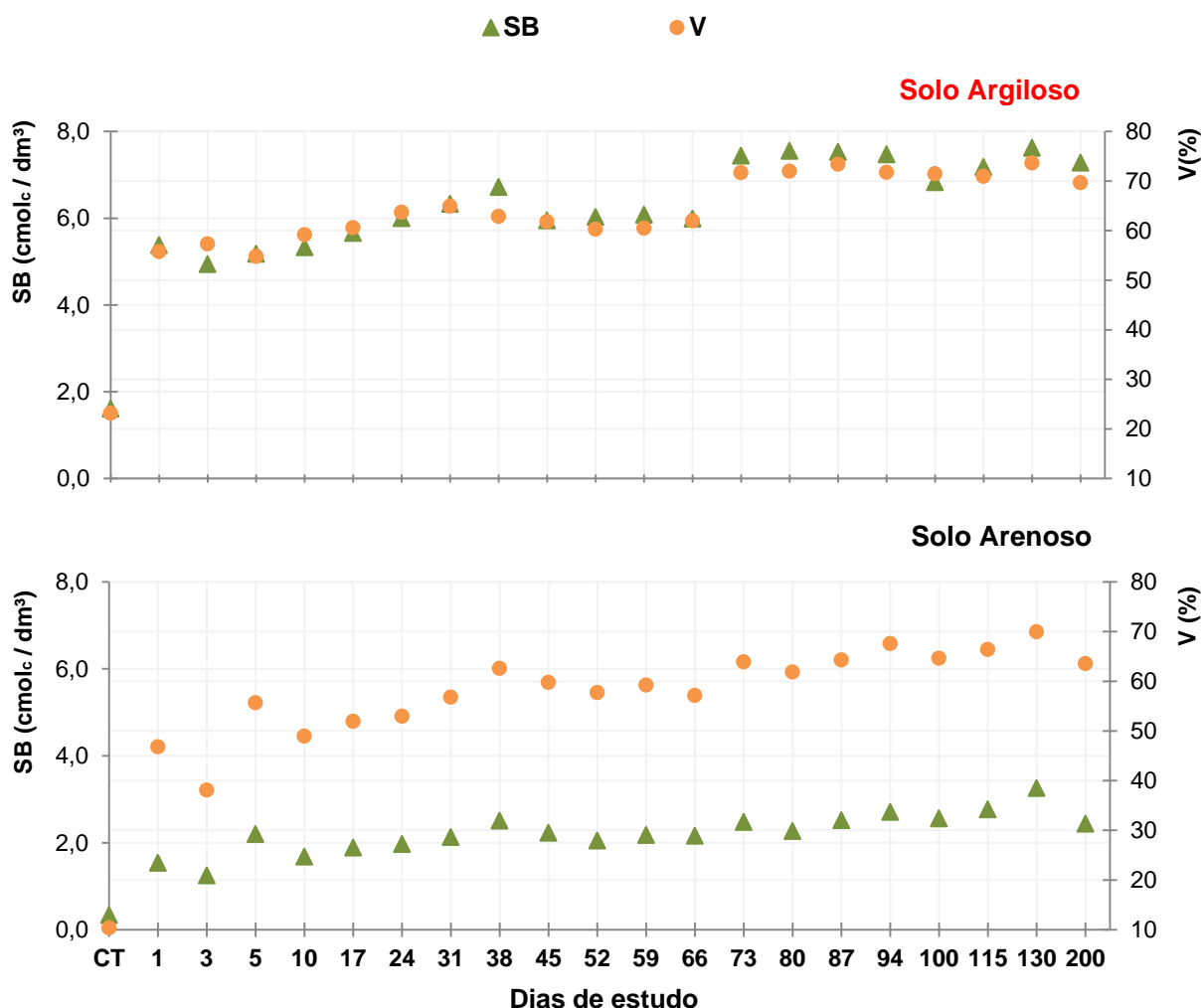
De Soto et al. (2012), ao avaliarem a difusão de chumbo através de argilas naturais compactados que continham pequenas quantidades de carbonatos e sulfatos também observaram incrementos pronunciados de elementos básicos, sobretudo o cálcio, após 60 dias de contato. O cálcio, em especial, logo no primeiro dia para o solo argiloso e no quinto dia para o solo arenoso, apresentou um aumento pronunciado se comparado aos outros dois íons analisados.

Elbachá (1999) afirma que quanto maior a valência do cátion aderido à superfície, mais difícil substituí-lo. Para íons de mesma valência, quanto maior o tamanho do íon, maior o poder de substituição.

Lopes e Guilherme (1992) afirmam que para cada tipo de solo e para cada situação os cátions que estão adsorvidos aos coloides apresentam intensidade diferente de ligação, sendo, pois, passíveis de serem trocados, seguindo uma série preferencial, que genericamente pode ser representada da seguinte maneira: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$. Possivelmente esta é a explicação do observado neste trabalho, que o íon Ca demonstra uma maior adsorção a superfície dos solos quando comparado a Mg e K, já que estes dois são, teoricamente, mais permutáveis.

No Gráfico 14 estão apresentadas a soma de bases (SB) e a saturação por bases (V) para os dois solos ao longo do ensaio de difusão. O incremento dos elementos foi o suficiente para elevar a saturação por bases dos dois solos aproximadamente 50 % logo no primeiro dia de contato, caracterizando um aporte de bases evidente, esperado para lixiviados antigos que possuem caráter alcalino. Ao final dos 200 dias de estudo, a saturação por bases atingiu valores próximos a 70 %.

Gráfico 14 – Variação da soma de bases (SB) e da saturação de bases (V) dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão

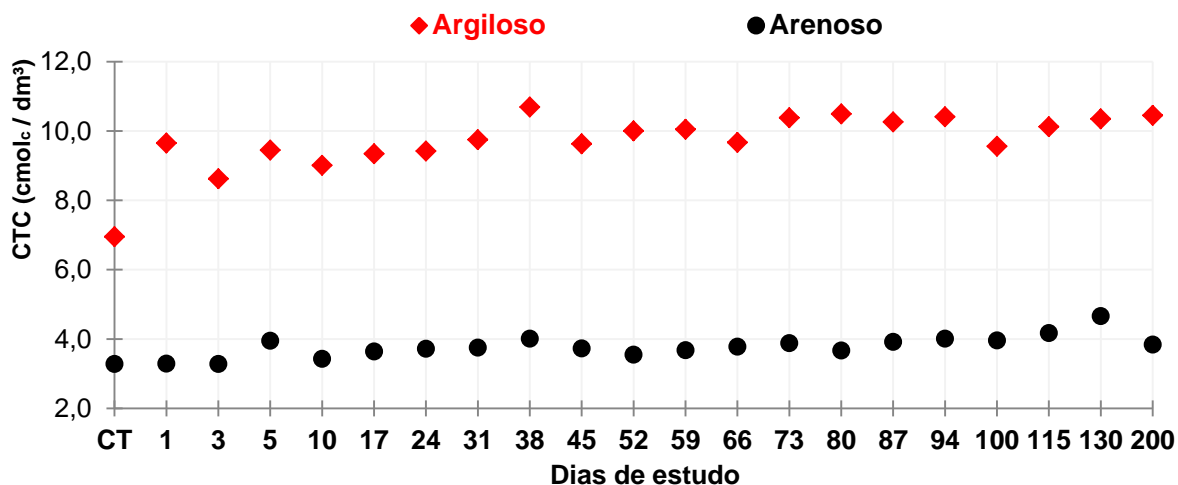


Fonte: A própria autora.

A saturação por bases do solo argiloso se deu por um aumento de quase três vezes a soma de bases, enquanto que para o solo arenoso esse aumento foi de aproximadamente cinco vezes. Isso indica que o solo argiloso pode sorver mais bases do lixiviado a sua superfície do que o arenoso, como já era esperado pela própria característica das partículas que compõem cada tipo de solo.

A variação da CTC para os dois tipos de solo ao longo da realização do ensaio está apresentada no Gráfico 15.

Gráfico 15 – Variação da CTC dos dois tipos de solo ao longo do ensaio de difusão



Fonte: A própria autora.

A capacidade de troca catiônica é um parâmetro que determina a capacidade de cátions trocáveis retidos por cargas negativas da superfície sólida do solo. É resultado, basicamente, de quebras de ligações, substituições isomórficas na estrutura cristalina e ionização de grupos hidroxílicos na superfície dos minerais (BARROS, 2013).

A influência do pH do meio na CTC será tanto maior, quanto maior for a presença de espécies de minerais de argila com dominância de cargas dependentes de pH (ELBACHÁ, 1989; BELLEZONI, 2012). Solos argilosos exibem maiores valores de CTC quando comparados a solos arenosos, afirmação esta que apresenta consonância com o exposto pelos resultados deste trabalho.

A tendência observada para o solo argiloso foi que o pH mais elevado do lixiviado fez com que o próprio pH do solo aumentasse, com isso aumentando também sua CTC, devido suas cargas de caráter dependentes. O aumento da carga líquida negativa na superfície das argilas é consequência do aumento da dissociação de hidroxilas das extremidades e da própria superfície de suas partículas. O solo arenoso por natureza possui granulometria mais grossa, a qual propicia menor retenção de cátions, sendo, portanto, mais susceptíveis a perdas de nutrientes por lixiviação.

5.3.3 Interações Entre Solo-Lixiviado ao Longo do Ensaio de Difusão

De maneira geral, a disposição de resíduos contribui para o aumento da concentração de certas substâncias no solo, seja pela percolação ou contato do lixiviado, alterando as características do meio (BELLEZONI, 2012). Nas condições trabalhadas neste estudo – solos compactados, com coeficientes de permeabilidade na ordem de 10^{-9} m.s⁻¹ – as interações das fases líquida (lixiviado) e sólida (solo) são regidas pelo processo de difusão molecular.

As curvas obtidas para o parâmetro pH do lixiviado (Gráfico 3, pg. 73) não demonstraram interação solo-lixiviado de forma tão clara como para os solos (Gráfico 10, pg. 88). Para o solo, em especial, foi observado um incremento significativo no pH nos primeiros dias de contato e, após isso, uma estabilização em valores acima do inicial.

Segundo Knop (2007), o pH da solução pode influenciar nas características de interação solo-contaminante de barreiras impermeabilizantes, uma vez que afeta diretamente as cargas dos argilo-minerais presentes. Wang e Harrell (2005) afirmam que a elevação do pH aumenta o número total de cargas negativas do solo e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção de cátions. Em outras palavras, o aumento do pH reduz a carga positiva dos hidróxidos e mobiliza formas aniônicas.

Leite (1996) e Hambi e Srasar (2013) ressaltam que em condições extremas, ácidas ou básicas, o pH da solução pode incitar um aumento da permeabilidade do *liner*, diminuindo a eficiência de retenção hidráulica da barreira, promovendo um mais rápido deslocamento dos contaminantes pelo perfil. Não foram identificadas estas condições ao longo deste estudo, porém não se pode desconsiderar esta ocorrência em campo, haja vista que o tempo de contato será consideravelmente maior.

A análise das curvas de C.E., para o lixiviado (Gráfico 3, pg. 73) e para o solo (Gráfico 11, pg. 89), sugerem de forma mais nítida ter havido reações químicas entre solo e solução. A C.E. do solo sofreu nítida elevação com o passar dos dias, enquanto que para o lixiviado observou-se uma tendência de diminuição e posterior elevação ao longo do ensaio para os dois tipos de solo. Leite (2001) e Costa (2002) explicam que em valores de pH mais elevados, há uma tendência do

processo de precipitação sobressair aos demais. Sendo assim, pode-se inferir que os valores de pH observados no início dos ensaios possibilitaram que determinados íons acabassem sendo liberados do lixiviado nas reações e passassem a contribuir para o aumento da condutividade elétrica do solo, conforme foi visto. O fato de a C.E. aumentar no lixiviado depois de certo período pode estar relacionada a diminuição do pH e solubilização de elementos ao meio acrescida da elevação de temperatura vivenciada pelos corpos de prova ao longo do estudo.

Catapreta (2008) afirma que as características dos resíduos destinados ao aterro influenciam diretamente a alcalinidade do lixiviado gerado. Segundo o autor, resíduos como o da construção civil (gesso, cimento e cal) ou com expressivo percentual da fração gravimétrica orgânica são conhecidamente fontes de alcalinidade para o lixiviado.

A característica ácida inicial dos dois solos foi fundamental para remoção da elevada alcalinidade do lixiviado utilizado neste trabalho (Gráfico 4, pg. 75), possibilitando a neutralização das bases químicas existentes. Além disso, estando em consonância com o explicado por Fontes, Camargo e Sposito (2001), é possível afirmar que tanto a caulinita (principal mineral silicatado em quantidade expressiva) quanto os óxidos de Fe e Al presentes no solo argiloso, bem como a quantidade menos expressiva de caulinita do solo arenoso, possibilitaram a atenuação do lixiviado pelos solos. Esta afirmação é ratificada pela avaliação de Yong et al. (1992) que, ao analisar a capacidade de tamponamento de diversos argilo-minerais puros, observaram que a caulinita possui uma elevada capacidade de tamponamento frente a vários tipos de solutos contaminantes. Avaliando, portanto, nas devidas proporções de ocorrência dos minerais nos dois solos, estes componentes auxiliaram na atenuação do potencial poluidor do lixiviado.

Outro fator que contribuiu para a remoção da alcalinidade foi o consumo de nitrogênio amoniacal do lixiviado (METCALF e EDDY, 2003). Como mencionado, cerca de 550, 530 e 480 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal foram responsáveis pelo consumo de alcalinidade do lixiviado para os ensaios com solo argiloso e arenoso e o tratamento testemunha, respectivamente. A diferença entre estes valores e o que foi efetivamente removido ao longo do tempo (700, 620 e 690 mg N-NH₄⁺ . L⁻¹, aproximadamente) está relacionado à transformação do nitrogênio em outras formas possíveis ou assimilação pelo solo.

A partir dos resultados obtidos é possível fazer o balanço de Nitrogênio (Tabela 12) considerando o que foi removido ou oxidado do lixiviado e assimilado pelo solo.

Para os dois tipos de solo foram observados dias com balanços negativos de nitrogênio. No caso do solo argiloso isso se deu apenas no dia 3 e no solo arenoso nos dias 1 e 80. Nas ocorrências que aconteceram nos primeiros dias de ensaio o erro pode estar relacionado a erros de análise do nitrogênio total determinado pelo método Kjeldhal, enquanto que no 80º dia para o solo arenoso o erro parece estar na determinação de nitrogênio oxidado. Além disso, outra possibilidade é a de amostragem de material de forma que células de micro-organismos fossem contabilizadas nas análises, também possibilitando elevação dos teores de nitrogênio.

Os resultados apresentados na Tabela 12 corroboram com o que foi explicado por Fonseca Neto (2007). Segundo o autor, o nitrogênio pode ficar estável no solo na forma de amônio, sendo retido nos sítios de troca nas argilas 1:1, ou ser convertido a nitrito ou nitrato por nitrificação. A primeira explicação está em consonância com o observado, especialmente, para o solo argiloso, devido sua pronunciada assimilação desde o primeiro dia de contato. A segunda explicação corrobora com os resultados obtidos, principalmente, para o solo arenoso, devido os elevados teores de nitrogênio oxidados (nitrito e nitrato) observados ao longo do tempo.

Duas são as demais rotas possíveis para o nitrogênio ainda não contabilizado (coluna “BALANÇO” – Tabela 12): precipitação na forma de carbonato de amônia, devido aos elevados valores de pH observados, principalmente para o solo arenoso, ou perda por volatilização, conforme explica Neu (2005).

Os minerais de argila e a matéria orgânica afetam a adsorção do elemento através do seu efeito sobre a CTC dos solos. Segundo Bellezoni (2012), os minerais de argila e óxidos de ferro e alumínio estão entre os principais elementos no solo responsáveis pela troca de íons. Já a matéria orgânica influencia a adsorção de cátions devido à formação de substâncias complexas, solúveis e insolúveis, entre as substâncias húmicas e o elemento (WANG e HARRELL, 2005).

Tabela 12 – Balanço de nitrogênio ao final do ensaio de difusão

Dias de Estudo	NTKi Lixiviado	Tipo de solo											
		Argiloso						Arenoso					
		NTKf Lixiviado	NTi Solo	NTf Solo	NT Assim	N Oxid	BALANÇO	NTKf Lixiviado	NTi Solo	NTf Solo	NT Assim	N Oxid	BALANÇO
CT		786		129	-	0	0	786		0	-	0	0
1		770		261	132	0	-116	783		26	26	4	-27
3		776		300	172	0	-161	705		11	11	0	70
5		564		267	139	0	83	667		7	7	0	112
10		514		281	152	1	119	738		11	11	0	37
17		469		330	201	0	116	524		7	7	87	168
24		172		323	195	250	170	365		7	7	275	139
31		133		314	185	273	195	305		11	11	164	307
38		88		304	175	202	321	243		4	4	301	239
45		97		297	168	198	323	363		0	0	44	379
52	786	116	129	294	165	354	151	142	0	0	0	585	59
59		73		300	172	171	371	133		0	0	428	226
66		64		287	158	84	479	112		19	19	585	71
73		74		271	142	130	441	117		37	37	543	90
80		50		274	145	129	463	171		26	26	699	-110
87		27		271	142	58	559	183		22	22	366	215
94		33		297	168	156	429	118		26	26	324	318
100		76		281	152	149	410	127		22	22	473	164
115		72		294	165	136	413	114		22	22	522	127
130		62		271	142	136	446	82		22	22	599	83
200		33		261	132	173	448	57		22	22	649	58

Notas: NTKi Lixiviado: NTK inicial do lixiviado; NTi Solo: NT inicial do solo; NTf Solo: NT final do solo; NT Assim: NT assimilado pelo solo; N Oxid: Nitrogênio oxidado (nitrito + nitrato); NTKf Lixiviado: NTK final do lixiviado. Valores expressos em mg.L⁻¹.

Como os conteúdos de matéria orgânica nos solos aqui avaliados estavam baixos, especialmente porque as amostras representam o solo em profundidade superior a dois metros, a ênfase no efeito da CTC é atribuída à fração mineral, que neste caso é também baixa, devido aos minerais que os compõem (com predomínio de argila caulinítica e óxidos de ferro).

Exceto para as ocorrências em que foi possível correlacionar a precipitação com o observado, a sorção de cátions foi tida como o principal processo a ser considerado para o entendimento da presença de cátions na interação solo-lixiviado. Knop (2007) e Bellezoni (2012) ratificam esta colocação explicando que as reações de adsorção e dessorção tendem a ser mais rápidas que os processos de precipitação e dissolução.

Segundo Moraes Neto (2009), solos ácidos, como os utilizados neste estudo, apresentam suas cargas superficiais dominadas por íons hidrogênio ou alumínio, além de deficiência de cátions metálicos adsorvidos (especialmente cálcio, magnésio e potássio – bases). No lixiviado de resíduos sólidos urbanos, no entanto, íons como cloreto, sódio, cálcio, magnésio, potássio e amônio, apresentam-se em grandes concentrações (VALADÃO et al., 2006).

É coerente mencionar, então, que o contato solo-lixiviado propiciou a elevação dos valores de pH do solo, fato este explicado pelo fornecimento de elementos básicos do lixiviado para o meio. O aporte desses elementos (como cálcio, magnésio e potássio) sofrido por cada um dos solos (Gráfico 13, pg. 92) além de estar relacionado às condições iniciais do lixiviado (VALADÃO et al., 2006; MARTINS et al., 2010), é resultante das características mineralógicas dos solos, sendo mais expressivo o incremento no solo argiloso do que no solo arenoso, por conta de suas parcelas argilo-minerais presentes (FONTES, CAMARGO e SPOSITO, 2001).

6 CONCLUSÕES FINAIS

Houve correlações entre os parâmetros: alcalinidade e nitrogênio amoniacal, bem como C.E. e sólidos para o lixiviado em contato com os dois tipos de solo. Além disso, houve correlação entre o pH e o processo de sorção de elementos (envolvendo aporte de elementos, soma de bases, saturação de bases) para os dois solos.

A fração mineral característica de cada tipo de solo estudado foi crucial na atenuação do potencial poluidor do lixiviado, sendo maior para o solo argiloso (solo fino, com maiores porções de óxido Fe e Al) do que para o solo arenoso (solo mais grosseiro, com minerais de estrutura mais cristalina – quartzo – e menos reativa com o meio)

Por fim, ressalta-se que houve interação entre o lixiviado e os dois solos estudados em proporções diferentes e que, de modo geral, os parâmetros C.E., alcalinidade, nitrogênio, DQO e cor do lixiviado, bem como pH, C.E., nitrogênio e aporte de elementos ao solo foram os parâmetros que mostraram nitidamente a interação solo-lixiviado.

Os resultados obtidos demonstram relevância, mas devem ser avaliados com cautela quando se vislumbra o emprego sob condições de campo. Fatores como a heterogeneidade do solo, contato contínuo com o lixiviado que pode levar ao limite esgotando as interações solo-lixiviado e o próprio controle de compactação da base do aterro devem ser criteriosamente acompanhados para que os resultados aqui expressos sejam condizentes com as observações reais.

REFERÊNCIAS

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama de resíduos sólidos - 2011**. 2012. 186p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Amostras de solo - preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**: NBR 6457:1986, ABNT, Rio de Janeiro. 1986.

_____. **Determinação do Limite de Liquidez**: NBR 6459:1984, ABNT, Rio de Janeiro. 1984.

_____. **Ensaio de Compactação de Solo**: NBR 7182:1986 Rio de Janeiro. 1986.

_____. **Análise Granulométrica**: NBR 7181. 1984, ABNT, Rio de Janeiro. 1984.

_____. **Determinação da Massa Específica dos Grãos**: NBR 6508:1984, ABNT, Rio de Janeiro. 1984.

_____. **Determinação do Limite de Plasticidade**: NBR 7180:1984, ABNT, Rio de Janeiro. 1984.

_____. **Rochas e solos – Terminologia**. NBR 6502:1995, ABNT, Rio de Janeiro. 1995.

ALBANO, M.B. **Uso do solo do Aterro de Rio das Ostras em processos de sorção como etapa de tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. 2008.112p.

ALMEIDA, T.L. de. **Implicações ambientais dos processos de atenuação de lixiviado em locais de disposição de resíduos sólidos urbanos**. 2009. Tese (Doutorado – Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo. 2009.

ALTINBAS, M. Environmental technologies to remove nitrogen from contaminated leachates. In: Cervantes, F.J. **Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution**. London: IWA Publishing, 2009, p. 191-229.

AMORIN, A. K. B. et al. Tratamento físico-químico de lixiviados: Estudo em escala de bancada com precipitação química, coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e reagente de Fenton. In: **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras** / Luciana Paulo Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro/RJ: ABES. 2009. 360p.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington, DC: APHA, AWWA, WPCF. 1082 p. 2005.

BARROS, C. C. M. **Ensaio de coluna para percolação de contaminantes em mistura solo-betonita visando alternativa de barreira mineral em região costeira**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) – Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, 2013.153 p.

BASSO, J.B. **Transporte e retenção de K⁺, Cu⁺ e Cl⁻ em uma mistura compactada de solos lateríticos para uso em barreiras selantes: procedimentos de homogeneização da mistura e adaptações em equipamento de percolação em colunas**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003. 215p

BASSO, J.B.; PARAGUASSÚ, A.B. Column tests of a compacted mixture of tropical soils for use in liners in Brazil. **The Geological Society of London**. 2006. 10p.

BELINCANTA, A.; GUTIERREZ, N.H.M. **Compactação de solos**. Maringá: EDUEM, 2010. 76 p.

BELLEZONI, R. A. **Caracterização de impacto ambiental no solo em um aterro de pequeno porte**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2012.

- BERALDO, F. M, TEIXEIRA, R. S., RODRIGUEZ, T. T. Caracterização física, capacidade de compactação e permeabilidade de lodo de ETA. In: XX ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – UEPG, 2011. **Anais...** CD ROM ANAIS DO XX EAIC 2011. Ponta Grossa 2011. p.4.
- BHERING, S. B. ; SANTOS, H.G. **Mapa de Solos do Estado do Paraná** - Legenda Atualizada. 1° ed. Rio de Janeiro: Embrapa Florestas: Embrapa Solos: IAPAR, 2008. v. 1. 74p.
- BLACKBURNE, R., YUAN, Z. E KELLER, J. Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. **Water Research** 42(8-9): 2166-2176. 2008.
- BOLAN, N.S.; NAIDU, R.; SYERS, J.K.; TILLMAN, R.W. Surface charge and solute interactions in soils. **Advances in Agronomy**, v.67, p.87-140, 1999.
- BOSCOV, M.E.G. **Contribuição ao projeto de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. Tese (Doutorado), Escola Politécnica São Paulo, 350p. 1997.
- BOSCOV, M.E.G. et al. Difusão de Metais através de uma Argila Laterítica Compactada. REGEO – IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental. 1999.
- BRADY, N.C. WEIL, R.R. **Elementos da natureza e propriedades do solo**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 686p.
- BRAGA, R.M.Q.L. **A utilização de uma camada de solo compactado como revestimento impermeabilizante de fundo de bacias de disposição de lama vermelha produzida em Barcarena-PA**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010. 153 f.
- BRANCO, C.J.M.C. et al. Implantação do Campo Experimental de Engenharia Geotécnica no Campus da UEL. In: **Congresso Brasileiro De Mecânica Dos Solos E Engenharia Geotécnica**, 11., 1998. Brasília. Anais... Brasília: COBRAMSEG, 1998. v. 2, p.1015-1022.
- BRASIL. **Lei Federal nº 12.305, de 02 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. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm > Acesso: 12 abr. 2015.
- CALÇAS, D. A. N. Q. P.; HAMADA, J.; GIACHETI, H. Atenuação natural de contaminantes do chorume de aterros sanitários em solos arenosos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária d Ambiental, 21, 2001, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Associação Brasileira de Engenharia e Ambiental/ABES, 2001.
- CAMPOS, D. .C.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; AQUINO-RAMOS, P. C. Stripping de amônia de lixiviado de aterro sanitário em reatores de fluxo pistonado. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v.14, n. 2 p.52-60, jul./dez. 2010.
- CARRARO, J. **PERMEABILIDADE DE SOLO ARENOSO E ARGILOSO EM FUNÇÃO DA UMIDADE DE COMPACTAÇÃO PARA USO EM ATERRO**. 2014. 49 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.
- CARVALHO, M. N. **Estudo da Biorremediação In Situ para Tratamento de Solos e Aquíferos Contaminados com Percolado de Chorume**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília/DF, 1997. 150p.
- CASTILHO JR., A. B. et al. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte** / Armando Borges de Castilhos Junior (coordenador). -- Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. p.19-50.
- CASTILHOS JR., A. B. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário em sistemas de lagoas. In: **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras** / Luciana Paulo Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro/RJ: ABES. 2009. 360p.
- CASTRO, A.P. **Influência da adição de polieletrólito no processo de floculação como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando a remoção de carga orgânica recalcitrante**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina (UEL). Londrina, 2012. 152f.

CATALDO, D.A.; HAROON, M.; SCHRADER, L.E.; YOUNGS, V.L. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.6, p.71-80, 1975.

CATAPRETA, C.A.A. **Comportamento de um aterro sanitário experimental: avaliação da influência do projeto, construção e operação**. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. 2007. 316 f.

CAVALCANTE, E.H. **Mecânica dos Solos II** – Notas de Aula. Universidade Federal de Sergipe, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Departamento De Engenharia Civil. Aracaju, 2006. Disponível em: << <http://www.engenhariaconcursos.com.br/arquivos/MecDosSolos/mecdos-solosII.pdf> >> Acesso em 16/02/2015

CHRISTONI, A.R.F. **Estudo das características químicas e mineralógicas do perfil de solo laterítico e residual típico da cidade de Londrina/PR**. Relatório de Iniciação Científica – Universidade Estadual de Londrina. 2012

COELHO, H. M. G. **Avaliação da influência de camadas de cobertura intermediárias e finais na degradação de resíduos sólidos urbanos e na geração de lixiviados**. Belo Horizonte: EE-UFMG, 2005. 160 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

CORREA, M.M. et al. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v.32; p.1017-1031, 2008.

COSTA, J. P. V.; BARROS, N. F.; BASTOS, A. L.; ALBUQUERQUE, A. W. Fluxo difusivo de potássio em solos sob diferentes níveis de umidade e de compactação. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient**. 2009, vol.13, n.1, pp. 56-62.

COSTA, P. O. S. **Avaliação em Laboratório, do Transporte de Contaminantes no Solo do Aterro Sanitário de Sauípe/BA**. 2002. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica PUC, Rio de Janeiro/RJ. 2002. 188p.

DACANAL, M. **Tratamento de lixiviado através de filtro anaeróbio associado a membrana de microfiltração**. 2006. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul/RS. 2006. 142p.

DANIEL, D.E. **Geotechnical practice for waste disposal**. London, New York, Chapman & Hall. 1993. 683p.

DINIZ, I.S. et al. Caracterização física do solo e estudo da contaminação da água nas proximidades do antigo lixão da cidade de Boa Vista-RR. **Norte Científico**, v. 4, n. 1, 2012.

EBELING, A. G. et al. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Bragantia**. 2008, vol.67, n.2, pp. 429-439. ISSN 1678-4499.

ELBACHÁ, A. T. **Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos**. 1989. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica (PUC)/RJ, Rio de Janeiro.

FELICI, E.M.; KURODA, E.K.; YAMASHITA, F.; SILVA, S.M.C.P. Remoção de carga orgânica recalcitrante de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pré-tratado biologicamente por coagulação química-floculação-sedimentação. **Eng Sanit Ambient**, v.18, n.2., p. 177-184, Abr-Jun, 2013.

FERNANDES, F.; SILVA, S.M.C.P.; ANDREOLI, C.V.; CELIGOI, A.; ROCHA, G.C. Análise do impacto causado no meio físico pelo vazadouro de resíduos sólidos de Londrina e medidas mitigadoras propostas. **Semina: Ciências Exatas/Tecnológicas**, Londrina, v.16, n.4, p.574-580, 1995.

FERREIRA, A.G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por meio da caracterização físico-química**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo (USP). São Carlos, 2010. 152 f.

FERREIRA, D.A.; ROSOLEN, V. Disposição de resíduos sólidos e qualidade dos recursos hídricos no município de Uberlândia/MG. **Horizonte Científico**, v. 6, n. 1, 2012.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci. agric.**, 2001, vol.58, n.3, pp. 627-646.

FRANÇA JUNIOR, P.; PETSCH, C.; DALLA VILLA, M.E.C.; MANIERI, D.D. Reato de campo sobre os aspectos físicos do Terceiro Planalto Paranaense (Maringá aos terraços do Rio Paraná). **Bol. geogr.**, Maringá, v. 28, n. 2, p. 185-195, 2010.

FREIRE, F. M.; et al. **Fertilidade de solos. Interpretação de resultados de análise do solo**. Embrapa Milho e Sorgo, Sistemas de Produção, 2 ISSN 1679-012X Versão Eletrônica - 5ª edição Set./2009. Disponível em : < http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho_5_ed/feranalise.html >>. Acesso em 17/09/2015

GABAS, S.G. **Avaliação da absorção de cádmio e chumbo em solo laterítico compactado por meio de extração sequencial**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo/SP. 2005. 239p.

GALLAS, J.D.F. et al. Contaminação por chorume e sua detecção por resistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 23, n. 1, p. 51-59, 2005.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C.. Toposequências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná - Mineralogia da fração argila. **R. Bras. Ci. Solo**, 30:293-306, 2006.

GOMES, E. R. S. et al. Movimento de nitrato proveniente de água residuária em colunas de solos. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.24, n.3, p.557-568, set./dez. 2004

GOMES, L. P.; COELHO, O. W.; ERBA, D. A.; VERONEZ, M. Critérios de Seleção de Áreas para Disposição Final de Resíduos Sólidos. In: **Aproveitamento do Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água e Esgotos Sanitários, Inclusive com a Utilização de Técnicas Consorciadas com Resíduos Sólidos Urbanos**. ANDREOLI, C. V. (coordenador). Curitiba: ABES, 2001.

GOMES, L. P.; LANGE, L.C.; JUCÁ, J.F.T; FERNANDES, F.; SILVA, S. C. C. P. Processos e Monitoramento da Digestão de Resíduos Sólidos Urbanos. In: **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção , geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. CASTILHOS Jr., H. (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2006.

GONÇALVES, F. et al., Incremento de lodo de ETA em barreiras impermeabilizantes de aterro sanitário. **Revista DAE**, 2016 (**Artigo Aprovado – Publicação prevista para setembro/2016**).

GUTIERREZ, N.H.M. **Influência de aspectos estruturais no colapso de solos do norte do Paraná**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2005. 325f.

GUTIERREZ, N.H.M., NÓBREGA, M.T., VILAR, O.M. Colapsabilidade de solos tropicais típicos no Norte e Noroeste do Paraná. **I Encontro Geotécnico do Terceiro Planalto Paranaense**. UEM, Maringá. 2003. 14p.

GUTIERREZ, N.H.M.; NÓBREGA, M.T.; VILAR, O.M. Influence of microstructure in the collapse of a residual clayey tropical soil. **Bull Eng. Geol Environ**, v.68, 2010. p.107-116.

HAMBI, N.; SRASRA, E. Hydraulic conductivity study of compacted clay soils used as landfill liners

for an acidic waste. **Waste Management**, v.33, p.60–66, 2013.

HAULY, S.L. **Parâmetros de comportamento do solo compactado da cidade de Londrina**. 2010. 110 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR. 2010.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual Técnico em Pedologia**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: < ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/manuais_tecnicos/manual_tecnico_pedologia.pdf > Acesso em: 12 nov. 2015.

IWAI, C.K. **Avaliação da qualidade das águas subterrâneas e do solo em áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos em municípios de pequeno porte: aterro sanitário em valas**. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública. 2012. 270f.

IWAI, C. K.; HAMADA, J.; CASTILHO, F., GILBERTO, S. Avaliação da redução da carga orgânica do chorume através da percolação em solos destinados a cobertura de aterros sanitários. In: 4º CONGRESSO REGIONAL DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL DA 4o REGIAO DA AIDIS, 2003, Sao Paulo. **Anais do 4º Congresso Regional de Engenharia Sanitária e Ambiental da 4º Região da AIDIS**, Sao Paulo, 2003.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa-MG. v.3. jul. 2003.

KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (pedogênese). In: KER et al. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG. 2012.

KAMPF, N.; GIASSON, E.; INDA JUNIOR, VASCONCELLOS, A.; NASCIMENTO, P. C. do; RODRIGUES, A. L. M. ; ANGHINONI, M. C. M.; FERRARO, L. W.; BINOTTO, R. B.; SANBERG, J. R. D. Metodologia para classificação de solos quanto a resistência a impactos ambientais decorrentes da disposição final de resíduos. **Fepam em Revista**, v. 2, p. 11-17, 2008.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M.B.; ASSUNÇÃO JÚNIOR, V.G.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Eng Sanit Ambient**, v.19, n.3, p. 235-244, jul/set 2014.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma Revisão. **Geonomos**. v.5, n. 1, 1997.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A.P. Novel microbial nitrogen removal processes. **Biotechnology Advances**, v. 22, p. 519-532, 2004.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A., CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002

KNOP, A. **Estudo do Comportamento de liners atacados por ácido sulfúrico**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 230p.

KORF, E.P. et al. Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo–RS. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 2, n. 2, p. p. 43-60, 2008.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e características do lixiviado. In: **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras** / Luciana Paulo Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro/RJ: ABES. 2009. 360p.

LEITE, A. L. **Migração de íons orgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular**. Revisão. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo. 2001.

LEITE, C. M. B.; BERNARDES, R. S.; OLIVEIRA, S. A. Método Walkley-Black y-Black na determinação da matéria orgânica na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por

- chorume. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v.8, n.1, p.111-115, 2004.
- LEITE, J. C. **Avaliação de materiais inconsolidados para uso em liners**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Paulo, Departamento de Geotecnia. São Paulo-SP. 1996.
- LEITE, J. C. ; ZUQUETTE, L. V. ; PARAGUASSÚ, A. B. . Desenvolvimento de equipamentos para a percolação de soluções em colunas de solos compactados usados em barreiras de proteção ambiental. **Geociências** (São Paulo), v. 16, p. 609-625, 1997.
- LOPES, D. D.; et al. Tratamento biológico de lixiviado com remoção de nitrogênio: sistemas de lodos ativados. In: **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras** / Luciana Paulo Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro/RJ: ABES. 2009. 360p.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. Ed. Piracicaba: Potafos, 1997. 319p.
- MANGIERI, V.R.L. **Estudo das alterações de propriedades físicas e químicas decorrente da interação solo-lixiviado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008. 169f.
- MANGIERI, V.R.L. **Propriedades físicas, químicas e limites de consistência de solos influenciados por lixiviado de resíduos sólidos**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012. 147f.
- MARINGONDA, A. J. **Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos empregando sistema de lodos ativados, composto por reator anóxico e aeróbio em série**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento – Londrina, 2007. 136 f.
- MARIGONDA, A. J., LOPES, D. D. Caracterização físico-química do chorume do Aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos de Rolândia – Pr. ICTR 2004. **Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável**. Costão do Santinho. Florianópolis. Santa Catarina, 2004
- MARTÍNEZ, S. G. S. **Estudo do comportamento mecânico dos solos lateríticos da formação de barreiras**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. 2003. 291p.
- MARTINS, C. L; CASTILHO JUNIOR, A. B.; COSTA, R. H. R. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Eng Sanit Ambient** . v.5, n.4, out/dez – 2010, p. 401-410.
- McBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. **Landfill engineering and desing**. 1ªEd. New Jersey. Prentice Hall, 1995.
- MELFI, J.F. **Lateritas e Processos de Laterização**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1994, 29p.
- MELLO, L.G.; BOSCOV, M.E.G. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. In: XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica - COBRASMEG. ABMS, Brasília, **Anais**, 4 : 195. 1998.
- MELO, A. C. A.; BARROS, M. V. F.; FERNANDES, F. Diagnóstico da gestão ambiental de resíduos sólidos urbanos no município de Rolândia (PR). **Revista Geografia** (Londrina), v. 20, n. 2, p. 5-28, maio/ago 2011.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 4ed. New York: McGraw-Hill, 1334p. 2003.

- MEUER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 2ªed. Porto Alegre: Genesis, 2004. 290p.
- MONCADA, M. P. H. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil. 2013. 219f.
- MONDELLI, G. **Investigação geoambiental em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos utilizando a tecnologia do piezocone**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade de São Paulo. 391p. 2004
- MORAES NETO, S. P. de; MORAES NETO, S. P. de. **Acidez, alcalinidade e efeitos da calagem no solo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009. Disponível em: < <http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/112/> >. Acesso em: 23 out. 2015.
- MOTA, J.C.A. et al. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na Chapada do Apodi – RN. **R. Bras. Ci. Solo**, v.31, p. 445-454, 2007.
- NAVES, L.C. **Influência da compactação do solo na produção e no potencial poluidor de lixiviados de resíduos sólidos urbanos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal – Avaliação de Impactos Ambientais) - Universidade Federal de Lavras/MG. 2013.
- OLIVEIRA, A.C.D.G. **Bactérias heterotróficas e autotróficas envolvidas na remoção de nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário em reator de leito móvel**, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. 2012. 130f.
- PADILHA, A. C. C.. **O Efeito do Fluido de Inundação no Colapso da do Solo Superficial da Região de Londrina/PR**. 2014. 181 p. Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.
- PAIVA NETO, J. E. de; et al. Observações gerais sobre os grandes tipos de solo do estado de São Paulo. **Bragantia** [online]. 1951, vol.11, n.7-9, pp. 227-253.
- PAVAN, M. A.; BLOCJ, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química do solo**. Instituto Agrônômico do Paraná, Londrina, Nov. 1991.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R.G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/desorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.8, p.1077-1084. 2001.
- PIMENTEL GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Nobel, 2000. 477 p.
- POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfill. **Tech. Project**. n.E20G01. Dez., 1985.
- POVINELLI, J.; SOBRINHO, P.A. Introdução. In: **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras** / Luciana Paulo Gomes (coordenadora). Rio de Janeiro/RJ: ABES. 2009. 360p.
- PROSAB, PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO. **Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Coor. Luciana Paulo Gomes. Copyright: ABES RJ, 1ed. 2009.
- QASIM, S.R.; CHIANG, W. **Sanitary Landfill Leachate – Generation, Control and Treatment**. Technomic Publishing Co, Inc., 323p. 1994.
- REBELO, K.M.W. **Resistência da interface entre geomembranas e solos através do ensaio de Ring Shear**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2003. 216 p.
- RITTER, E.; LEITE, A.E.B.; MACHADO, V. F. Avaliação da capacidade de mitigação da argila orgânica presente na fundação e nas valas de contenção lateral para o chorume gerado no Aterro

Metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro . XXVII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Anais...** , 2001 , João Pessoa , 9p.

RIZZO, R. P.; LOLLO, J. A. Capacidade de retenção de barreiras de proteção produzidas com solo arenoso estabilizado quimicamente. **Eng. Sanit. Ambient.** 2006, vol.11, n.3, pp. 250-259.

ROCHA, G. C.; BARROS, O. N. F.; GUIMARÃES, M. F. (1991). Distribuição espacial e características dos solos do Campus da Universidade Estadual de Londrina, PR. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, Vol.12, n.1, p.21-25.

RODRIGUEZ, T. T. et al. Estudo da Compactação de Lodo de ETA para Uso em Aterros Sanitários. In: REGEO/Geossintéticos 2011, 2011, Belo Horizonte. **REGEO / Geossintéticos 2011**. São Paulo: ABMS, 2011. v. 1. p. 1-8.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Embrapa Monitoramento por Satélite. Campinas, 26p. 2010.

SALOMONS, W., STIGLIANI, W.M. **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses**. W.Salomons, W.M. Stigliani (eds). Springer-Verlag, Berlin. 1995. 352 p.

SANTOS, H.G.; [et al.]. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ª Ed. Ver. Ampl. – Brasília, DF: EMBRAPA, 2013.

SANTOS, J.A. **Compactação**: elementos teóricos. Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura – Mestrado em Engenharia Civil. 2008.

SANTOS, J.A. **Compactação**: Elementos Teóricos. Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura. Disponível em: <http://www.civil.ist.utl.pt/~jaime/Compacta_T.pdf > Acesso em 02 fev. 2015.

SATO, J. H. et al. Methods of soil organic carbon determination in Brazilian savannah soils. **Sci. Agric.** v.71, n.4, p.302-308, 2014.

SCHMITZ, C.S. **Mecânica dos solos**. Apostila. CEFET – Pelotas. 2011. Disponível em: <<https://ecivilufes.files.wordpress.com/2011/07/mecc3a2nica-dos-solos-cefet-rs.pdf> > Acesso em: 07 jan 2015.

SILVA, R. C., SILVA, S.M.C.P., TEIXEIRA, R.S. Caracterização geotécnica do lodo da Estação de Tratamento de Água Cafezal (Londrina-Paraná). In: **Anais do XXXI Congresso Interamericano AIDIS**, Santiago, 2008, Vol.1, 1-9.

SISINNO, C.L.S.; MOREIRA, J.C. **Evaluation of environmental contamination and pollution at the area under the influence of the Morro do Céu landfill dump in Niterói, Rio de Janeiro, Brazil**. Cadernos de Saúde Pública, v. 12, n. 4, p. 515-523, 1996.

SMETHURST, P. J. Soil solution and othersoil analyses as indicators of nutrients supply: a review. **Forest Ecology and Management**, v.138, n.1, pg. 397-411, 2000.

SOARES, V. **Utilização da mistura de solo saprolítico com bentonita na construção de revestimentos de fundo de aterros sanitários**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica. São Paulo, 2012. 118 p.

SOMERA, L. F.; TEIXEIRA, R. S. Estudo das características químicas e mineralógicas de cinco solos diferentes. 2015. **24 - EAIC (Encontro Anual de Iniciação Científica)**, Londrina, 2015.

SOTO, I. S.; et al. Diffusion of landfill leachate through compacted natural clays containing small amounts of carbonates and sulfates. **Applied Geochemistry**, v 27, 2012, 1202–1213.

SOUSA PINTO, C. **Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 Aulas**. 3 ed. São Paulo: Oficina de Textos.2006. 359 p.

- SOUZA, R.F.C. **Migração de poluentes inorgânicos em Liners Compostos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.124 p
- SPERLING, M. von. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Belo Horizonte: UFMG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, DESA, 1996. v.2, 211p.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.
- TAHIRA, F.S; TEIXEIRA, R. S. Estudo da mistura de solo-lodo para pavimentação. **Relatório PIBITI** – Universidade Estadual de Londrina (UEL). 2013.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of Solid Waste Management**. EUA, McGraw-Hill. 2002.
- TEDESCO, M.J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2.Ed. Porto Alegre: Dpto. de solos da UFRGS. 1995, 174p.
- TEIXEIRA, R. S.; CAMBIER, P.; DIAS, R. D.; PINESE, J. P. P.; JAULIN-SOUBELET, A. Mobility of potentially harmful metals in latosols impacted by the municipal solid waste deposit of Londrina, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.25, p.1–15, 2010.
- TEIXEIRA, R.S. et al. Mobility of potentially harmful metals in latosols impacted by the municipal solid waste deposit of Londrina, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 25, 2010. p.1–15.
- TEIXEIRA, R.S. Caracterização e avaliação da contaminação do solo laterítico da área do depósito de resíduos sólidos urbanos de Londrina por metais pesados. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC. 2008.253f.
- TEIXEIRA, R.S.; PINESE, J.P.P. Potencial de utilização do estrato superior do solo laterítico da cidade de Londrina, Estado do Paraná, como material de apoio de aterros sanitários. **Acta Sci. Technol.** Maringá, v. 28, n. 1, p. 85-92, Jan./Jun, 2006.
- TEIXEIRA, R.S.; RODRIGUEZ, T.T.; FERNANDES, F. Uso do Lodo de ETA em Aterro Sanitário. Lodo de Estações de Tratamento de Água - Gestão e Perspectivas Tecnológicas. 1ed. Curitiba: **SANEPAR**, 2013, v. 1, p. 410-440.
- TRINDADE, T.P. et al. **Compactação dos solos: Fundamentos teóricos e práticos**. Viçosa: Ed. UFV, 2008. 95 p.
- VARGAS, M. **Introdução a mecânica do solo**. São Paulo, SP: MC Graw-Hill do Brasil, 1977. 1 ed. v.1. 509p.
- VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial de argila, silte e atributos químicos em uma parcela experimental de um latossolo roxo de Campinas (SP). **Bragantia**, Campinas, v. 56, n. 1, p. 181-190, 1997.
- WANG, J. J. e HARRELL, D. L. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. **Soil Science Society America Journal**, v. 69, n. 04, p. 1036-1046, 2005.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of Contaminant Transport in Soils**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1992, 327p.
- ZICA, E.S. **Estudo comparativo entre as energias de compactação do subleito para subsidiar projetos de pavimentação**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas NUGEO. 2010. 168f.