

DÉBORA ASTONI MOREIRA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DO PERCOLADO DE
ATERRO SANITÁRIO USANDO RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
E DE CONSTRUÇÃO CIVIL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2008**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M838r
2008

Moreira, Débora Astoni, 1979-

Remoção de metais pesados do percolado de aterro
sanitário usando resíduos sólidos urbanos e de construção
civil / Débora Astoni Moreira. – Viçosa, MG, 2008.
xvii, 76f.: il. ; 29cm.

Orientador: Mauro Aparecido Martinez.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 68-76.

1. Resíduos sólidos. 2. Resíduos urbanos. 3. Metais
pesados - Adsorção. 4. Metais pesados - Fator de
retardamento. 5. Langmuir - Modelos matemáticos.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.44

DÉBORA ASTONI MOREIRA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DO PERCOLADO DE
ATERRO SANITÁRIO USANDO RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS
E DE CONSTRUÇÃO CIVIL**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

Aprovada em: 24 de setembro de 2008.

**Prof. Antonio Teixeira de Matos
(Co-Orientador)**

Prof. Alisson Carraro Borges

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof^a. Ana Augusta Passos Rezende

**Prof. Mauro Aparecido Martinez
(Orientador)**

"De tudo, ficaram três coisas:

a certeza de que estamos sempre começando...

a certeza de é preciso continuar...

a certeza de que seremos interrompidos antes de terminar...

Portanto devemos

fazer da interrupção um caminho novo...

da queda um passo de dança...

do medo, uma escada...

do sonho, uma ponte...

da procura um encontro...

do encontro uma conquista"

Fernando Pessoa

À Deus,

Aos meus pais Darcy e Elvira pelo amor, dedicação e carinho.

Aos meus irmãos Zaqueu e Raquel, pelo apoio e pela amizade.

A José Antonio pelo companheirismo, força, paciência e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, de quem recebi o dom da vida, sem o qual nada disto seria possível.

A Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade a mim oferecida.

Ao Prof. Mauro Martinez, pela oportunidade, amizade, orientação e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Antonio Matos, pela amizade, incentivo, dedicação e confiança a mim depositada.

Ao Prof. César Reis, pela constante disponibilidade em ajudar e pela amizade.

Aos professores Alisson Borges, Efraim Lazáro Reis e Ana Augusta Rezende pela atenção e sugestões.

Ao Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos amigos Denise, Fátima, Ronaldo, José de Alencar, Helder, Keles, Flávia, Márcia, Nara, Rafael, Fernando, Renata e Roberta pelo agradável convívio ao longo do trabalho.

Ao Simão, pelos ensinamentos e ajuda no laboratório.

Aos estagiários Gheila, Rafael e Suymara, pela amizade e convívio harmonioso.

As amigas Claudety, Cinara, Sandra e Vivian, pela força.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola: Galinari, Juvercino, Marcos, Edna e Renato, pela atenção, simpatia e profissionalismo.

Ao amigo Ricardo Natalino, pela realização das análises químicas de absorção atômica.

A tia Landinha e tio Geraldo, pelo carinho e pelo apoio.

A Duza e Papai Dois, pelo carinho e pelas orações.

A Fernanda e a Odilaine, pela ajuda nas titulações potenciométricas.

Á todas as pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

DÉBORA ASTONI MOREIRA, filha de Darcy Botelho Moreira e Elvira Paula Astoni Moreira, nasceu em 22 de janeiro de 1979, na cidade de Ponte Nova, Minas Gerais.

Em 1996, conclui o curso de magistério na Escola Nossa Senhora Auxiliadora, em Ponte Nova.

Em março de 1998, ingressou no curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV), concluindo-o em setembro de 2002.

Em setembro de 2002, ingressou no programa de Pós-graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, concluindo-o em 16 de dezembro de 2004.

Em fevereiro de 2005, ingressou no Programa de Doutorado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Ambientais, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa da tese em 24 setembro de 2008.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE QUADROS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 . Resíduos Sólidos Urbanos	3
2.2 . Percolado	6
2.3 . Tratamento do Percolado	9
2.4 . Metais Pesados	12
2.4.1. Cobre	14
2.4.2. Zinco	15
2.4.3. Chumbo	16
2.4.4. Cádmio	18
2.5 . Mecanismo de Transporte	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 . Coleta e caracterização dos resíduos	24
3.1.1. Coleta e caracterização do resíduo sólido urbano	24
3.1.2. Coleta e caracterização do resíduo da construção civil	25
3.1.3. Análises física, química e mineralógica dos resíduos	25
3.1.3.1. pH	25
3.1.3.2. Carbono Orgânico	25
3.1.3.3. Espectros no Infravermelho	26
3.1.3.4. Titulação potenciométrica	26

3.1.3.5. Concentração de metais	26
3.1.3.6. Extração, fracionamento e quantificação das substâncias húmicas	26
3.1.3.7. Determinação do poder de neutralização	27
3.1.3.8. Determinação da massa específica dos resíduos e das partículas	28
3.2 Obtenção e caracterização do percolado	28
3.3 Obtenção das isotermas de adsorção de metais pesados	30
3.4 Remoção de metais pesados em colunas de lixiviação.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1 Caracterização física e química das amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC.	34
4.2. Isotermas de Adsorção.....	39
4.2.1. Resíduo Sólido Urbano.....	39
4.2.2. Resíduo da Construção Civil	43
4.3 Parâmetros de transporte dos metais Pb, Cu, Cd e Zn nos resíduos.....	51
4.3.1. Resíduo Sólido Urbano.....	51
4.3.2 Resíduo da Construção Civil	58
5. CONCLUSÕES.....	66
6. REFERÊNCIAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema montado para estudo da remoção de metais em colunas de lixiviação.	32
Figura 2 - Espectro de absorção no infravermelho do RSU_Antigo.	36
Figura 3 - Espectro de absorção no infravermelho do RSU_Maduro.	37
Figura 4 - Curvas de titulação experimental e ajustada, de amostra de RSU_Antigo com NaOH.	37
Figura 5 - Curvas de titulação experimental e ajustada, de amostra de RSU_Maduro com NaOH.	38
Figura 6 - Adsorção de íons Pb^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.	40
Figura 7 - Adsorção de íons Cu^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.	40
Figura 8 - Adsorção de íons Cd^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.	41
Figura 9 - Adsorção de íons Zn^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.	41
Figura 10 - Adsorção de íons Pb^{2+} no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.	45
Figura 11 - Adsorção de íons Cu^{2+} no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.	46
Figura 12 - Adsorção de íons Cd^{2+} no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.	47
Figura 13 - Adsorção de íons Zn^{2+} no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.	48
Figura 14 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Antigo, obtidas utilizando-se as concentrações médias encontradas em percolados de aterros sanitários.	52

Figura 15 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Maduro, obtidas utilizando-se as concentrações médias encontradas em percolados de aterros sanitários.	52
Figura 16 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Antigo, obtidas utilizando-se concentrações 5 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários. ...	53
Figura 17 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Maduro, obtidas utilizando-se concentrações 5 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários. ...	53
Figura 18 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Antigo, obtidas utilizando-se concentrações 25 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários. ...	54
Figura 19 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Maduro, obtidas utilizando-se concentrações 25 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários. ...	54
Figura 20 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações médias de percolados encontrados em aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 0,5 a 1 mm.	58
Figura 21 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 5 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 0,5 a 1 mm.	58
Figura 22 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 25 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 0,5 a 1 mm.	59
Figura 23 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações médias de percolados encontrados em aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 2 a 4 mm.	59
Figura 24 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 5 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 2 a 4 mm.	60
Figura 25 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 25 vezes os valores médios encontrados em	

	percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 2 a 4 mm.....	60
Figura 26 –	Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações médias de percolados encontrados em aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 4 a 7,5 mm.	61
Figura 27 –	Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 5 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 4 a 7,5 mm.....	61
Figura 28 –	Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 25 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 4 a 7,5 mm.....	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade	4
Quadro 2 - Exemplos de alguns íons presentes no chorume e suas possíveis fontes	7
Quadro 3 - Composição do percolado de três aterros sanitários dos Estados Unidos, com diferentes idades.....	8
Quadro 4 - Processos e tipos de tratamento do chorume	10
Quadro 5 - Composição química e bioquímica do percolado de RSU.....	34
Quadro 6 - Características físicas e químicas das amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC	35
Quadro 7 – Concentração dos metais nos resíduos em amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC	36
Quadro 8 - Valores de pK_a obtidos do ajuste por regressão não-linear da curva de titulação potenciométrica para amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro, e valores encontrados na literatura	39
Quadro 9 - Parâmetros da equação de Langmuir para adsorção de Cu, Pb, Cd e Zn no RSU_Antigo e RSU_Maduro e, respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	42
Quadro 10 - Parâmetros da equação de Langmuir para adsorção de Cu, Pb, Cd e Zn no RCC, nas três frações granulométricas avaliadas, e respectivos coeficientes de determinação (R^2).....	49
Quadro 11 - Valores médios do número de Peclet, fator de retardamento (R) e coeficiente dispersão–difusão ($D \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$) do cádmio, chumbo, cobre e zinco para o RSU_Antigo e RSU_Maduro.....	55

Quadro 12 - Valores médios do número de Peclet, fator de retardamento (R) e coeficiente de dispersão -difusão (D , $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$) do cádmio, chumbo, cobre e zinco para o RCC nas três frações granulométricas.....	63
---	----

RESUMO

MOREIRA, Débora Astoni, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2008. **Remoção de metais pesados do percolado de aterro sanitário usando resíduos sólidos urbanos e de construção civil.** Orientador: Mauro Aparecido Martinez. Co-Orientadores: Antonio Teixeira de Matos e César Reis.

A alta toxicidade e o caráter cumulativo dos metais pesados têm sido motivos de grande preocupação mundial, proporcionando o aumento significativo de trabalhos que objetivem desenvolver tecnologias para remoção destas substâncias potencialmente nocivas ao meio ambiente. Com o objetivo de estudar a capacidade de remoção de metais pesados em percolado de resíduo sólido urbano recém coletado (RSU_Fresco) pelo resíduo sólido urbano e resíduo da construção civil (RCC), realizaram-se ensaios de adsorção de metais e de mobilidade em colunas de lixiviação. Foram utilizados resíduos sólidos urbanos com 15 anos (RSU_Antigo) e 8 anos (RSU_Maduro) de aterramento, RCC em três frações granulométricas (0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm), e percolado com concentração média de 0,146 mg L⁻¹ de Cu, 0,046 mg L⁻¹ de Cd, 17,2 mg L⁻¹ de Zn e 0,135 mg L⁻¹ de Pb e, 5 e 25 vezes esses valores. Os resultados possibilitaram concluir que: (a) os melhores ajustes das isotermas de adsorção foram obtidos utilizando-se o modelo de Langmuir; (b) a capacidade máxima de adsorção para o RSU_Antigo e RCC, nas frações granulométricas de 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm, apresentou a seqüência Zn>Pb>Cu>Cd; Já para o RSU_Maduro e RCC, na fração granulométrica de 0,5 a 1 mm, a seqüência foi Zn>Cu>Pb>Cd; (c) para os resíduos estudados (RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC), obtiveram-se fatores

de retardamento na seguinte seqüência Pb>Cu>Zn>Cd; (d) o aumento da granulometria do RCC resultou em menores valores do fator de retardamento; (e) o RSU_Antigo apresentou maior capacidade de retenção dos metais do percolado de aterro sanitário, seguido pelo RSU_Maduro e RCC nas granulometrias 0,5 a 1 mm; 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm; (f) a maior capacidade do RSU_Antigo em reter os metais pesados que o RSU_Maduro indica ser recomendável a recirculação do percolado coletado em células de RSU_Fresco em células já estabilizadas do aterro sanitário.

ABSTRACT

MOREIRA, Débora Astoni, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, september 2008. **Removal of heavy metals in the percolate of the landfill using urban solid and of building demolition wastes.** Adviser: Mauro Aparecido Martinez. Co-adviser: Antonio Teixeira de Matos and César Reis.

The high toxicity and the cumulative nature of the heavy metals have been the reason of great concern worldwide, providing a significant increase of works that objectify to develop technologies to remove of these potentially harmful substances to the environment. With the objective of studying the heavy metals removal capacity in percolate produced by newly collected solid residue waste were used stabilized urban solid and building demolition (BD) waste, analyses of metals adsorption and of mobility in leaching columns were realized. 15-year (SRU_Old) and 8 year stabilized (SRU_Mature) urban solid waste, BD in three granulation fractions (0.5 to 1; 2 to 4 and 4 to 7.5 mm), and percolate with average concentration of 0.146 mg L^{-1} Cu, 0.046 mg L^{-1} Cd, 17.2 mg L^{-1} Zn and 0.135 mg L^{-1} of Pb were used and the values increase 5 and 25 fold. The results showed: (a) the best adjustment of the isothermal of adsorption were obtained using Langmuir's Model; (b) the maximum adsorption capacity for SRU_Old and BD, in the 2 – 4 mm granulation fractions and 4 – 7.5 mm granulation factors, presented the following sequence: Zn>Pb>Cu>Cd; but for SRU-Mature and BD, in the 0.5 – 1 mm granulation, the sequence was Zn>Cu>Pb>Cd; (c) in the studied residues (SRU-Old, SRU-Mature and BD), it was obtained retardation factors, that present the following sequence: Pb>Cu>Zn>Cd; (d) SRU_Old presented metal retention larger capacity of the

landfill percolate, followed by the SRU_Mature and BD 0.5 – 1 mm, 2 – 4 mm, and 4 – 7.5 mm; (f) the higher SRU_Old capacity in retain the heavy metal than SRU_Mature indicates to be recommendable the recirculation of the percolated by newly collected solid residue in older cells in the landfill.

1. INTRODUÇÃO

A alta toxicidade e o caráter cumulativo dos metais pesados têm sido motivos de grande preocupação mundial, proporcionando o aumento significativo de trabalhos que objetivem desenvolver tecnologias para remoção destas substâncias potencialmente nocivas ao meio ambiente.

Dentre as alternativas tecnológicas para disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU), o aterro sanitário ainda é a técnica mais utilizada (Leahy e Shreve, 2000), pois, apresenta menor custo para comunidades com poucos recursos financeiros e humanos (D'Almeida e Vilhena, 2000). Entretanto, a liberação de percolato apresenta-se como um dos principais problemas ambientais dos aterros, em virtude das altas concentrações de matéria orgânica e de metais pesados, podendo resultar na contaminação do solo e da água.

O tratamento do percolato representa grande desafio devido à variação de suas características, causadas pelos diferentes resíduos dispostos e idade do aterro (Serafim et al., 2003). As dificuldades no tratamento desse resíduo estão relacionadas à alta concentração de matéria orgânica, de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (Özturk et al., 2003; Silva, 2002), e de componentes tóxicos, como os íons metálicos (Kargi et al., 2003).

A recirculação em células de RSU tem sido apontada como uma técnica de grande viabilidade no tratamento de percolato, ocorrendo, nesse caso, rápido declínio no potencial poluidor do líquido, além de acelerar a estabilização do resíduo sólido urbano aterrado (Carvalho et al., 2006; Guidolini

et al. 2005 e He et al., 2003). É uma técnica que se adapta às condições ambientais do Brasil, como temperatura, ventos e irradiação solar que favorecem a evaporação da água contida no percolado (Moraes, 2004 e Silva, 2002).

A maior ou menor remoção dos metais é determinada pelos atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos, como o teor e tipo de argila, a capacidade de troca catiônica, o teor de matéria orgânica, pH, entre outros. Estes atributos influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação que, em conjunto, governam as formas de ocorrência dos elementos no solo. Entretanto, face às mudanças nos equilíbrios e formas químicas dos metais e no solo e à possibilidade de superação da capacidade de retenção dos poluentes pelo mesmo, os metais poderão ficar disponíveis para lixiviação, especialmente, em condições ácidas, podendo vir a atingir as águas subterrâneas (Matos et al., 1999).

A interação entre os diferentes componentes da fração sólida dos aterros e os metais pesados tem sido estudada (Gutierrez, 2006; Carvalho, 2005), porém, a capacidade de retenção destas substâncias pelo RSU estabilizado e pelos resíduos da construção civil (RCC), em percolados gerados pelos aterros sanitários, é pouco conhecida. Assim, objetivou-se, no presente trabalho:

- Caracterizar física e quimicamente amostras de RSU_Maduro, RSU_Antigo e RCC;
- Avaliar a capacidade do material orgânico estabilizado, RSU_Maduro e RSU_Antigo, em remover metais pesados no percolado produzido por RSU_Fresco;
- Avaliar a capacidade de resíduo da construção civil (RCC), de diferentes granulometrias, em remover metais pesados no percolado produzido por RSU_Fresco;
- Avaliar a influência dos resíduos RSU e RCC nos parâmetros de transporte dos metais pesados contidos no percolado produzido por RSU_Fresco.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Resíduos Sólidos Urbanos

A NBR 10004, da ABNT (2004), define Resíduos Sólidos (RS) como todos aqueles resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos que resultam da atividade da comunidade, de origem doméstica, industrial, comercial, agrícola, de serviços de varrição, de saúde e de transporte. Incluem-se lodos de ETAs (Estações de Tratamento de Água) e ETEs (Estação de Tratamentos de Esgotos), resíduos gerados em equipamentos e instalações de controle da poluição e líquidos que não possam ser lançados na rede pública de esgotos, em função de suas particularidades.

Os resíduos são classificados quanto à periculosidade, segundo a ABNT (2004), em três categorias: perigosos, não inertes e inertes (Quadro 1).

Quadro 1 - Classificação dos resíduos sólidos quanto à periculosidade

Categoria	Características
Classe I (Perigosos)	Apresenta risco à saúde pública ou ao meio ambiente, caracterizando-se por possuir uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II A (Não-inertes)	Podem ter propriedades como: combustibilidade, solubilidade ou biodegradabilidade, porém, não se enquadram como resíduo I ou II B. Estão incluídos nessa categoria os papéis, papelão, restos vegetais e outros.
Classe II B (Inertes)	Não têm constituinte algum solubilizado em concentração superior ao padrão de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor. São as rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos facilmente.

Outra forma de classificação está relacionada com o grau de degradabilidade dos resíduos sólidos: a) facilmente degradáveis: matéria orgânica presente nos resíduos sólidos de origem urbana; b) moderadamente degradáveis: papéis, papelão e material celulósico; c) dificilmente degradáveis: são os pedaços de pano, retalhos, aparas de couro, borracha e madeira; d) não-degradáveis: vidros, metais, plásticos, pedras, solo, entre outros (Bidone e Povinelli, 1999).

O avanço tecnológico em diversas áreas das indústrias proporcionou um aumento vertiginoso na produção de resíduos das mais diversas naturezas que agredem ao meio ambiente. A inadequada forma de disposição final destes resíduos pode proporcionar sérios danos à qualidade de vida do homem e a do meio ambiente.

No Brasil, a responsabilidade de coletar, tratar e assegurar a correta destinação final dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é de competência municipal. De acordo com Jucá (2002), estas tarefas nem sempre são executadas de forma eficiente, em função de vários fatores tais como: a inexistência de uma política brasileira de limpeza pública, limitações de ordem financeira decorrente de orçamentos inadequados, fluxos de caixa desequilibrados, tarifas desatualizadas, deficiência na capacitação técnica e profissional além da descontinuidade política e administrativa dos governos.

Historicamente, existem três formas básicas adotadas pela sociedade urbana para a disposição final de resíduos sólidos: lixão ou vazadouro a céu aberto, aterro controlado e aterro sanitário.

Os lixões ainda são uma prática muito comum de disposição final dos resíduos sólidos urbanos no Brasil (IBGE, 2002). Este processo caracteriza-se pela simples descarga de resíduos sobre o solo, a céu aberto, sem qualquer técnica de proteção ao meio ambiente, acarretando problemas de saúde pública, como consequência da proliferação de vetores, como mosca doméstica, mosquitos, baratas e roedores. Esta forma de disposição está relacionada à liberação de maus odores e a poluição das águas superficiais e subterrâneas, pela infiltração/percolação do chorume (Nagali, 2005).

Nos aterros controlados, os resíduos são cobertos periodicamente com terra. No entanto, o solo não é impermeabilizado e nem sempre existe sistema de drenagem dos líquidos percolados, tampouco captação de gases formados durante a decomposição dos resíduos sólidos. Devido a essas características, a disposição do lixo em aterros controlados também foi considerada inadequada, principalmente pelo potencial poluidor representado pelo chorume que não é controlado neste tipo de destinação final (IBGE, 2002).

A norma brasileira NBR 8419 da ABNT (1992) define aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos como a técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, sem causar danos à saúde pública, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se necessário.

Segundo D'Almeida e Vilhena (2000), o aterro sanitário é um método atraente e de menor custo para a comunidade com poucos recursos financeiros e humanos, e que pode satisfazer as condições de preservação do meio ambiente. No mundo inteiro, com algumas poucas exceções, os aterros sanitários representam a principal destinação final dos RSU, apesar do imenso esforço em reduzir sua produção, reutilizar e reciclá-los (Leahy e Shreve, 2000).

A geração de resíduos depende de fatores culturais, nível e hábito de consumo, rendas e padrão de vida das populações, fatores climáticos e das características de sexo e idade dos grupos populacionais (Bidone e Povinelli, 1999).

Estima-se que cada brasileiro produza 1,3 kg de lixo por dia, o que representa a geração diária, no Brasil, de aproximadamente 230 mil toneladas.

A disposição final deste lixo varia conforme a região onde é coletado, mas, em média, cerca de 71% é destinado a aterros (sanitários ou controlados) e 26% a lixões a céu aberto. Outras formas de disposição, como compostagem e incineração, são menos significativas (IBGE, 2002; Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).

O processo de coleta não seletiva do RSU leva à mistura de materiais contendo substâncias tóxicas, como lâmpadas, pilhas, latas, etc., com a fração orgânica do lixo domiciliar. Estes materiais podem liberar metais pesados, como Cd, Cu, Pb, Mn, Zn, Ni, Hg ampliando as formas de poluição e contaminação que estes resíduos podem causar ao meio ambiente e, conseqüentemente, as populações, se não forem manipulados e tratados convenientemente (Pereira Neto, 1989).

2.2. Percolado

Um dos principais problemas ambientais dos aterros é a liberação de percolado no local, resultando na contaminação do solo e da água. O percolado representa um dos vários fatores de risco para o meio ambiente, uma vez que apresenta altas concentrações de matéria orgânica, bem como quantidades consideráveis de metais pesados. É um problema de poluição potencial para as águas superficiais e, principalmente, para as subterrâneas (Schalch e Moraes, 1988).

A NBR 8419 da ABNT (1992) define chorume como líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO; constituído de uma mistura de substâncias inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos.

De maneira geral, o chorume pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos), macrocomponentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,

Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ e HCO₃⁻) e metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) (Morais et al., 2006).

No chorume é possível detectar a presença de diversos metais considerados perigosos aos ecossistemas. A principal fonte de introdução é a decomposição de embalagens metálicas, pilhas, baterias e outros materiais descartados. A mobilização dos metais em decomposição no lixo para o chorume se processa por meio da formação de íons hidratados e pela complexação com substratos inorgânicos e orgânicos de baixo peso molecular (aminoácidos e açúcares, por exemplo), com polímeros (ácidos fúlvicos e húmicos), e com os colóides de alto peso molecular (Kang et al., 2002).

No Quadro 2 estão apresentados exemplos de alguns íons presentes no chorume e suas possíveis fontes.

Quadro 2 - Exemplos de alguns íons presentes no chorume e suas possíveis fontes

Íons	Possíveis fontes
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Material orgânico, entulhos de construção e casca de ovos
PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	Material orgânico
Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺	Material eletrônico, latas e tampas de garrafas
Hg ²⁺ , Mn ²⁺	Pilhas comuns e alcalinas e lâmpadas fluorescentes
Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio e automóveis)
Al ³⁺	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos e embalagens laminadas em geral
Cl ⁻ , Br ⁻ , Ag ⁺	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X
As ³⁺ , Sb ³⁺ , Cr ³⁺	Embalagens de tintas, vernizes e solventes orgânicos

Fonte: IPT/CEMPRE (2000)

A concentração de metais em chorume depende do tipo de lixo depositado no aterro, sendo relativamente baixas para o lixo doméstico, podendo aumentar para os despejos industriais. Variam de acordo com o estágio de decomposição do lixo, sendo maiores durante a fase de fermentação ácida, quando estes elementos estão mais solúveis, e menores nas últimas fases de estabilização, quando o meio é mais alcalino (Hypolito e Ezaki, 2006; Silva, 2002; Christensen et al., 1998).

Segundo Orth (1981), o percolado de aterros sanitários é resultante da mistura do chorume com águas provenientes da precipitação, que infiltra na cobertura final do aterro, de nascentes próximas e de águas subterrâneas.

A composição do percolado em aterro depende basicamente da composição dos resíduos sólidos e das condições internas do aterro, tais como temperatura, teor de água, altura do aterro, fase da decomposição e a qualidade da água que entra no aterro (Leahy e Shreve, 2000). No Quadro 3 estão apresentadas as composições típicas do percolado de três aterros dos Estados Unidos, com idade de 1, 5 e 16 anos, observadas por Qasim e Chiang (1994).

Quadro 3 - Composição do percolado de três aterros sanitários dos Estados Unidos, com diferentes idades

Variáveis	Idade (anos)		
	1	5	16
DBO (mg L ⁻¹)	7.500 - 28.000	4.000	80
DQO (mg L ⁻¹)	10.000 - 40.000	8.000	400
pH	5,2-6,4	6,3	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	10.000-14.000	6.794	1.200
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	100-700	-	-
Condutividade elétrica (μS cm ⁻¹)	600-9.000		
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	800-4.000	5.810	2.250
Dureza (CaCO ₃) (mg L ⁻¹)	3.500-5.000	2.200	540
Fósforo total (mg L ⁻¹)	25-35	12	8
Ortofosfato (mg L ⁻¹)	23-33	-	-
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	56-482	-	-
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,2-0,8	0,5	1,6
Cálcio (mg L ⁻¹)	900-1.700	308	109
Cloro (mg L ⁻¹)	600-800	1.330	70
Sódio (mg L ⁻¹)	450-500	810	34
Potássio (mg L ⁻¹)	295-310	610	39
Sulfato (mg L ⁻¹)	400-650	2	2
Manganês (mg L ⁻¹)	75-125	0,06	0,06
Magnésio (mg L ⁻¹)	160-250	450	90
Ferro (mg L ⁻¹)	210-325	6,3	0,6
Zinco (mg L ⁻¹)	10-30	0,4	0,1
Cobre (mg L ⁻¹)	-	< 0,5	< 0,5
Cádmio (mg L ⁻¹)	-	< 0,05	< 0,05
Chumbo (mg L ⁻¹)	-	0,5	1,0

Fonte: Qasim e Chiang (1994)

A solubilidade de metais em percolado de RSU depende do pH, do potencial redox e da solubilidade das espécies dos metais presentes no mesmo, concentração de agentes complexantes (ácidos húmicos) e força iônica da solução (Carvalho, 2005 e Gutierrez, 2006). Ainda, segundo esses autores, a solubilidade dos metais no chorume aumenta em função do decréscimo do pH.

O impacto produzido pelo percolado de aterros sanitários no meio ambiente é bastante acentuado. Estudos recentes demonstram que efeitos adversos podem ser observados no solo, mesmo em distâncias superiores a 100 m do aterro, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga (Morais et al., 2006). Por este motivo, a implementação de sistemas de coleta e tratamento é essencial.

2.3. Tratamento do Percolado

A não captação, tratamento e disposição adequados para o percolado produzido em aterros sanitários é, sem dúvida, um dos problemas ambientais e de saúde pública, associados ao RSU, mais relevantes (Meira, 2003 e Moraes, 2004).

O tratamento do percolado representa grande desafio, devido à variação das suas características, causadas pelos diferentes resíduos dispostos e pela idade do aterro (Serafim et al., 2003). Esses fatores tornam difícil a determinação e adoção de uma única técnica eficaz, já que a técnica adotada para determinado aterro nem sempre é aplicável a outro. As principais variáveis utilizadas para monitorar efluentes provenientes de aterros sanitários são: pH, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e concentração de metais pesados (Silva, 2002).

No Quadro 4 estão apresentados alguns processos e tipos de tratamento utilizados no Brasil.

Quadro 4 - Processos e tipos de tratamento do chorume

Processo	Tipo de tratamento
Canalização do percolado	Recirculação do percolado.
Processos biológicos	Tratamento conjunto com outras águas residuárias; Tratamento aeróbio; Tratamento anaeróbio.
Processos físicos	Precipitação química; Oxidação química; Adsorção com carvão ativado; Filtração; Osmose inversa.
Tratamento natural	Disposição no solo; Jardinagem, com aplicação no solo.
Tratamentos Mistos	Diferentes combinações de várias formas de tratamento.

Fonte: Adaptado de Jucá (2002)

As dificuldades do tratamento do percolado estão relacionadas com as altas concentrações de matéria orgânica (que podem ser expressa em DQO) e nitrogênio, principalmente na forma amoniacal (Ozturk et al., 2003; Silva, 2002), além de componentes tóxicos como os íons metálicos (Kargi et al., 2003) presentes nessa água residuária. Também deve ser ressaltado que, cada aterro sanitário gera percolado com características particulares e, ainda num mesmo aterro, essas características são muito variáveis com a idade de aterramento do RSU.

As técnicas comumente empregadas para tratamento de rejeitos industriais têm sido empregadas para tratamento de percolados. No entanto, segundo Iwai (2005), processos biológicos apresentam baixa eficiência na remoção de carga orgânica. Processos físico-químicos produzem grandes quantidades de lodo, necessitando ainda de maiores recursos para seu manejo (D'Almeida e Vilhena 2000, Serafim et al., 2003). Assim, tornam-se necessárias formas alternativas que auxiliem ou substituam os processos convencionais com custos reduzidos.

A recirculação em células de RSU tem sido apontada como técnica de grande viabilidade no tratamento de percolado, ocorrendo, nesse caso, um rápido declínio no potencial poluidor do líquido, além de acelerar a estabilização do resíduo sólido urbano aterrado (Carvalho et al., 2006; Guidolini et al., 2005 e He et al., 2006). É uma técnica que se adapta às condições ambientais do Brasil, como temperatura, ventos e irradiação solar que favorecem a evaporação da água aplicada no aterro.

Este tipo de tratamento está associado ao retorno do percolado para o interior do aterro, feito, em geral, por meio de processo de aplicação por aspersão (Silva, 2002). No processo, ocorre distribuição da água, matéria orgânica e microrganismos ao longo das células de aterro, o que acelera a decomposição dos resíduos ali depositados (San e Onay, 2001; Swati e Joseph, 2008). O volume de percolado também é reduzido, principalmente devido às perdas por evaporação durante o processo de recirculação (Morais et al., 2006).

A redução dos componentes orgânicos e inorgânicos (como metais pesados) presentes no percolado durante o processo de recirculação se dá em razão da ocorrência de processos de adsorção, precipitação e quelação/complexação, que ocorrem quando há contato do líquido com o material aterrado (Carvalho, 2005; Chan et al., 2002). Todavia, segundo Jucá (2002), a recirculação de percolado só deve ser aplicada quando se monitora o conteúdo de água ou o grau de saturação do lixo, pois, além de elevar seu peso específico, pode provocar inibição do processo de biodegradação.

As substâncias húmicas, conhecidas como polímeros naturais, resultantes da estabilização do RSU, são ricas em grupos funcionais que podem gerar cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, e podem interagir com metais e compostos orgânicos (Stevenson, 1994; Petroni et al., 2000; Rosa et al., 2000).

A presença de camada de resíduo da construção civil (RCC) na base das pilhas de RSU, em aterros sanitários, pode funcionar como barreira química para metais pesados presentes no percolado (Souza et al. 2002; Carvalho et al., 2006). Por esta razão, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de conhecer a capacidade do RSU estabilizado e RCC em remover metais pesados do percolado de aterro sanitário (Carvalho, 2005 e Gutierrez, 2006).

Os resíduos da construção civil (RCC) são constituídos, segundo Angulo et al. (2003), em cerca de 90% (massa/massa) por frações de natureza mineral (concreto, argamassa, rocha, solo e cerâmicas). Lima (1999), ao analisar a constituição química do RCC, concluiu que os compostos de maior abundância são SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , TiO_2 , P_2O_5 e CaCO_3 . Sabe-se que o produto que contém como “princípio ativo” óxido, hidróxido, carbonato ou silicato de cálcio e/ou magnésio pode ser utilizado na correção de

acidez (Amaral e Anghinoni, 2001), sendo, portanto, útil na neutralização da acidez de solo ou de líquidos.

Em amostras de solo coletadas abaixo das células-base do Aterro Sanitário de Belo Horizonte, onde o RSU foi depositado sobre uma camada de RCC, Sousa (1998) encontrou menores concentrações de metais pesados do que nas amostras de solo coletadas em áreas que não receberam este resíduo. Este fato foi atribuído ao pH (9,0) do RCC o que o torna capaz de reter grande quantidade de metais. O autor recomendou o uso do RCC como base de pilhas de RSU, podendo, inclusive, substituir a calagem, prática recomendável na criação de barreira química para contaminantes em aterro sanitário.

2.4. Metais Pesados

A expressão metal pesado se aplica a elementos que têm massa específica maior que 5 g cm^{-3} e, também, é usada para designar os metais classificados como poluentes do meio ambiente (Malavolta, 1994; Gonçalves Junior et al., 2000).

O desenvolvimento tecnológico referente ao uso de metais foi de grande importância no contexto socioeconômico da humanidade. Por outro lado, contribuiu decisivamente para a poluição ambiental, afetando todas as formas de vida, pois eles são integrantes do meio ambiente e dos seres vivos.

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer tratamento especial, pois, não são degradados biológica ou quimicamente, de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem se tornar ainda mais perigosos quando interagem com alguns componentes existentes no solo (Aguiar et al., 2002).

Os metais pesados são extremamente tóxicos e no ambiente possibilitam a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. Os metais pesados podem afetar o funcionamento dos rins, fígado, sistema reprodutivo, cérebro e sistema nervoso central (Aguiar et al., 2002; Gupta et al., 2003).

A preocupação com o nível de metais pesados no ambiente advém da capacidade de sua retenção pelo solo, da sua movimentação no perfil deste, da possibilidade de atingirem o lençol freático e, sobretudo, da sua absorção pelas plantas, podendo atingir, assim, a cadeia alimentar. Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas, o que, muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos (Fialho, 2003).

Na lista dos metais pesados estão com maior frequência os seguintes elementos: Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb. Enquanto alguns dos metais são considerados benéficos, outros são danosos aos sistemas biológicos, dependendo da dose e da forma química. Entre os micronutrientes aparecem vários metais pesados classificados como a) essenciais: Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, que são elementos benéficos e indispensáveis para o desenvolvimento das plantas; b) benéficos: Co, Ni, V, que são elementos que colaboram com o desenvolvimento das plantas, mas a sua falta não é considerada fator limitante; c) não essenciais ou tóxicos: Cd, Cr, Hg, Pb, entre outros, sendo elementos prejudiciais às plantas (Malavolta, 1994; Sheng et al., 2004).

Embora alguns metais sejam biogênicos, isto é, sua presença é essencial para permitir o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para o organismo.

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário, sofrem o efeito denominado “amplificação biológica”. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, sua concentração é ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (Aguar et al., 2002).

Com exceção dos casos de exposição a altos níveis de poluição pelos efluentes ou emissões industriais ricas em metais pesados, o alimento e a água são as principais fontes de chumbo, cádmio e mercúrio. A proporção destes metais que alcançam o homem por meio dos alimentos e da água potável é de

80% para o cádmio, 40% para o chumbo e 98% para o mercúrio (Albertini et al., 2007).

2.4.1. Cobre

O cobre é um metal de transição pertencendo ao 4º período e ao grupo 11 da tabela periódica. O número atômico, a massa atômica e a massa específica são, respectivamente, 29; 63,54 g mol⁻¹ e 8,95 g cm⁻³. É um metal vermelho-claro, macio, maleável e dúctil.

O cobre tem configuração eletrônica igual a [Ar]3d¹⁰4s¹, mas, embora possua um único elétron de valência, não apresenta comportamento semelhante aos metais alcalinos. Em seus compostos, o cobre demonstra dois números de oxidação, +1 e +2, sendo este último o mais comum.

A eletronegatividade do Cu(II) é 1,9 e o raio iônico, determinado por Shannon (1976), é 96 pm. O primeiro, segundo, terceiro e quarto potencial de ionização são 745,5; 1.957,9; 3.555 e 5.536 kJ mol⁻¹, respectivamente.

A concentração do cobre na crosta terrestre é de aproximadamente 68 mg kg⁻¹. É encontrado na natureza, principalmente como sulfato, óxido, ou carbonato (Greenwood e Earnshaw, 1984). A concentração média deste metal no solo é de 20 mg kg⁻¹ com variações na faixa de 6 a 80 mg kg⁻¹, porém, pode ser acrescido ao meio por resíduos urbanos e industriais, pesticidas e fertilizantes, entre outros. Quanto ao material de origem, o Cu é mais abundante nas rochas ígneas básicas. Nas rochas sedimentares está adsorvido as partículas mais finas (Lindsay, 1979; Sodré et al., 2001).

O cobre é classificado como micronutriente, pois, atende aos critérios de essencialidade para plantas e microrganismos, mas em dose excessiva   tóxico ao ser humano.

Um ser humano adulto necessita de um consumo diário de 0,03 mg kg⁻¹. Tal qual o ferro, contribui na forma o de glóbulos vermelhos e na manuten o dos vasos sanguíneos, sistema imunológico e ossos. O cobre é encontrado em algumas enzimas como a citocromo c oxidase, a lisil oxidase e a superóxido dismutase e como elemento central da proteína hemocianina de artrópodes e moluscos, equivalente a hemoglobina humana, para o transporte do oxig nio e, pelo fato dessas proteínas sanguíneas terem átomos de cobre, caracteriza a

coloração azulada do sangue desses animais. O cobre é encontrado em ostras, mariscos, legumes, vísceras e nozes (entre outros), assim como na água potável.

A absorção do cobre em excesso pelo o homem pode resultar no mal de Wilson, no qual o elemento é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (Brown et al., 2000).

Existem muitas fontes de poluição de cobre. Processos industriais ou até mesmo caseiros que utilizam este metal podem contaminar os produtos tais como o alimento, a água, ou a bebida (Çay et al., 2004).

As águas consideradas não poluídas apresentam concentrações de Cu inferiores a $0,020 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração de cobre acima de 5 mg L^{-1} torna a água colorida com sabor desagradável. A Legislação Brasileira, tomando-se por base a Resolução CONAMA 357/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cobre dissolvido em efluentes o valor de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com Fleck (2003), as fontes de cobre nos resíduos sólidos estão nos metais ferrosos e não ferrosos, matéria orgânica, couros, borrachas, plásticos, resíduos de tintas, inseticidas, etc. Na indústria, o cobre é utilizado na produção de materiais condutores de eletricidade (fios e cabos) e em ligas metálicas como latão e bronze. A concentração típica nos resíduos sólidos brasileiros deste metal é de 156 mg kg^{-1} de resíduo.

2.4.2. Zinco

O zinco é um metal de transição pertencendo ao 4º período e ao grupo 12 da tabela periódica. O número atômico, a massa atômica e a massa específica são, respectivamente, 30; $65,38 \text{ g mol}^{-1}$ e $7,14 \text{ g cm}^{-3}$. É um metal branco azulado, moderadamente maleável e dúctil, sendo que o metal puro dissolve-se muito lentamente em ácidos e em álcalis.

A eletronegatividade do Zn (II) é 1,65 e o raio iônico do Zn(II), determinado por Shannon (1976), é 83 pm. O primeiro, segundo, terceiro e quarto potencial de ionização são, respectivamente, 906,4; 1733,3; 3833,0 e $5731,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O zinco é um elemento essencial para plantas e animais. Sendo que ele entra no solo, principalmente, por meio de fertilizantes, pesticidas, esterco, rejeitos e produtos galvanizados (Alloway, 1993).

O Zn é um elemento químico essencial ao ser humano, participa no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para cicatrização dos ferimentos, nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA. O zinco é encontrado em diversos alimentos como nas ostras, carnes vermelhas, aves, alguns pescados, mariscos, favas e nozes. A ingestão diária recomendada de zinco é em torno de 10 mg, menor para bebês, crianças e adolescentes (devido ao menor peso corporal), e algo maior para as mulheres grávidas e durante o aleitamento. O metal pode, no entanto, ser tóxico em altas doses, podendo provocar secura na garganta, tosse, fraqueza, náuseas, vômitos e câncer.

A concentração de Zn no solo depende, diretamente, da concentração de Zn na rocha de origem. Porém, também depende de fatores, tais como pH e conteúdo de matéria orgânica. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2000), a faixa de concentração comumente encontrada nos solos é 10-300 mg kg⁻¹, sendo o valor médio 50 mg kg⁻¹. De acordo com o que está estabelecido na Resolução do CONAMA n° 357/2005, a concentração limite de zinco em um efluente, para seu lançamento em corpos hídricos, é de 5,0 mg L⁻¹.

2.4.3. Chumbo

O chumbo é um metal pertencente ao 6º período e ao grupo 14 da tabela periódica. O número atômico, a massa atômica e a massa específica são, respectivamente, 82, 207,19 g mol⁻¹ e 11,29 g cm⁻³. É um metal cinza azulado, dissolve-se facilmente em concentração média de ácido nítrico, apresentando como principais características ser muito macio, altamente maleável, apresentar baixa condutividade elétrica e ser altamente resistente à corrosão.

A eletronegatividade do Pb(II) é 2,33 e o raio iônico, determinado por Shannon (1976), é 132 pm. O primeiro, segundo, terceiro, quarto e quinto potencial de ionização são 715,6; 1450,5; 3081,5; 4083,0 e 6640,0 kJ mol⁻¹,

respectivamente. O chumbo tem configuração eletrônica igual a [Xe].4f¹⁴.5d¹⁰.6s².6p, apresentando os estados de oxidação +2 e +4.

A concentração média de Pb na crosta terrestre é de 15 mg kg⁻¹; no solo, as concentrações naturais estão entre 10 e 70 mg kg⁻¹ e, em solos próximos a estradas, os valores podem chegar a 138 mg kg⁻¹ (Matos, 2007). As maiores fontes naturais de Pb são emissões vulcânicas e intemperismo geoquímico.

O Pb é usado na construção civil, na confecção de munição, proteção contra raios X, e forma parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, metais de tipografia, etc. Tem sido, também bastante utilizado nas formulações de tintas e pigmentos corantes (Ortiz, 2000), sendo, ainda, utilizado como anticorrosivo de outros metais.

Em animais, estudos demonstram que o chumbo produz tumores malignos e benignos. Em seres humanos, o chumbo pode causar aberrações cromossômicas e uma morfologia anormal no espermatozóide. Porém, não existem evidências da ação cancerígena do chumbo no homem. Uma vez absorvido, o Pb entra na corrente sanguínea, onde aproximadamente 95% se liga aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do tempo de vida das células (Gupta e Ali, 2004).

O chumbo é fortemente adsorvido à argila do solo (caulinita, óxidos de Fe e Al, etc.), apresentando difícil dessorção, em vista da adsorção específica do cátion, entretanto, a competição iônica pode reduzir sua adsorção no solo (Matos et al., 1996). As características químicas do Pb, em alguns casos, se assemelham ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do Pb em deslocar K, Ba, Sr e Ca dos sítios de adsorção. Por isso, o Pb é considerado um dos metais pesados menos móveis, apresentando-se acumulado naturalmente nos horizontes superficiais. A forma em que Pb encontra-se nos solos pode variar consideravelmente de um tipo de solo para outro. Em alguns solos, Pb pode estar concentrado em partículas de CaCO₃ ou em fosfatos (Kabata-Pendias e Pendias, 1984).

De acordo com o que está estabelecido na Resolução do CONAMA n° 357/2005, a concentração limite de chumbo presente em um efluente a ser lançado em corpo hídrico receptor é de 0,5 mg L⁻¹.

2.4.4. Cádmi

O cádmio é um metal de transição pertencendo ao 5º período e ao grupo 12 da tabela periódica. O número atômico, a massa atômica e a massa específica são, respectivamente, 48, 112,4 g mol⁻¹ e 8,6 g cm⁻³. A configuração eletrônica do Cd é [Kr]4d¹⁰5s².

O cádmio é um metal branco prateado, dúctil, maleável, com ponto de fusão de 321 °C e dissolve-se lentamente em ácidos diluídos, com liberação de hidrogênio. Seu estado de oxidação mais comum é o +2. Pode apresentar o estado de oxidação +1, mas que é muito instável.

A eletronegatividade do Cd(II) é 1,69 e o raio iônico, determinado por Shannon (1976), é 103 pm. O primeiro, segundo e terceiro potencial de ionização são 867,8; 1631,4 e 3616,0 kJ mol⁻¹, respectivamente.

A degradação de rochas é uma das principais fontes de cádmio em solos. A concentração média de Cd na crosta terrestre é de 0,2 mg kg⁻¹, concentrações naturais no solo, variam de 0,1 a 0,4 mg kg⁻¹, podendo atingir 4,5 mg kg⁻¹ em rochas vulcânicas.

O Cd é utilizado em indústrias de galvanoplastia, na fabricação de baterias, em tubos de televisão, lâmpadas fluorescentes, sendo utilizado, também, como pigmento e estabilizador de plásticos polivinílicos (Carvalho et al., 2006).

O cádmio é um elemento altamente tóxico e vem sendo descrito como um dos elementos traços mais perigosos de todos os metais contaminantes presentes nos alimentos e no ambiente (Albertini et al., 2007). O cádmio tornou-se um dos metais mais pesquisados, não só pelo fato de ser um elemento de excreção lenta, mas por apresentar uma meia vida biológica longa em todo o organismo humano.

As águas não poluídas contêm menos do que 1 µg L⁻¹. As principais fontes de contaminação ambiental são a mineração, produção de metais não ferrosos, aterro sanitário e lodo de efluentes domésticos (Matos, 2007 e Carvalho et al., 2006).

Em áreas contaminadas com Cd, como as do entorno de indústrias de processamento de metais, podem ser obtidos valores de concentração de até 160 mg kg⁻¹ (Matos, 2007). Este elemento apresenta tempo de meia vida no solo que pode variar de 15 a 1100 anos.

De acordo com o que está estabelecido na Resolução do CONAMA n° 357/2005, a concentração limite de cádmio presente em um efluente, para lançamento em corpo hídrico, é de 0,2 mg L⁻¹.

2.5. Mecanismo de Transporte

São diversos os fenômenos que controlam o transporte de substâncias contaminantes em meios porosos, sendo que estas substâncias atravessam os vazios do solo em forma dissolvida. Assim, o transporte de contaminantes no meio poroso depende do fluxo da solução, no qual ele está dissolvido, e de processos interativos por meio dos quais a sua concentração pode sofrer alterações (Gonçalves, 2007).

Os principais fatores que controlam a migração de contaminantes através de meios porosos podem ser classificados em processos físicos, químicos e biológicos. Os mecanismos físicos de transporte de contaminantes são: a advecção, a dispersão mecânica e a difusão molecular (Lange et al., 2002).

A advecção é o mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, uma vez que, com o deslocamento da água, os contaminantes (solutos) presentes na mesma se movem na direção das linhas de fluxo, sem alterar sua concentração na solução, com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear da água (Lange et al., 2002).

A dispersão mecânica é decorrente da dispersão em canais individuais, do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes, devidas à variação nas dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo, e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais (Lange et al., 2002; Gonçalves, 2007). A dispersão que ocorre na direção do fluxo é chamada de dispersão longitudinal e a que ocorre na direção normal ao fluxo é chamada de dispersão transversal.

Em razão do gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular ou simplesmente difusão, ou seja, o soluto em água desloca-se de uma área de maior concentração para outra de menor concentração. Este fenômeno ocorre independente da

velocidade do fluido, mas é acentuado pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica (Azevedo et al., 2005).

O processo de difusão molecular não pode ser separado da dispersão mecânica no fluxo de água pelo solo. Esses dois processos são combinados para definir um parâmetro denominado coeficiente de dispersão hidrodinâmica. A dispersão hidrodinâmica é o aspecto macroscópico dos movimentos das moléculas e íons dissolvidos e dos vários fenômenos físicos e químicos que ocorrem dentro dos poros (Lange et al., 2002).

Quanto aos mecanismos químicos, diversos processos podem ocorrer dependendo do meio poroso e da solução contaminada. Geralmente, essas reações causam retardamento do fenômeno de transporte de poluentes em meio poroso. As reações de adsorção-dessorção e precipitação-dissolução podem causar transferência real de poluente da fase líquida para a fase sólida. Os outros processos, oxidação-redução, complexação e quelação, podem atuar afetando a disponibilidade dos poluentes para os processos de transferência ou alterando a forma do poluente, aumentando ou diminuindo seus efeitos de contaminação. As atividades biológicas também podem atuar em processos de transferência ou como processo de oxi-redução.

O transporte de metais pesados no resíduo pode ser simulado por meio de modelos físico-matemáticos. Em condições de escoamento permanente, o movimento de solutos no solo pode ser simulado pela aplicação de modelos fundamentados na equação de transporte dispersivo-convectivo (Van Genuchten & Wierenga, 1986):

$$\left(\frac{\rho}{\theta}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) - v\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (1)$$

em que:

ρ = massa específica do solo, $M L^{-3}$;

θ = teor de água do solo, $L^3 L^{-3}$;

S = concentração adsorvida à fase sólida, em unidades de massa do soluto por massa da fase sólida, $M M^{-1}$;

t = tempo, T ;

C = concentração do soluto na solução do meio, ML^{-3} ;

D = coeficiente de dispersão-difusão, $L^2 T^{-1}$;

v = velocidade média de avanço da solução percolante nos poros, $L T^{-1}$; e
 x = distância, L .

O primeiro e o segundo termo da equação representam mudanças na concentração do soluto associadas à matriz do solo e à solução, respectivamente, em relação ao tempo. O terceiro e o quarto representam, respectivamente, os fluxos dispersivo-difusivo e convectivo (Matos, 1995).

A relação existente entre as concentrações dos solutos adsorvidos na fase sólida e as existentes na solução do solo pode ser expressa por meio das isotermas de equilíbrio entre as duas fases. Existem vários tipos de isotermas, sendo as mais utilizadas as do tipo Linear, de Freundlich (potencial), de Temkin (logarítmica) e a de Langmuir (Chiron et al., 2003; Pereira e Arruda, 2003).

A isoterma do tipo Linear, representada na Equação 2, tem sido a mais empregada devido à simplicidade na solução da equação de transporte dispersivo-difusivo.

$$S = k_d C \quad (2)$$

em que:

K_d = coeficiente empírico de distribuição, ou coeficiente de partição
($L^3 M^{-1}$)

Nas isotermas de Freundlich e de Temkin, apresentadas nas Equações 3 e 4, a adsorção de íons ou moléculas, na superfície das partículas sólidas do solo, é descrita por modelos sensíveis ao decréscimo na afinidade entre o metal e a fase sólida, em razão da saturação do complexo de troca (Ramos, 1998).

$$S = k_f C^n \quad (3)$$

$$S = a + k_t \ln(C) \quad (4)$$

em que:

k_f , k_t , a e n - são os parâmetros de ajuste das curvas, para cada modelo.

A Isoterma do Modelo de Langmuir, Equação 5, descreve o sistema em equilíbrio com base em um modelo preestabelecido de interação soluto-substrato e dão boa previsão para a quantidade máxima adsorvida, mas pouca

informação sobre o mecanismo cinético envolvido nas reações de adsorção (Reis et al., 1995).

$$S = \frac{S_m \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)} \quad (5)$$

em que:

S_m = adsorção máxima, $M M^{-1}$; e

K = coeficiente relacionado à energia de ligação, $L^3 M^{-1}$.

Portanto, a substituição de S , na Equação 1, por uma das isotermas de equilíbrio, Equações 2, 3, 4 ou 5 resulta na Equação 6:

$$R \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - v \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6)$$

em que:

R = fator de retardamento.

Quando as equações 2, 3, 4 e 5 são substituídas na Equação 1, obtêm-se as seguintes expressões, respectivamente, para o fator de retardamento.

$$R_l = 1 + \frac{(\rho k_l)}{\theta} \quad (7)$$

$$R_f = 1 + \frac{(\rho n k_f C^{n-1})}{\theta} \quad (8)$$

$$R_t = 1 + \frac{(\rho k_t)}{(\theta \cdot C)} \quad (9)$$

$$R_L = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{S_m K}{(1 + CK)^2} \quad (10)$$

em que:

R_l , R_f , R_t e R_L = fator de retardamento originado pelo uso da isoterma linear, Freundlich, Temkim e Langmuir, respectivamente.

Para Valocchi (1984) o fator de retardamento representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante. Se não existirem interações entre o soluto e o solo, o valor de k_d (coeficiente de partição) é zero e o fator de retardamento torna-se unitário. Se R for menor que a unidade, significa que apenas uma fração líquida participa do processo de transporte, como ocorre, por exemplo, em agregados muito densos contendo poros de diâmetro muito pequeno (Van Genuchten & Wierenga, 1986) ou na superfície da fração do solo onde há predomínio de cargas de mesmo sinal à do íon presente na solução em deslocamento. Existe uma correlação negativa entre a velocidade da solução no poro (v) e k_d , implicando que R e v , também, estão inversamente correlacionados.

A determinação de R pode ser feita, indiretamente, por meio de realização de ensaios de adsorção (isotermas de adsorção) ou, diretamente, a partir de análise da curva de efluente, obtidas em colunas de lixiviação (Matos, 1995).

No método da coluna de lixiviação, a solução contendo metais pesados é aplicada sobre uma coluna contendo o material em estudo, sendo o efluente, coletado para análise das concentrações dos metais. O valor de R poderá ser estimado, preliminarmente, como sendo o corresponde ao número de volume de poros (define-se volume de poros como sendo o volume da coluna ocupado, exclusivamente, pelos poros do material presente na coluna) de efluente no qual a concentração de soluto é igual a 50% da sua concentração na solução aplicada (Van Genuchte e Wierenga, 1986).

Para a obtenção dos parâmetros de transporte, o método mais comum, é o ajuste dos modelos teóricos a dados experimentais de laboratório, empregando-se programas computacionais.

O número de Peclet (P), fator de retardamento (R) e o coeficiente de dispersão-difusão (D) podem ser obtidos utilizando-se o programa DISP (Borges Junior e Ferreira, 2006). No DISP, usa-se um método que consiste em adotar os estimadores que minimizam a soma dos quadrados dos desvios (R_s), entre os valores estimados e observados da concentração do soluto no efluente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Solo e Resíduos Sólidos, do Departamento de Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG.

3.1. Coleta e caracterização dos resíduos

3.1.1. Coleta e caracterização do resíduo sólido urbano

O resíduo sólido urbano (RSU) foi coletado no antigo lixão da cidade de Visconde do Rio Branco, MG. Utilizaram-se amostras de RSU enterradas há 8 anos (RSU_Maduro) e 15 anos (RSU_Antigo), as quais foram trituradas e peneiradas para separação das frações menores que 2 mm.

A caracterização física e química das amostras foi obtida com a realização das análises de: massa específica do resíduo e da partícula, pH em água (1:2,5), carbono orgânico, espectrometria no infravermelho, titulação potenciométrica, concentração dos metais (Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Mg, Mn, Fe e Cr) e quantificação das substâncias húmicas.

3.1.2. Coleta e caracterização do resíduo da construção civil

O resíduo da construção civil (RCC) foi coletado em área de disposição de entulhos, da obra de construção do Departamento de Engenharia de Produção, da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG. O material foi triturado, peneirado e separado em três frações granulométricas (0,5 a 1, 2 a 4 e 4 a 7,5 mm).

O RCC é composto por uma mistura de brita, areia, concreto, argamassa, tijolos cerâmicos e blocos de concreto, restos de madeira, caixas de papelão, ferro e plástico.

A caracterização física e química do RCC foi constituída das seguintes análises: massa específica do resíduo e da partícula, pH em água (1:2,5), concentração dos metais (Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Mg, Mn, Fe e Cr) e determinação do poder de neutralização.

3.1.3. Análises física, química e mineralógica dos resíduos

3.1.3.1. pH

Foram preparadas suspensões aquosas dos resíduos RSU e RCC, na razão de 1:2,5 (sólido:líquido), em água deionizada. As suspensões foram agitadas por 5 minutos e ficaram em repouso por uma hora, sendo, em seguida, feita a determinação do pH (Kiehl, 1985).

3.1.3.2. Carbono Orgânico

Pesou-se 0,5000 g da amostra do RSU_Antigo e RSU_Maduro em frasco de Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 mol L⁻¹ e 20 mL de H_2SO_4 concentrado. A mistura foi agitada por um minuto, deixando-se em repouso entre 20 e 30 min. Posteriormente, adicionaram-se 200 mL de água deionizada, 10 mL de H_3PO_4 concentrado, 0,2 g de NaF e dez gotas de difenilamina a 1 %. A titulação foi efetuada com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol L⁻¹ até obtenção de coloração verde (Defelipo e Ribeiro, 1981).

3.1.3.3. Espectros no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras RSU_Antigo e RSU_Maduro foram obtidos conforme metodologia descrita por Lamim et al. (1996). Em almofariz, foram misturados 1 mg de amostra previamente pulverizada e 100 mg de KBr, secos a 65 °C. A mistura foi prensada para a confecção da pastilha. A varredura foi feita entre 500 e 4500 cm^{-1} .

3.1.3.4. Titulação potenciométrica

As titulações potenciométricas das amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro foram realizadas em titulador automatizado. Pesou-se 1,0000 g da amostra, peneirada a 80 mesh. Adicionaram-se 25 mL de solução de NaCl 0,5 mol L^{-1} e algumas gotas de HCl 1,0 mol L^{-1} para obter pH 2,0. A amostra foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,1 mol L^{-1} até pH 12,0 (Fonseca, 2005). O gráfico da curva de titulação foi obtido por meio do programa computacional gráfico Origin 6.0 (Microcal, 1999).

3.1.3.5. Concentração de metais

Pesaram-se, em béquer de teflon, 500,0 mg de amostras de resíduos e adicionaram-se 10 mL de HNO_3 a 65%, que foram levados para aquecimento em chapa, a 300 °C, até quase secura. Adicionaram-se 2 mL HClO_4 a 70% e 10 mL de HF a 40%. Repetiu-se esta última operação por mais duas vezes, aquecendo-se até quase secura, e finalizando com a adição de 5 mL de HCl 37%. Retirou-se, posteriormente, o béquer, da chapa aquecedora, deixando-se esfriar. Filtrou-se em papel filtro e aferiu-se em balão de 25 mL. Determinou-se a concentração dos metais no filtrado por espectrofotometria de absorção atômica (Jordão et al., 2000).

3.1.3.6. Extração, fracionamento e quantificação das substâncias húmicas

As substâncias húmicas contidas nos resíduos orgânicos (RSU_Maduro e RSU_Antigo) foram extraídas conforme a técnica padrão adotada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (Swift, 1996). Pesou-se 1,0000 g do resíduo em frasco de vidro de 300 mL. Adicionaram-se 10,0 mL

de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, em seguida, borbulhou-se N_2 em cada frasco, fechando-os com balões de borracha preenchidos com N_2 . As misturas de resíduos/NaOH foram agitadas por 24 horas, após este tempo o sobrenadante foi separado, por centrifugação, a 3.000 g (FCR) , por oito minutos. Este procedimento foi repetido três vezes, reunindo-se os extratos obtidos. O resíduo foi recolhido e reservado para determinação de carbono na forma de humina. Ao sobrenadante contendo frações de ácidos húmicos (FAH) e ácidos fúlvicos (FAF), adicionou-se ácido clorídrico concentrado até que o pH se tornasse próximo de 1, colocando a suspensão para aquecer a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por, aproximadamente, 10 minutos. O precipitado FAH foi separado da fração solúvel por centrifugação, a 3.000 g (FCR) , por 5 min, rediluído em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tendo seu volume aferido para $50,0 \text{ mL}$. A porção solúvel no extrato acidificado, fração de ácidos fúlvicos, teve seu volume aferido para $50,0 \text{ mL}$, utilizando-se água destilada. A determinação quantitativa de carbono foi feita conforme método de Yoemans & Bremner (1988), cujo método está descrito no item 3.1.3.2, sendo utilizadas alíquotas de $5,0 \text{ mL}$ de extrato e $2,5 \text{ mL}$ de dicromato de potássio, mantendo-se a relação 1:2 solução:ácido sulfúrico. As concentrações de dicromato de potássio utilizadas foram $0,5$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para frações de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, respectivamente.

3.1.3.7. Determinação do poder de neutralização

Pesaram-se 100 g das amostras RCC em frasco de Erlenmeyer de 500 mL . Adicionaram-se, com auxílio de uma pipeta volumétrica, exatamente 200 mL de solução de ácido clorídrico padronizada; fervendo lentamente a mistura por 5 minutos, dentro da capela de exaustão, deixando-se esfriar sob temperatura ambiente. Posteriormente, adicionaram-se 3 gotas do indicador de fenolftaleína a 10 g L^{-1} e titulou-se com solução de hidróxido de sódio padronizada (EMBRAPA, 1999).

3.1.3.8. Determinação da massa específica dos resíduos e das partículas

Para determinação da massa específica dos resíduos utilizou-se o método da proveta, conforme EMBRAPA (1997): Fez-se o enchimento de uma proveta, de massa e volume aferidos, com amostras do resíduo, promovendo batimentos sucessivos de seu fundo em uma superfície plana para acomodação das partículas, até nivelamento com traço de aferimento da proveta. Determinaram-se a massa da proveta e a relação entre massa e volume por ela ocupado, determinou-se a densidade do resíduo.

Para determinação da massa específica das partículas dos resíduos utilizou-se o método do balão volumétrico, conforme EMBRAPA (1997): Amostras de resíduos foram destorroadas, secas em estufa a 105 °C e passadas em peneiras de 2 mm. Transferiram-se 20 g de amostra peneirada para um balão volumétrico de 50 mL, previamente aferido. Adicionou-se volume conhecido de álcool etílico até cobrir toda amostra do resíduo, agitando-o, cuidadosamente, de modo a eliminar bolhas de ar. Tampou-se o balão volumétrico, deixando-o em repouso por 30 min. Completou-se o volume do balão com álcool etílico, registrando o volume total de álcool gasto.

3.2 Obtenção e caracterização do percolado

O percolado de RSU_Fresco (recém coletado), foi obtido utilizando-se uma caixa de fibra de vidro, com capacidade de 10.000 L, a qual foi preenchida com RSU, coletado na cidade de Viçosa, MG. O enchimento do reservatório foi feito, retirando-se as sacolas plásticas, para liberação do RSU nelas contido, sendo utilizados dois carrinhos de mão para transporte. Em seguida, os resíduos foram despejados no interior do reservatório e compactados, manualmente, com a ajuda de soquete de madeira. No fundo do reservatório foram instalados tubos de drenagem, cobertos por telas plásticas de 1,0 cm² de malha, os quais eram conectados a tubulações de PVC, que conduzia o percolado para um reservatório de 1.000 L. Para garantir disponibilidade de percolado em períodos não chuvosos, periodicamente era aplicado água na parte superior da caixa.

A caracterização do percolado foi feita por meio de análises de pH, condutividade elétrica, DQO, DBO, turbidez, cloreto e metais (Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Mg, Mn, Fe e Cr).

3.2.1 Análise química e bioquímica do percolado

3.2.1.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O método utilizado foi o do refluxo aberto que consistiu em se fazer a digestão da amostra em solução fortemente ácida e com excesso de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após a digestão, o remanescente de $K_2Cr_2O_7$ que não foi reduzido, foi titulado com sulfato ferroso amoniacal para a determinação da quantidade de dicromato consumida ou, de outra forma, a quantidade de oxigênio do dicromato que foi utilizada para a oxidação do material orgânico presente na amostra (APHA, 1998).

3.2.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

O teste foi realizado pelo método iodométrico, o qual consistiu em colocar uma amostra em um frasco de 300 mL vedado e completamente cheio e incubar o mesmo em condições específicas (temperatura 20 °C) e durante um tempo específico (5 dias). O oxigênio dissolvido (OD) é medido inicialmente e após a incubação. A DBO é dada pela diferença de OD inicial e final (APHA, 1998).

3.2.1.3 Concentração de metais

A preparação das amostras consistiu na adição de 5,0 mL de solução nítrico-perclórico para cada 5 mL de amostra. As amostras foram colocadas em tubos e levadas para o bloco digestor. Após digestão, as amostras foram colocadas em balões volumétricos de 25 mL e completada com água deionizada para posterior determinação das concentrações dos metais por espectrofotometria de absorção atômica (APHA, 1998).

3.2.1.4 Cloreto

O teste foi realizado pelo Método de Mohr. Pipetaram-se 50 mL da amostra em erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 1 mL de cromato de potássio, titulando-se, em seguida, com nitrato da prata (APHA, 1998).

3.2.1.5 pH e condutividade elétrica

Para determinação de pH, foi utilizado o medidor de pH da Quimis modelo Q400, digital, equipado com eletrodos combinados de vidro (indicador) e prata/cloreto de prata, com precisão de duas casas decimais. Calibrado com tampão pH 7 e 9.

Para determinação da condutividade elétrica utilizou-se um condutivímetro de bancada, da Tecnopol, calibrado com uma solução padrão de KCl $0,01\text{ mol L}^{-1}$ com condutividade elétrica a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ igual a $1412\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$.

3.3 Obtenção das isotermas de adsorção de metais pesados

Foram desenvolvidos ensaios de adsorção para analisar o comportamento adsorptivo dos metais (Cu, Cd, Zn e Pb) nos diferentes resíduos avaliados (RSU_Maduro e RSU_Antigo e RCC).

Em tubos de centrífuga de 50 mL, foram pesadas 5 g de amostras dos resíduos avaliados, adicionando-se a cada um dos tubos, 40 mL de percolado contendo Cd, Cu, Pb e Zn nas concentrações apresentadas no Quadro 5. A mistura material sólido-solução foi agitada por 18 horas, sob temperatura ambiente, em agitador horizontal, procedendo-se, posteriormente, a separação do sobrenadante por centrifugação, a 3500 rpm, por 5 minutos. No sobrenadante filtrado, foram quantificadas as concentrações de Cu, Cd, Zn e Pb, por espectrofotometria de absorção atômica.

O mesmo procedimento foi realizado, para água deionizada e percolado, com as concentrações dos metais variando de 0,146 a 700; 0,046 a 700; 0,135 a 700 e 17,2 a 8600 mg L^{-1} para o cobre, cádmio, chumbo e zinco, respectivamente. As soluções adicionadas ao percolado para o aumento da concentração dos metais foram preparadas a partir de cobre, cádmio, chumbo

e zinco metálico. A ampla faixa de concentração foi utilizada para garantir a saturação dos sítios de adsorção, e assim, calcular a capacidade máxima de adsorção.

A quantidade dos metais adsorvida pelo material orgânico foi considerada como sendo a diferença entre as concentrações iniciais e finais do mesmo metal na solução de equilíbrio, conforme Gutierrez (2006).

O estudo do fenômeno de sorção de metais pesados no RCC foi realizado com a concentração dos metais variando de 0,146 a 200; 0,046 a 150; 0,135 a 200 e 17,2 a 9000 mg L⁻¹ para o cobre, cádmio, chumbo e zinco, respectivamente.

Os dados obtidos foram utilizados para ajuste das isotermas de adsorção Linear, de Langmuir, Freundlich ou Temkin, utilizando-se o programa computacional gráfico Origin 6.0 (Microcal, 1999).

3.4 Remoção de metais pesados em colunas de lixiviação

Para avaliação da capacidade do material orgânico (RSU_Maduro e RSU_Antigo) em reter metais contidos no percolado de RSU_Fresco, foi adotada a metodologia de ensaios de mobilidade em colunas de lixiviação, apresentada por Matos (1995).

Na confecção das colunas de lixiviação foram utilizados tubos de PVC com 4,7 cm de diâmetro e 20,0 cm de comprimento, cujas paredes internas foram cobertas com uma mistura de cola e areia, a fim de impedir o escoamento preferencial neste local. Na extremidade inferior das colunas foram dispostos um disco de lã de vidro e uma tela plástica, para impedir a perda de material sólido.

Cada coluna foi preenchida com um único tipo do resíduo avaliado. Este preenchimento foi realizado, com auxílio de um funil de haste longa, formando-se camadas de dois centímetros de espessura, que foram compactadas, utilizando-se um êmbolo de menor diâmetro, colocadas de forma sucessiva até a coluna de material atingir 15 cm de altura. Desta forma, procurou-se proporcionar a mesma massa específica, daquela anteriormente determinada pelo método da proveta, obtendo-se uma coluna homogênea e evitando a ocorrência de fluxo preferencial dentro da coluna de resíduo. Sobre a coluna

com os resíduos foi disposto um disco de lã de vidro, de modo a evitar turbilhonamento do percolado e selamento da superfície do mesmo.

As colunas com os resíduos foram saturadas com água deionizada promovendo, assim, a expulsão de bolhas de ar que pudessem obstruir o fluxo da solução nos poros. Essa saturação foi feita por capilaridade, colocando-se as colunas dentro de um recipiente contendo água, cujo nível era de, no mínimo, dois terços da altura da coluna de solo (Ferreira, 1987), por um período de 72 horas.

Após a saturação, as colunas foram acondicionadas em estruturas de madeira para sua sustentação, iniciando-se, então, a aplicação de água deionizada, com o auxílio de frascos de Mariotte. Após a infiltração de toda a água deionizada, que se encontrava sobre a coluna de resíduos, iniciou-se a aplicação de percolado (Figura 1).



Figura 1 - Sistema montado para estudo da remoção de metais em colunas de lixiviação.

O sistema foi montado de modo a aplicar, simultaneamente para um mesmo resíduo avaliado, água deionizada (testemunha) e percolado em três diferentes concentrações de metais pesados (concentração média; 5 e 25 vezes a concentração média). A aplicação do percolado foi feito por meio de frascos de Mariotte, posicionados próximos à extremidade superior das colunas, mantendo-se uma carga hidráulica média de 2 cm. O experimento foi montado e conduzido, por três vezes, para cada resíduo avaliado.

Para obtenção das curvas de efluente, os efluentes foram coletados em frascos de numeração seqüenciada e volumes conhecidos, para acompanhar a variação da concentração dos metais e do volume do efluente, até a obtenção

de no mínimo 15 volumes de poros (VP) (Matos et al., 1999). O volume de poros foi calculado empregando a Equação 11.

$$V_p = \alpha V = \pi r^2 h \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_p} \right) \quad (11)$$

em que,

V_p – volume de poros, cm^3 ;

V – volume da coluna de resíduo, cm^3 ;

α – porosidade, $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$;

r – raio interno da coluna, cm ;

h – altura da coluna de resíduo, cm ;

ρ_s – massa específica do resíduo, g cm^{-3} ; e

ρ_p – massa específica das partículas do resíduo, g cm^{-3} .

Nos efluentes, foram determinadas as concentrações de Cu, Cd, Zn e Pb, por espectrofotometria de absorção atômica, e os valores das concentrações médias foram relacionados ao do volume total de efluente drenado. De posse da correlação entre os dados de concentração relativa C/C_0 (relação entre a concentração do metal no efluente e a concentração no percolado aplicado) e o volume de poros, além do fluxo, massa específica do resíduo, teor de água e comprimento da coluna, determinaram-se o fator de retardamento (R) e o coeficiente dispersivo-difusivo (D), por meio do programa computacional DISP 1.1 (Borges Junior e Ferreira, 2006).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises de caracterização do percolado estão apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 - Composição química e bioquímica do percolado de RSU

Características	Valores
pH	5,80
CE (mS cm ⁻¹)	12,47
DQO (mg L ⁻¹)	11.258
DBO (mg L ⁻¹)	6.543
Cu (mg L ⁻¹)	0,146
Cd (mg L ⁻¹)	0,046
Pb (mg L ⁻¹)	0,135
Zn (mg L ⁻¹)	17,20
Ni (mg L ⁻¹)	0,085
Mg (mg L ⁻¹)	2,700
Fe (mg L ⁻¹)	85,80
Cr (mg L ⁻¹)	0,028
Ca (mg L ⁻¹)	184,90
Cloreto (mg L ⁻¹)	450,00

4.1 Caracterização física e química das amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC.

As características físicas e químicas das amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC estão apresentadas no Quadro 6.

Quadro 6 - Características físicas e químicas das amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC

Características	RSU_Antigo	RSU_Maduro	RCC
pH	7,78	7,50	9,1
Carbono (dag kg ⁻¹)	21,37	18,78	-
Matéria orgânica (dag kg ⁻¹)	36,84	32,38	-
Fração residual (humina) (dag kg ⁻¹)	11,05	7,3	-
Frações ácidos húmicos (dag kg ⁻¹)	4,7	3,87	-
Frações ácidos fúlvicos (dag kg ⁻¹)	2,6	4,61	-
Poder neutralização (dag kg ⁻¹ CaCO ₃)	-	-	28,5
Massa específica (g cm ⁻³)	1,11	1,15	1,17
Massa específica da partícula (g cm ⁻³)	2,57	2,42	2,60

- não determinado

O RCC apresentou o maior valor de pH (Quadro 6), devido aos compostos químicos presentes na amostra, principalmente Ca(OH)₂ e CaCO₃. Os valores de pH do RSU_Antigo e RSU_Maduro foram menores que o encontrado por Mattos et al., 2005 para composto orgânico de lixo urbano. O valor de pH encontrado para o RSU_Antigo foi igual ao encontrado por Lamin et al., (1996) para vermicomposto de esterco bovino.

A composição química das amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro apresentam relativamente grandes porcentagens de carbono orgânico. O RSU_Antigo, resíduo com mais tempo de aterramento, apresentou maiores teores de carbono orgânico e ácidos húmicos, indicando um alto grau de humificação. A porcentagem de matéria orgânica dos dois resíduos foi superior ao encontrado por Mattos et al (2005) para composto de lixo urbano.

O poder de neutralização (PN) do RCC foi 28,5 dag kg⁻¹ CaCO₃. Dessa forma, 100 kg do RCC apresenta o mesmo potencial reativo que 28,5 kg de CaCO₃.

As concentrações dos íons metálicos encontradas nas amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC estão apresentadas no Quadro 7. Estão presentes elementos não essenciais, essenciais e alguns metais pesados.

Quadro 7 – Concentração dos metais nos resíduos em amostras de RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC

Metais	RSU_Antigo	RSU_Maduro	RCC
Cd (mg kg ⁻¹)	3,51	1,62	2,68
Cu (mg kg ⁻¹)	74,05	65,07	14,80
Cr (mg kg ⁻¹)	116,56	107,19	41,80
Fe (mg kg ⁻¹)	28.891,05	34.821,43	10.053,11
Mg (mg kg ⁻¹)	13,73	7,00	18,37
Mn (mg kg ⁻¹)	357,97	281,43	392,63
Ni (mg kg ⁻¹)	32,73	43,60	18,30
Pb (mg kg ⁻¹)	46,24	28,62	12,62
Zn (mg kg ⁻¹)	1,32	0,78	0,00

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os espectros na região do infravermelho do RSU_Antigo e RSU_Maduro. Os espectros apresentaram bandas na região de 3700, 3695 e 3616, característica de estiramento N-H de amina, e/ou de aminoácidos. Na região de 3447 cm⁻¹, a banda larga pode ser atribuída ao estiramento da ligação OH, que corresponde a vários grupos contendo hidroxila. A absorção de 1622 e 1630 cm⁻¹ é normalmente atribuída à vibração que envolve estiramento das ligações C=C de anel aromático. A absorção na região de 1020 - 1100 cm⁻¹ é característica de ligações Si-O de silicatos presentes na amostra.

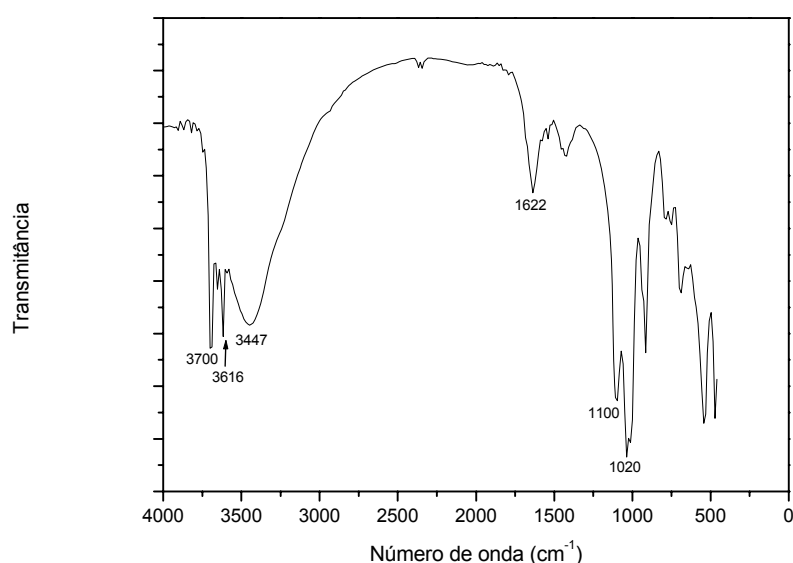


Figura 2 - Espectro de absorção no infravermelho do RSU_Antigo.

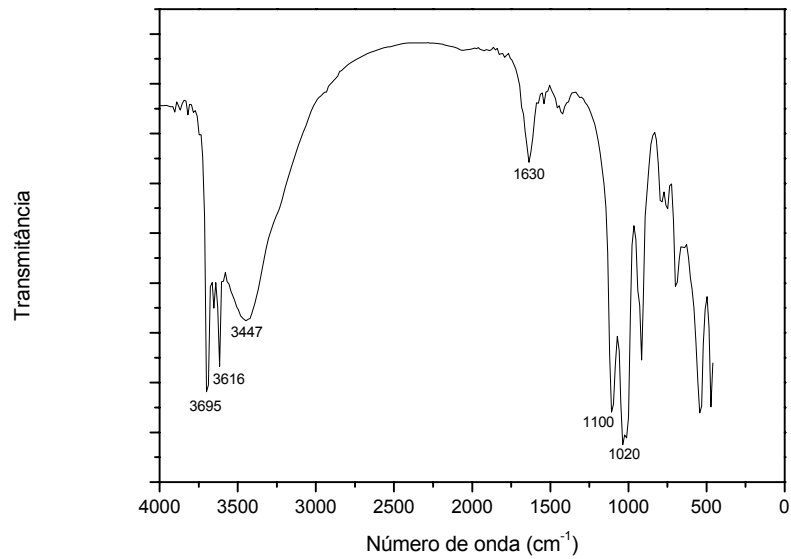


Figura 3 - Espectro de absorção no infravermelho do RSU_Maduro.

As curvas de titulação potenciométrica com aproximadamente 300 pontos dos RSU_Antigo e RSU_Maduro, estão apresentadas nas Figuras 4 e 5.

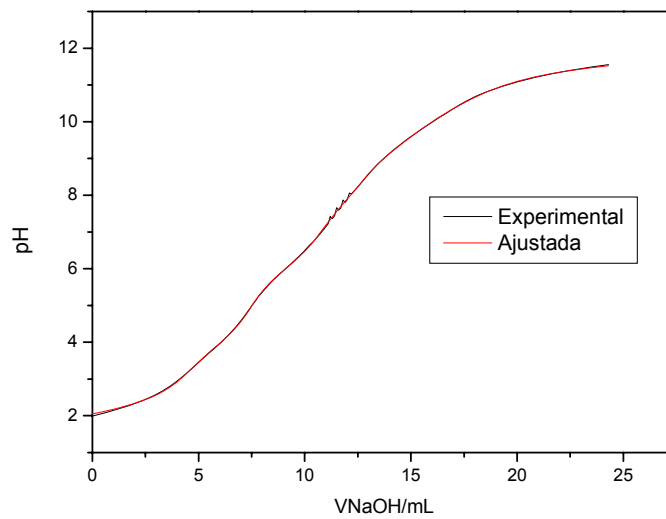


Figura 4 - Curvas de titulação experimental e ajustada, de amostra de RSU_Antigo com NaOH.

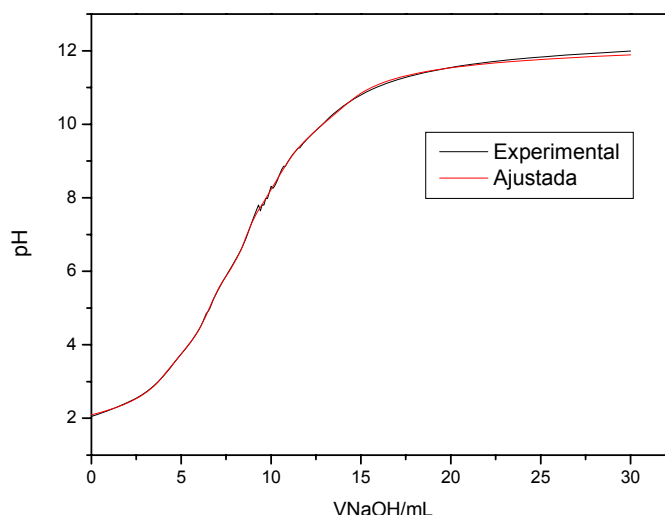


Figura 5 - Curvas de titulação experimental e ajustada, de amostra de RSU_Maduro com NaOH.

Nas curvas de titulação obtidas é quase impossível verificar visualmente mais do que um ponto de inflexão, por se tratar de ácido com valores de pK_a próximos. Para facilitar tal visualização, os dados de titulações dos resíduos foram derivados e pelos gráficos estimaram-se os volumes parciais aproximados para neutralizar cada grupo carboxílico e fenólico. As constantes de dissociação de grupos carboxílicos e fenólicos foram determinadas em um programa de regressão multiparamétrica não-linear utilizando Newton-Raphson (Fonseca, 2005)

Para o RSU_Antigo determinou-se os volumes de NaOH gastos, sendo o primeiro volume ($V_0 = 4,40$ mL) correspondente ao excesso de ácido clorídrico, e os outros cinco volumes ($V_1 = 7,45$; $V_2 = 10,71$; $V_3 = 12,71$; $V_4 = 15,38$ e $V_5 = 18,49$ mL) correspondentes ao volume de equivalência para cada grupo titulável, sendo os volumes parciais iguais a ($V_{HCl} = 4,40$; $V_{HA1} = 3,04$; $V_{HA2} = 3,26$; $V_{HA3} = 2,0$; $V_{HA4} = 2,67$ e $V_{HA5} = 3,11$ mL).

Para o RSU_Maduro o primeiro volume ($V_0 = 3,99$ mL) correspondente ao excesso de ácido clorídrico, e os outros cinco volumes ($V_1 = 6,50$; $V_2 = 8,58$; $V_3 = 10,53$; $V_4 = 11,53$ e $V_5 = 14,37$ mL) correspondentes ao volume de equivalência para cada grupo titulável, sendo os volumes parciais iguais a ($V_{HCl} = 3,99$; $V_{HA1} = 2,51$; $V_{HA2} = 2,08$; $V_{HA3} = 1,95$; $V_{HA4} = 1,0$ e $V_{HA5} = 2,84$ mL).

Analisando os dados tratados pelo programa de regressão não-linear, foram determinadas cinco classes de grupos tituláveis (Quadro 8), sendo HA_1 , HA_2 ($pK_a < 7$), tituladas em uma região de pH típica para grupamentos

carboxílicos e as três últimas, HA₃, HA₄ e HA₅ (pK_a > 7), atribuídas a grupamentos fenólicos e aminas. A curva de titulação ajustada pelo programa de regressão ficou muito próxima da curva experimental.

Quadro 8 - Valores de pK_a obtidos do ajuste por regressão não-linear da curva de titulação potenciométrica para amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro, e valores encontrados na literatura

Materiais	pK _a				
	HA ₁	HA ₂	HA ₃	HA ₄	HA ₅
RSU_Antigo	3,91	5,99	7,72	9,20	10,40
RSU_Maduro	3,86	5,89	7,90	9,36	10,00
Ácido Húmico*	4,28	4,96	6,07	7,48	9,31
Vermicomposto**	3,50	4,42	7,06	9,16	11,17

pK_a = forma exponencial da constante de dissociação

*Valores obtidos por Guimarães (2000) para ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de esterco bovino.

**Valores obtidos por Moreira (2004^b) para vermicomposto de esterco bovino.

Os resultados obtidos para os 5 grupos tituláveis do material orgânico estabilizado foram compatíveis com os resultados da literatura para substâncias húmicas (Quadro 8).

Com os valores obtidos pela titulação potenciométrica, calculou-se a quantidade de cargas dos RSUs, no valor de pH apresentado no Quadro 5. Para o RSU_Antigo, a quantidade de cargas foi 54,9 cmol_c kg⁻¹ e para o RSU_Maduro 25,5 cmol_c kg⁻¹.

4.2. Isotermas de Adsorção

4.2.1. Resíduo Sólido Urbano

A importância do estudo de isotermas de adsorção de metais pesados está no conhecimento que pode ser obtido sobre o comportamento adsorptivo desses elementos. Por esta razão, tentou-se o ajuste dos modelos Langmuir, Freundlich e Temkin aos dados obtidos. Todavia, nas condições do presente estudo, as isotermas de Freundlich e Temkin não representaram bem a adsorção dos metais, resultando em baixos coeficientes de determinação.

Isotermas de Langmuir (Equação 5), ajustadas aos dados experimentais de adsorção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, são apresentadas nas Figuras 6 a 9,

e, seus parâmetros e coeficiente de determinação (R^2) estão apresentados no Quadro 9.

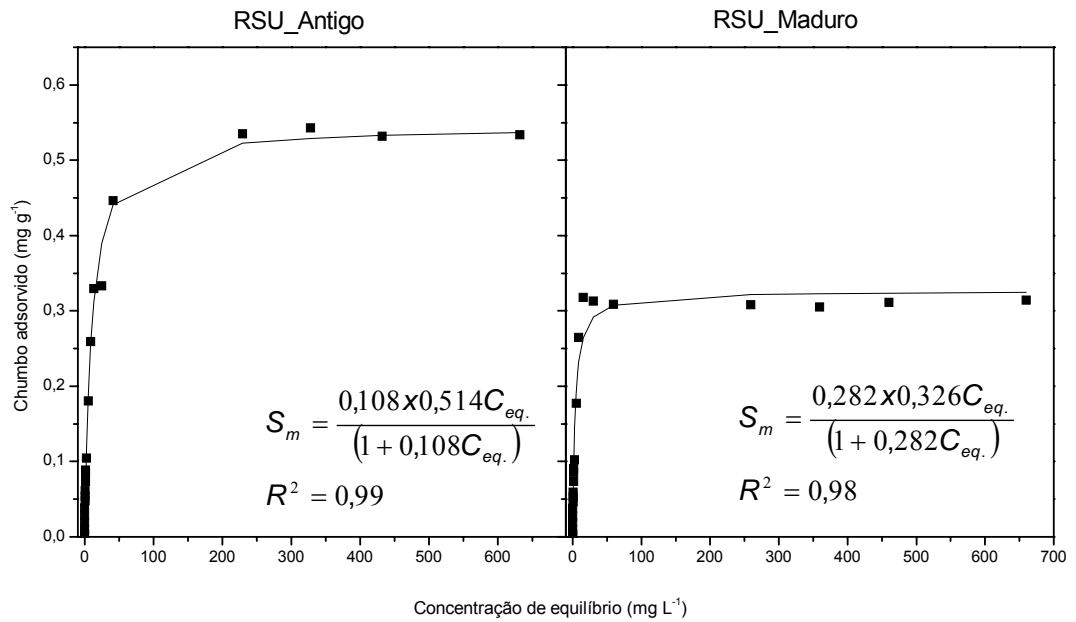


Figura 6 - Adsorção de íons Pb^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.

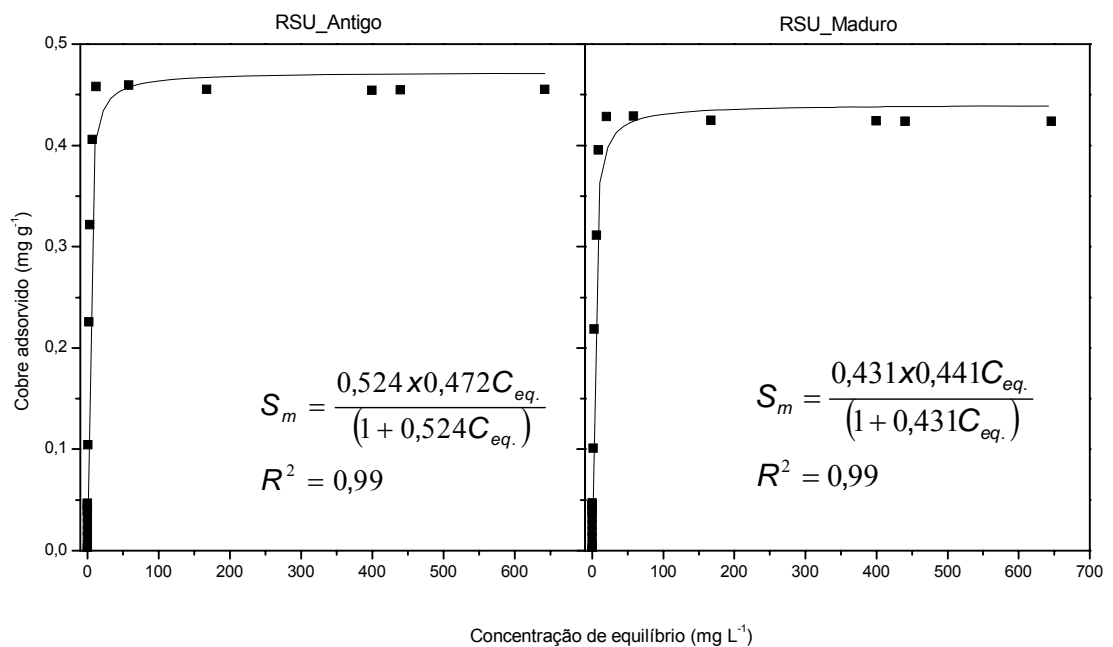


Figura 7 - Adsorção de íons Cu^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.

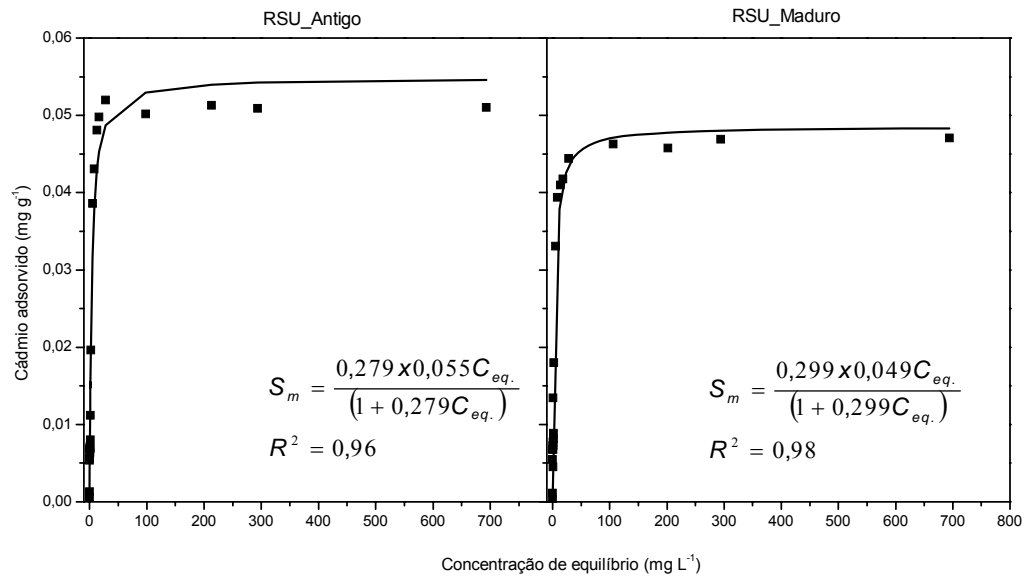


Figura 8 - Adsorção de íons Cd^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.

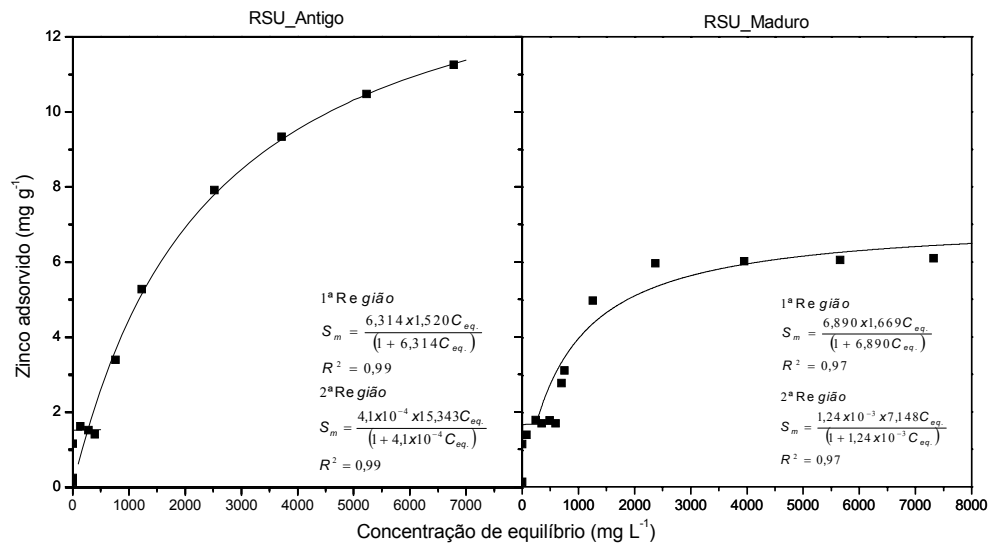


Figura 9 - Adsorção de íons Zn^{2+} no RSU_Antigo e RSU_Maduro.

A análise das formas das curvas de adsorção indica que há grande afinidade entre os íons metálicos e os sítios de adsorção existentes nos RSUs. Conforme Gutierrez (2006), a alta afinidade dos metais pelo RSU, principalmente Cu, Pb e Zn, pode ter ocorrido em virtude da diversidade de

composição do material, que apresenta várias frações simultâneas para retenção dos metais.

O comportamento sortivo dos metais no material está, provavelmente, relacionado com os teores de matéria orgânica e ácidos húmicos (Quadro 6) contido nas amostras de RSU_Antigo e RSU_Maduro. Verifica-se, nas Figuras 6 a 9, que os metais foram mais adsorvidos no RSU_Antigo do que no RSU_Maduro, confirmando a influência positiva do tempo de aterramento na atividade química do material.

Quadro 9 - Parâmetros da equação de Langmuir para adsorção de Cu, Pb, Cd e Zn no RSU_Antigo e RSU_Maduro e, respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Metais	RSU_Antigo			RSU_Maduro		
	K	S_m	R^2	K	S_m	R^2
Cu	0,524	0,472	0,99	0,431	0,441	0,99
Pb	0,108	0,514	0,99	0,282	0,326	0,98
Cd	0,279	0,055	0,96	0,299	0,049	0,98
Zn 1ª Região	6,314	1,520	0,99	6,890	1,669	0,97
2ª Região	$4,1 \times 10^{-4}$	15,343	0,99	$1,24 \times 10^{-3}$	7,148	0,97

K = coeficiente relacionado com a energia de ligação ($L \text{ mg}^{-1}$) e S_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).

Os valores de R^2 variaram de 0,96 a 0,99, indicando excelente ajustamento da isoterma de Langmuir aos dados e descrevendo bem o fenômeno de adsorção dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco no RSU_Antigo e RSU_Maduro.

Verifica-se, no Quadro 9, que o coeficiente relacionado com a energia de ligação (K) apresentou, para os RSUs, a seqüência $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$. Já a capacidade máxima de adsorção (S_m) apresentou, para o RSU_Antigo, a seqüência $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$, enquanto no RSU_Maduro, houve inversão entre o Cu e Pb.

Em soluções mistas, a ordem de adsorção é seguida pela eletronegatividade dos íons ($\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$). Todavia, em virtude de diversos fatores, incluindo tipo de adsorbato e condições experimentais (ex.: concentração do metal, pH da solução, eletrólito suporte, força iônica etc.), diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal (Moreira, 2004a; Matos e Arruda, 2003; Sodré et al., 2001; Lamin et al., 1996; Siqueira, 1988).

Segundo McBride (1994), um dos fatores que explica o comportamento competitivo dos metais é o tipo de interação metal-superfície do solo, sendo a retenção de Zn e Cd mais dependente de interações eletrostáticas com os sítios de troca da fase sólida, e a retenção de Cu e Pb mais dependente de interações covalentes com as estruturas dos minerais.

O cádmio apresentou menor capacidade de adsorção e alto coeficiente relacionado com a energia de ligação. Isto indica que o metal ficou fortemente adsorvido aos RSU's, formando complexos altamente estáveis. Elevados valores de K indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material, oferecendo menor risco de contaminação ambiental. Resultado semelhante foi obtido por Elliot et al (1986), onde a quantidade de cádmio adsorvida por solos de planície da Costa Atlântica foi menor em relação aos metais Pb, Cu e Zn. Çay et al. (2004) também observaram que o Cd é menos adsorvido quando o cobre está presente na solução.

O fato de o zinco apresentar maior capacidade máxima de adsorção nos RSUs pode estar associado a alta concentração (Quadro 5) deste íons, em relação aos outros íons competidores, no percolado, demonstrando a importância da força iônica no processo de adsorção/dessorção. Al-Degsa et al., (2006), avaliando a remoção de Zn, Pb e Co por um material contendo silicato e carbonato, também obtiveram maior capacidade máxima de adsorção para o Zn.

As isotermas de Langmuir nos RSUs apresentaram duas regiões de adsorção para o zinco, sugerindo que este elemento possa estar ligado aos sítios de adsorção das partículas de duas formas diferentes. Na primeira região, elevados valores de K e baixos valores de S_m , indicam que os RSUs adsorvem quantidade relativamente baixa de zinco, mas a energia que o mantém adsorvido é caracterizada pela formação de complexos altamente estáveis. Na segunda região, baixos valores de K e elevados valores de S_m indicam, conforme Sodré et al (2001), ocorrência de ligações de caráter eletrostático e, ou, força de van der Waals.

4.2.2. Resíduo da Constru o Civil

O RCC apresentou elevado pH (9,1) e, ao entrar em contato com a soluço, possibilitou a rea o dos metais com a forma o de hidróxido, precipitando-os na superfície do RCC.

Isotermas de Langmuir (Equação 5) ajustadas aos dados experimentais de adsorção dos metais Cd, Cu, Pb e Zn, são apresentadas nas Figuras 10 a 13 e, seus parâmetros e coeficiente de determinação (R^2) estão apresentados no Quadro 10.

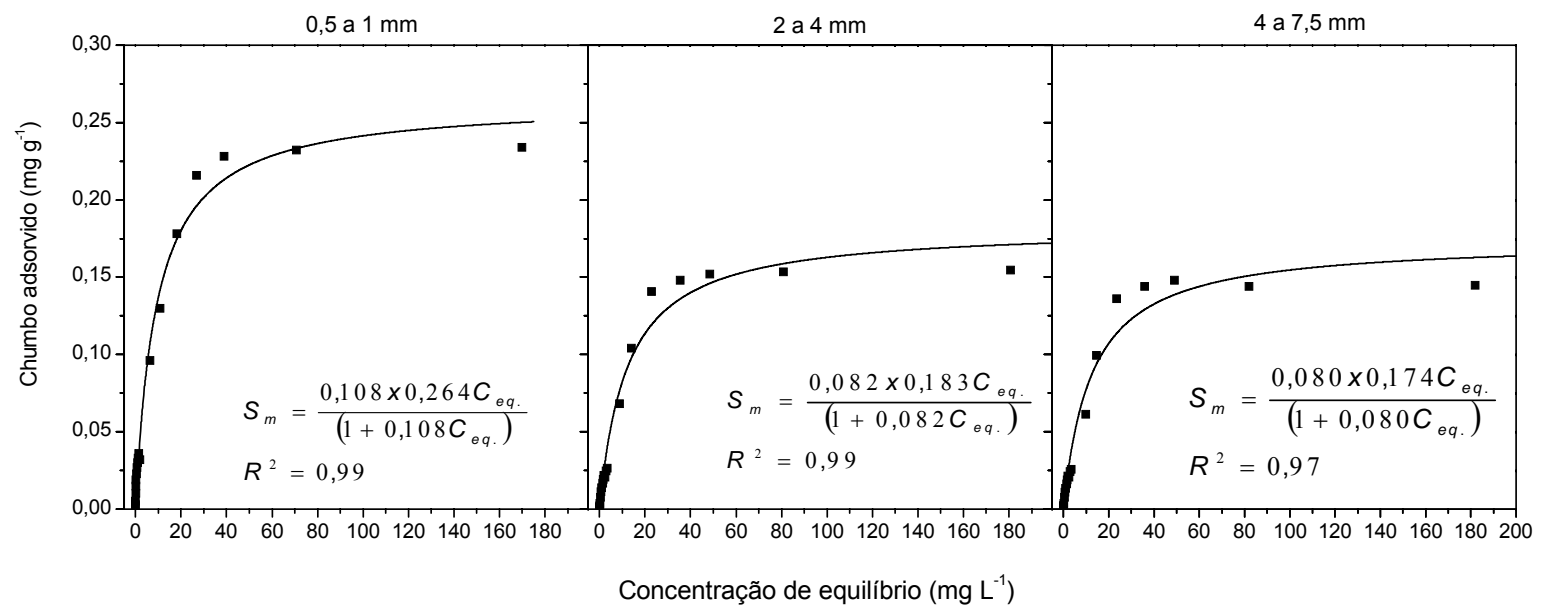


Figura 10 - Adsorção de íons Pb²⁺ no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.

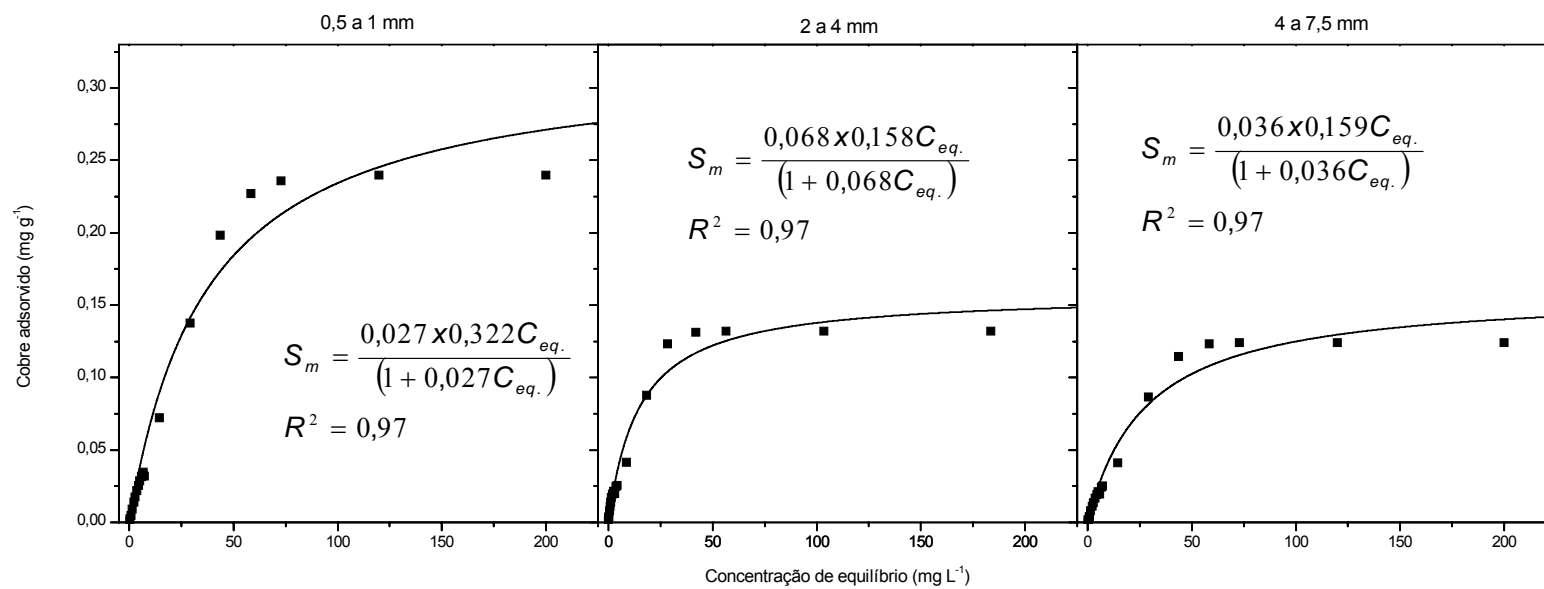


Figura 11 - Adsorção de íons Cu^{2+} no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.

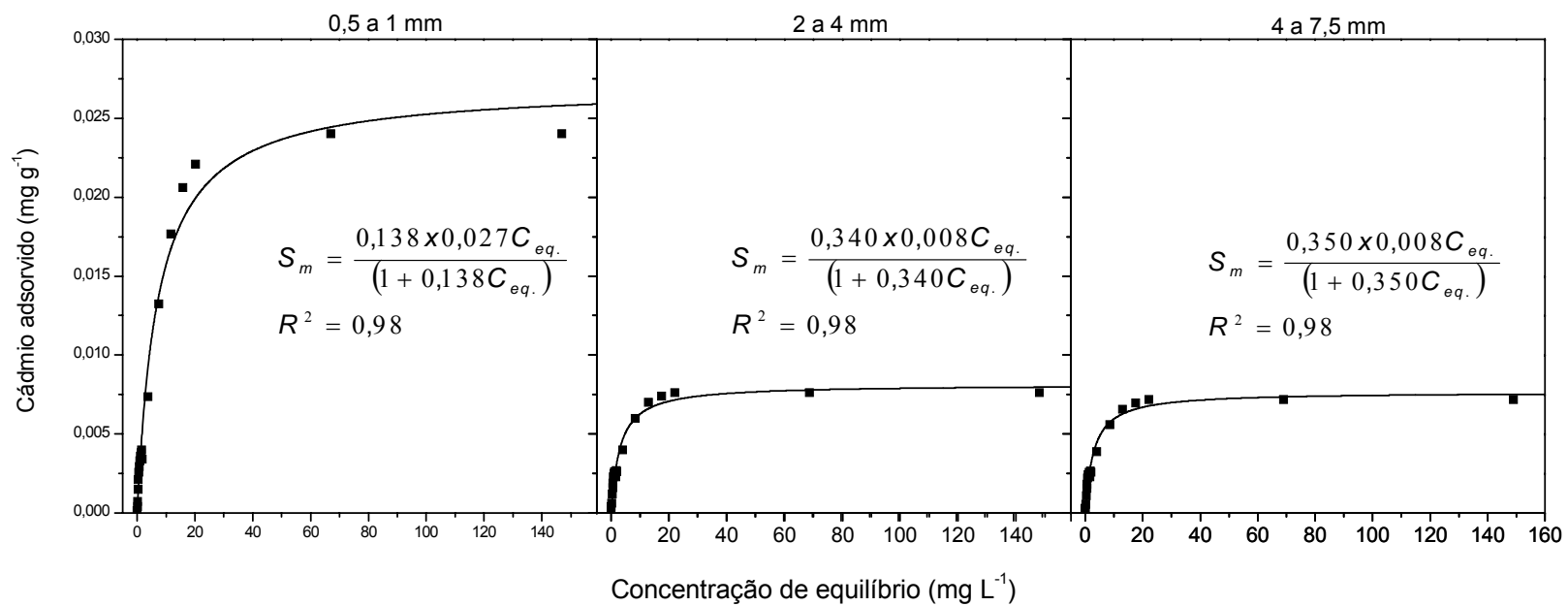


Figura 12 - Adsorção de íons Cd²⁺ no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.

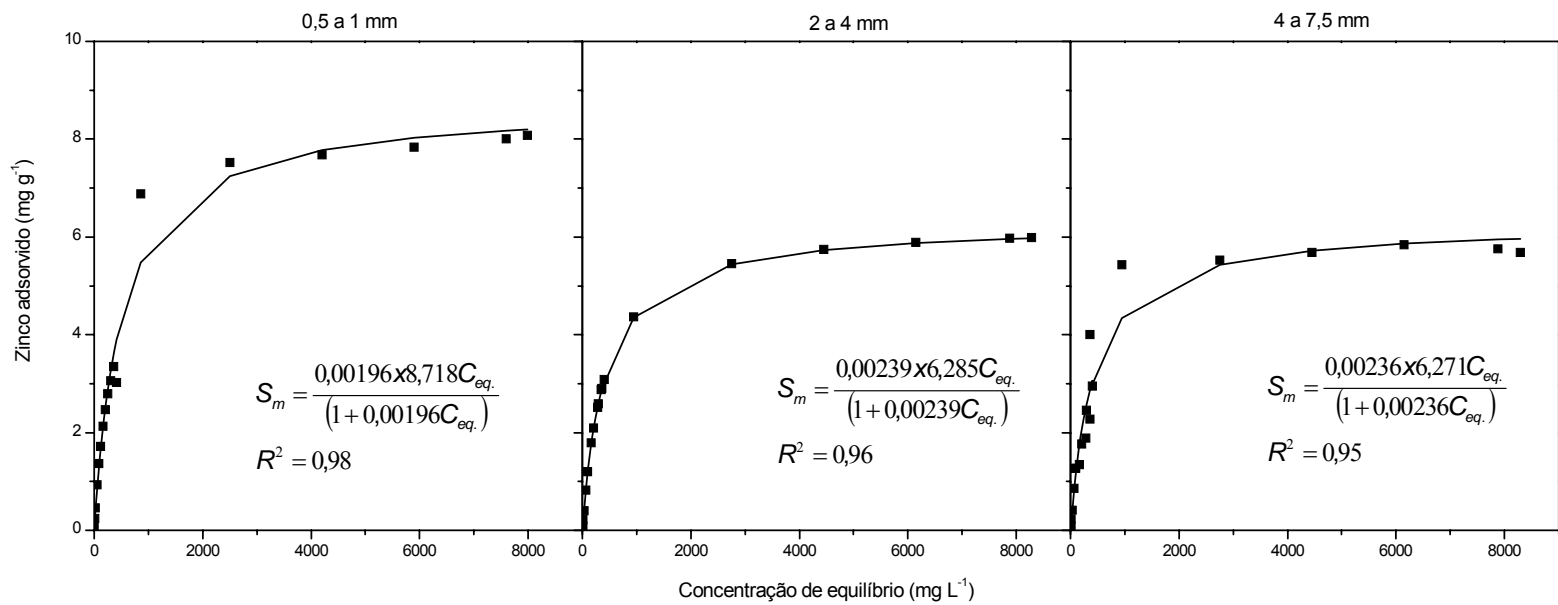


Figura 13 - Adsorção de íons Zn²⁺ no RCC, nas frações granulométricas 0,5 a 1; 2 a 4 e 4 a 7,5 mm.

Como previsto, a sorção apresentou relação direta com a superfície de contato (Figuras 10 a 13), ocorrendo maior sorção nas menores frações granulométricas, as quais apresentam maiores superfícies de contato. Os coeficientes de determinação (R^2) para os ajustes das equações de Langmuir variaram de 0,95 a 0,98, indicando excelente ajustamento aos dados e descrevendo bem o fenômeno de sorção do cádmio, cobre, chumbo e zinco no RCC.

A sorção, por ser um fenômeno de superfície, é dependente da área superficial do adsorvente. O processo de pulverização da amostra faz com que aumente a superfície específica do material e que os sítios ativos fiquem mais expostos, facilitando a reação. Moreira (2004b), avaliando remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} de efluentes da galvanoplastia por vermicomposto de esterco bovino, observou acréscimos de 18, 26 e 13% na adsorção destes metais, respectivamente, quando o tamanho da partícula variou de 2 para 0,21 mm. Também, Matos e Arruda (2003) obtiveram acréscimo de 37, 36, 32 e 5% na adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, quando o tamanho da partícula de vermicomposto variou de 600 para 150 μm .

Quadro 10 - Parâmetros da equação de Langmuir para adsorção de Cu, Pb, Cd e Zn no RCC, nas três frações granulométricas avaliadas, e respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Metais	Frações granulométricas								
	0,5 a 1 mm			2 a 4 mm			4 a 7,5 mm		
	K	S_m	R^2	K	S_m	R^2	K	S_m	R^2
Cu	0,027	0,322	0,97	0,068	0,158	0,97	0,036	0,159	0,97
Pb	0,108	0,264	0,99	0,082	0,183	0,98	0,080	0,174	0,97
Cd	0,138	0,027	0,98	0,34	0,008	0,98	0,350	0,008	0,98
Zn	$1,96 \times 10^{-3}$	8,718	0,98	$2,39 \times 10^{-3}$	6,285	0,96	$2,36 \times 10^{-3}$	6,271	0,95

K= coeficiente relacionado com a energia de ligação (L mg^{-1}) e S_m = Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).

Pode-se observar, no Quadro 10, que a capacidade máxima de adsorção (S_m), para a fração granulométrica de 0,5 a 1 mm, apresentou a seqüência $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Já para as frações 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm. ocorreu inversão entre Pb e Cu. Para os valores do coeficiente relacionado com a energia de ligação (K), nas três frações granulométricas, a seqüência foi $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$.

Comparando-se o RSU e RCC (Quadros 9 e 10), observa-se que a seqüência de adsorção para a menor fração granulométrica foi a mesma obtida para o RSU_Maduro, enquanto para as demais frações, a seqüência foi a mesma do RSU_Antigo. Assim, para ambos os resíduos, o Zn e o Cd foram os metais mais retidos e menos retidos, respectivamente, enquanto para o Pb e Cu ocorreu inversão na seqüência de adsorção, quando os resíduos apresentaram menor teor de matéria e menor granulometria. Todavia, diversos fatores podem influenciar a afinidade do metal pelo resíduo, resultando em diferentes seqüências de adsorção (Moreira, 2004a; Matos e Arruda, 2003; Sodré et al., 2001; Lamin et al., 1996; Siqueira, 1988).

Também, verifica-se que o RSU_Antigo apresentou maior capacidade de retenção dos metais, seguido pelo RSU_Maduro e o RCC nas granulometrias 0,5 a 1 mm; 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm. Assim, maior eficiência de remoção foi obtida quando o resíduo apresentou maior tempo de aterramento (RSU_Antigo) e, no caso do RCC, aquele de menor granulometria (0,5 a 1 mm). Quando o tempo de aterramento aumenta, ocorre maior estabilização da matéria orgânica, enquanto, que a menor granulometria proporciona maior área específica, ocorrendo maior interação do resíduo com os metais no percolado, reduzindo o potencial poluidor.

Carvalho (2005) verificou que a presença de RCC em sistema com recirculação de percolado de RSU diminui o potencial poluidor, reduzindo concentrações de metais e matéria orgânica. Nos estudos efetuados por Gutierrez (2006) confirmaram que a camada de RCC foi importante para a melhoria geral da qualidade do percolado recirculado em colunas de RSU. Sousa (1998) encontrou menores concentrações de metais pesados em amostras de solo coletadas abaixo das células-base do Aterro Sanitário de Belo Horizonte, onde o RSU foi depositado sobre uma camada de RCC, do que nas amostras de solo coletadas em áreas que não receberam este resíduo.

Os resultados obtidos neste trabalho (Quadros 10) corroboram os apresentados na literatura (Gutierrez, 2006; Carvalho, 2005; Sousa, 1998) de que o RCC proporciona eficiente remoção de metais dos percolados, podendo ser utilizado na base de aterro sanitário, inclusive no início da operação do aterro, quando ainda não há resíduo orgânico estabilizado para receber o percolado de RSU_Fresco. Apesar da capacidade máxima de adsorção do

RCC ter sido menor que a do RSU (Quadros 9 e 10), para todos os metais avaliados, há de se ressaltar o potencial de seu uso em aterros sanitários, onde a presença de camada de RCC na base dos aterros pode funcionar como barreira “química” para metais pesados presentes no percolado.

4.3 Parâmetros de transporte dos metais Pb, Cu, Cd e Zn nos resíduos

4.3.1. Resíduo Sólido Urbano

Segundo Nielsen e Biggar (1962), as curvas de efluente são importantes para se estudar o transporte de solutos em meios porosos, uma vez que a obtenção do fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão são parâmetros importantes para a modelagem matemática do transporte de poluentes em meios porosos. O formato da curva deslocada para direita (maiores valores do fator de retardamento) é indicativo da existência de interação solo-soluto, resultando em retenção do metal por quaisquer dos mecanismos: adsorção ao complexo de troca, adsorção específica e precipitação.

No experimento de mobilidade de metais foram necessários, em média, quatro dias de coleta ininterrupta de efluentes, por repetição, para que todo o líquido contido no frasco de Mariotte, de 5 L de volume, percolasse nas colunas de lixiviação, devido a baixa permeabilidade apresentada pelos RSUs ao percolado.

Nas colunas de lixiviação contendo RSUs foram utilizados água deionizada, percolado contendo concentrações médias de Pb, Cu, Cd e Zn, 5 e 25 vezes estas concentrações. Em virtude da alta concentração de cloreto no percolado (450 mg L^{-1}), ao adicionar chumbo ocorria a sua precipitação na forma de cloreto de chumbo (PbCl_2), sendo, portanto, necessário adicionar Pb em excesso de modo a conseguir concentração de Pb igual a $0,135 \text{ mg L}^{-1}$.

As curvas de efluente do cádmio, chumbo, cobre e zinco, para as concentrações médias destes metais no percolado de aterro sanitário, 5 e 25 vezes esses valores, estão apresentadas nas Figuras 14 a 19, tendo sido obtidas após ajustamento teórico aos dados experimentais, utilizando-se o programa computacional DISP (2006).

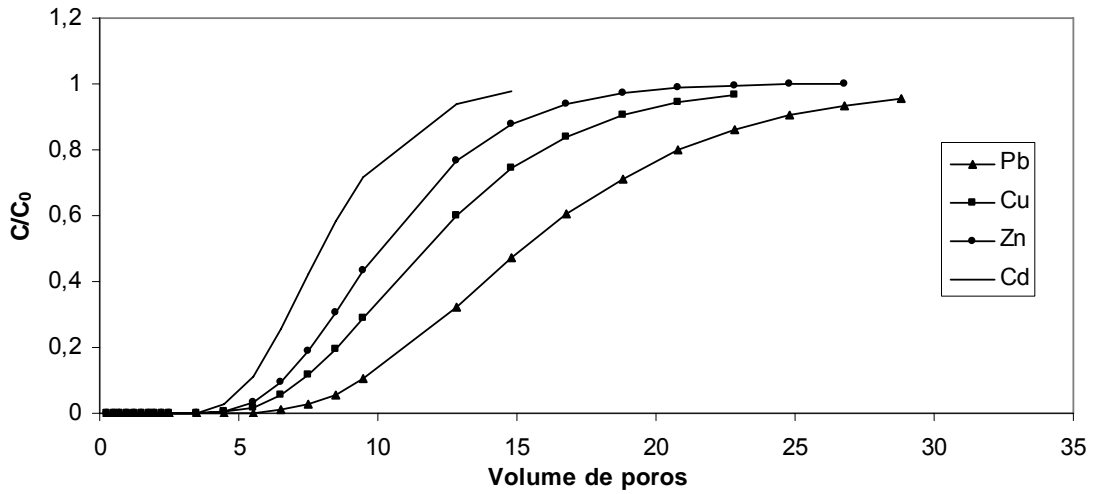


Figura 14 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Antigo, obtidas utilizando-se as concentrações médias encontradas em percolados de aterros sanitários.

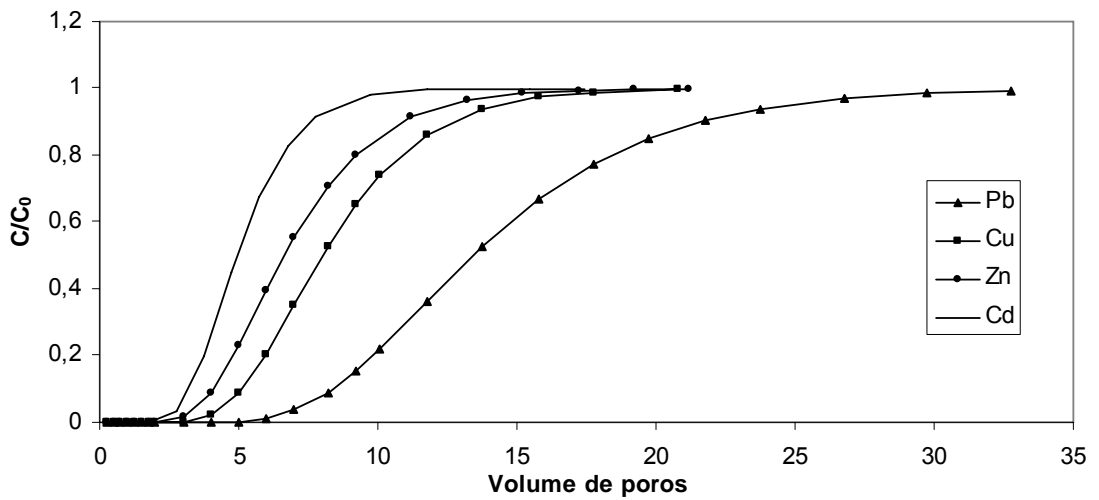


Figura 15 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Maduro, obtidas utilizando-se as concentrações médias encontradas em percolados de aterros sanitários.

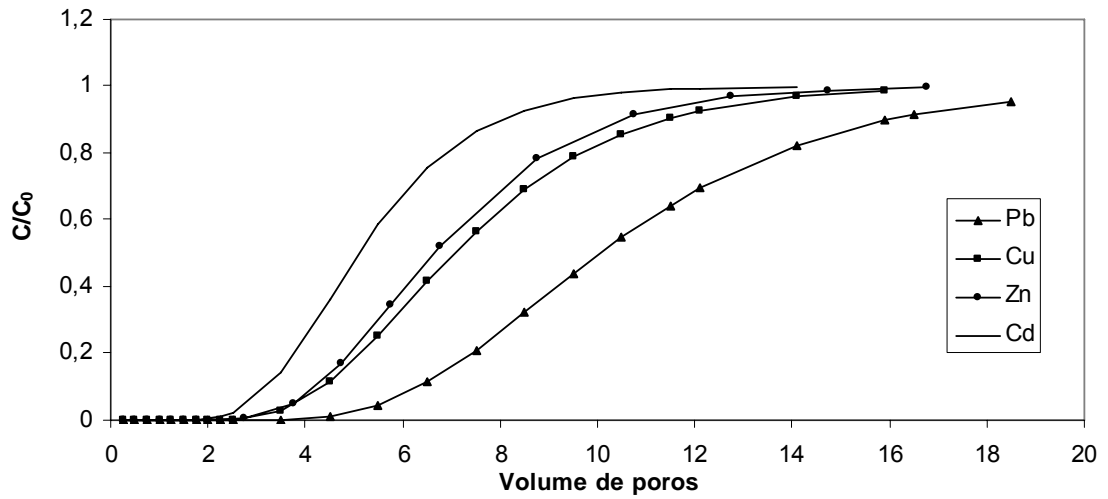


Figura 16 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Antigo, obtidas utilizando-se concentrações 5 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários.

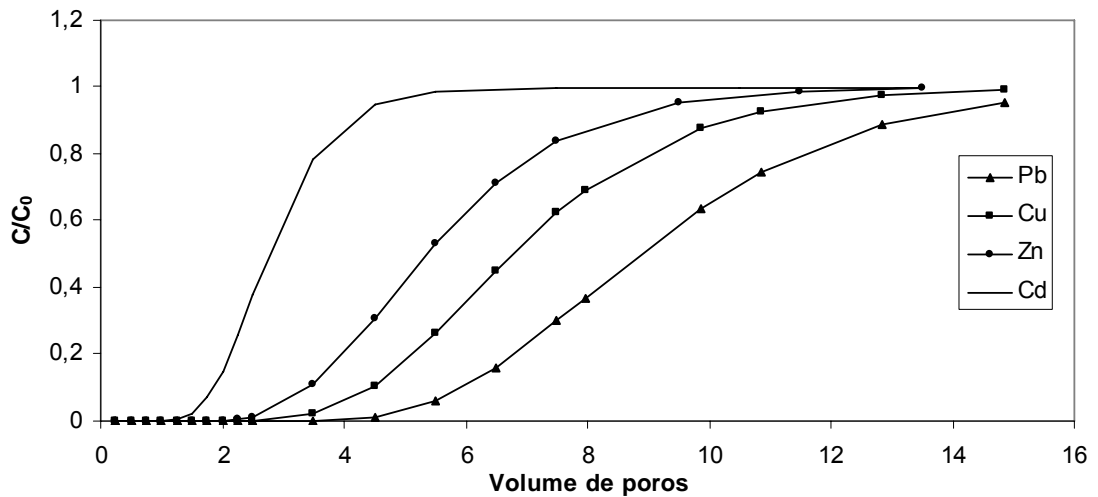


Figura 17 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Maduro, obtidas utilizando-se concentrações 5 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários.

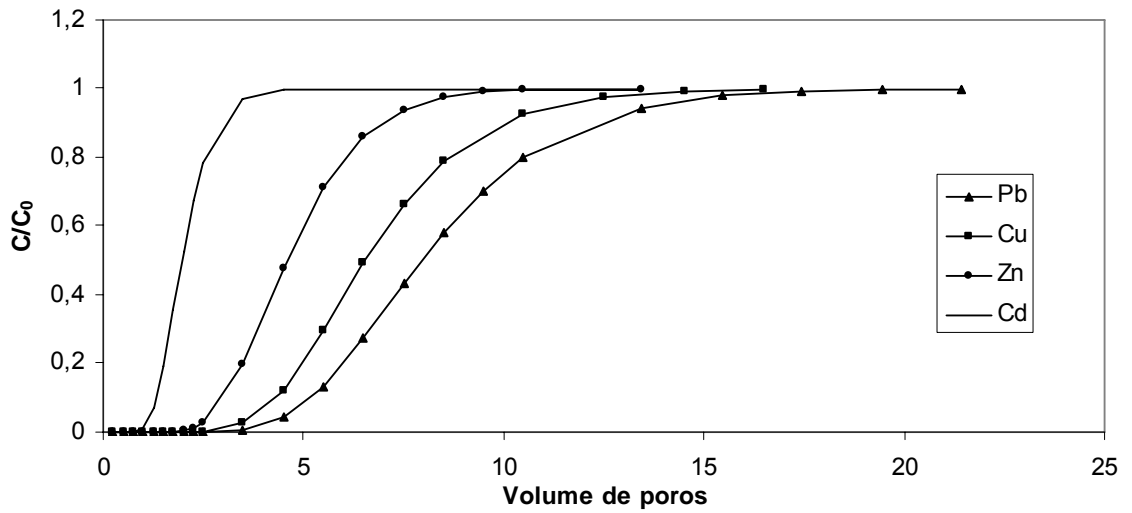


Figura 18 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Antigo, obtidas utilizando-se concentrações 25 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários.

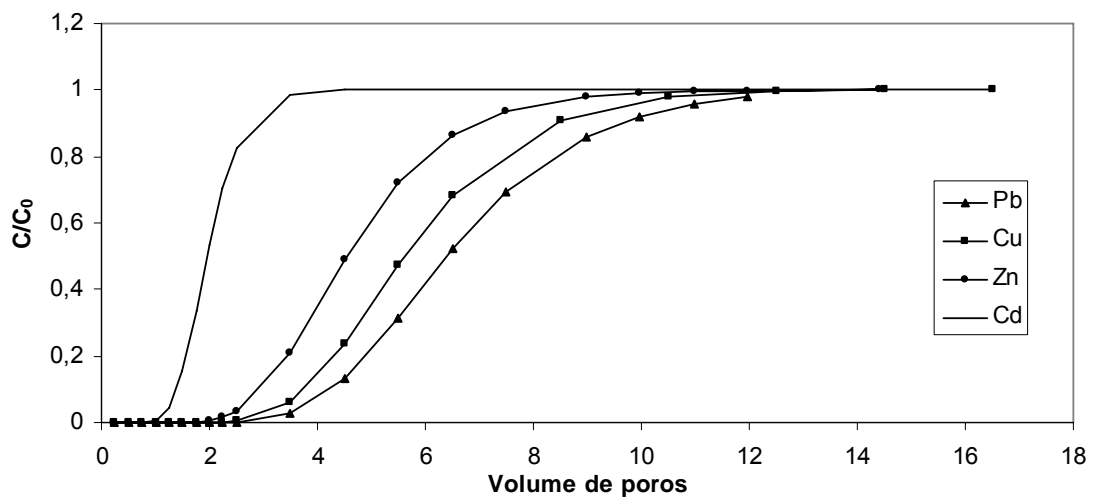


Figura 19 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio no RSU_Maduro, obtidas utilizando-se concentrações 25 vezes maiores que as médias encontradas em percolados de aterros sanitários.

No Quadro 11 estão apresentados os valores do número de Peclet, do fator de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do cádmio, chumbo, cobre e zinco para o RSU_Antigo e RSU_Maduro.

Quadro 11 - Valores médios do número de Peclet, fator de retardamento (R) e coeficiente de dispersão-difusão ($D \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$) do cádmio, chumbo, cobre e zinco para o RSU_Antigo e RSU_Maduro.

Material	Percolado*	Metais											
		Pb			Cu			Zn			Cd		
		Peclet	R	D	Peclet	R	D	Peclet	R	D	Peclet	R	D
RSU_Antigo	1	13,55	16,30	9,79	14,14	12,43	9,38	17,69	10,60	7,49	20,91	8,34	6,40
	2	14,46	10,75	7,41	13,72	7,56	7,81	15,27	7,07	7,01	15,57	5,41	6,88
	3	17,45	8,39	7,44	18,32	6,90	7,09	18,97	4,82	6,85	20,12	2,05	6,42
RSU_Maduro	1	13,93	14,37	9,37	15,45	8,53	8,45	12,94	7,16	10,08	17,95	5,22	7,27
	2	16,25	9,28	7,23	18,29	7,14	7,94	16,21	5,67	8,96	20,48	2,88	7,09
	3	19,62	6,72	7,14	20,29	5,89	6,90	18,12	4,80	7,73	20,17	2,02	4,97

*Percolado com concentração médias dos metais (1), 5 vezes a concentração média destes metais no percolado (2) e 25 vezes a concentração média destes metais no percolado (3).

No Quadro 11, pode-se observar que, para todos os resíduos e, nas três concentrações estudadas, o chumbo e o cobre apresentaram maiores valores do fator de retardamento do que o cádmio e zinco. Resultado semelhante foi obtido por Matos (1995), que também encontrou maior interação do cobre e chumbo em solo, que as obtidas para o cádmio e zinco.

O chumbo foi o metal que apresentou maior interação com os RSUs, nas três concentrações estudadas, o que pode ser verificado pelo maior valor do fator de retardamento, quando comparados aos obtidos para os demais metais estudados. Para Nielsen e Biggar (1962), maiores valores do fator de retardamento representam maior interação entre o soluto e o solo.

Os valores de retenção para os RSUs foram superiores àqueles obtidos por Carvalho (2001) e Lange et al. (2002), porém, inferiores aos obtidos Chalermyanont et al. (2008), que estudaram adsorção destes metais em solo de área de disposição de resíduos sólidos urbanos.

A seqüência de retenção, para os RSUs, nas três concentrações, foi $Pb > Cu > Zn > Cd$. Seqüência semelhante foi obtida por Carvalho (2001), Lange et al. (2002) e Chalermyanont et al. (2008).

Considerando as concentrações dos metais cádmio, chumbo, cobre e zinco no fluido deslocador (Quadro 11), verificam-se maiores valores do fator retardamento nas menores concentrações, em virtude da menor disputa pelos sítios de troca disponíveis. Para Elbachá (1989), o aumento na concentração dos metais na solução provoca aumento da velocidade de reação, fazendo com que elas ocorram num menor intervalo de tempo, esgotando mais rapidamente a capacidade reativa do material poroso.

Os valores do fator de retardamento indicam que o RSU_Antigo apresentou maior capacidade em reter metais pesados que o RSU_Maduro, uma vez que este parâmetro expressa indiretamente a capacidade do resíduo em reter íons. Este fato confirma os resultados obtidos nos ensaios de determinação da capacidade máxima de adsorção, indicando, portanto, que é recomendável a recirculação do percolado coletado em células de RSU_Fresco em células mais antigas do aterro sanitário.

A seqüência de valores de D , para os RSUs, nas três concentrações, foram as mesmas obtidas para o fator de retardamento $Pb > Cu > Zn > Cd$.

O número de Peclet (P) é um parâmetro que ajuda na determinação do tipo de transporte predominante. Segundo classificação proposta por

Gonçalves (2007) e Sun (1995), os RSUs, nas três concentrações, apresentaram como processo predominante de transporte a dispersão mecânica, uma vez que P foi superior a 10 e inferior a 100.

Assim, em RSU_Antigo, onde há maior quantidade de matéria orgânica estabilizada, ocorre menor permeabilidade e conseqüente velocidade de avanço do percolado menor, havendo maior tempo de contato dos cátions com os sítios de adsorção, resultando numa maior remoção dos metais.

4.3.2 Resíduo da Construção Civil

As curvas de efluente do cádmio, chumbo, cobre e zinco, nas três frações granulométricas do RCC (0,5 a 1 mm, 1 a 2 mm e 4 a 7,5 mm), para a concentração médias destes metais no percolado de aterro sanitário, 5 e 25 vezes estes valores de concentração média, foram obtidas pelo ajustamento de modelos teóricos aos dados experimentais, usando o programa computacional DISP e estão apresentadas nas Figuras 20 a 28.

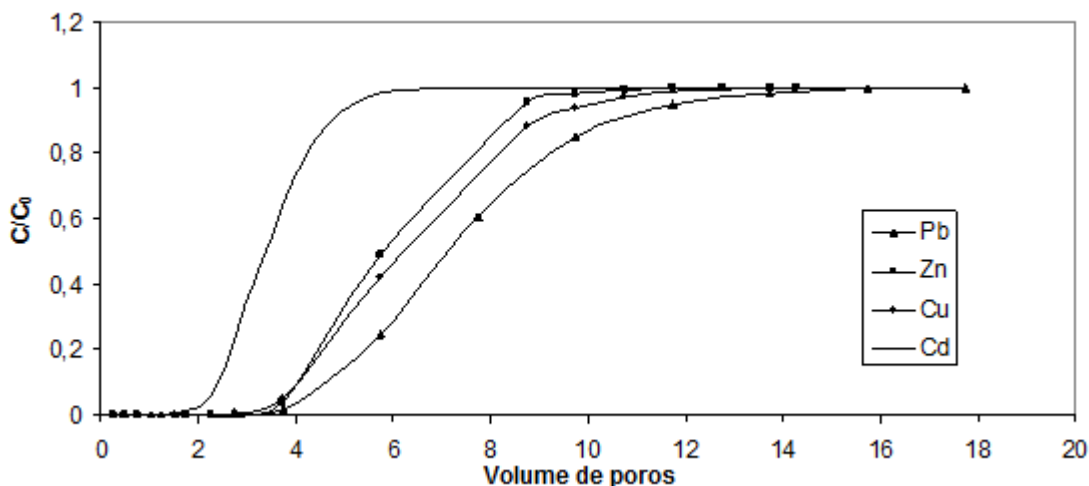


Figura 20 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações médias de percolados encontrados em aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 0,5 a 1 mm.

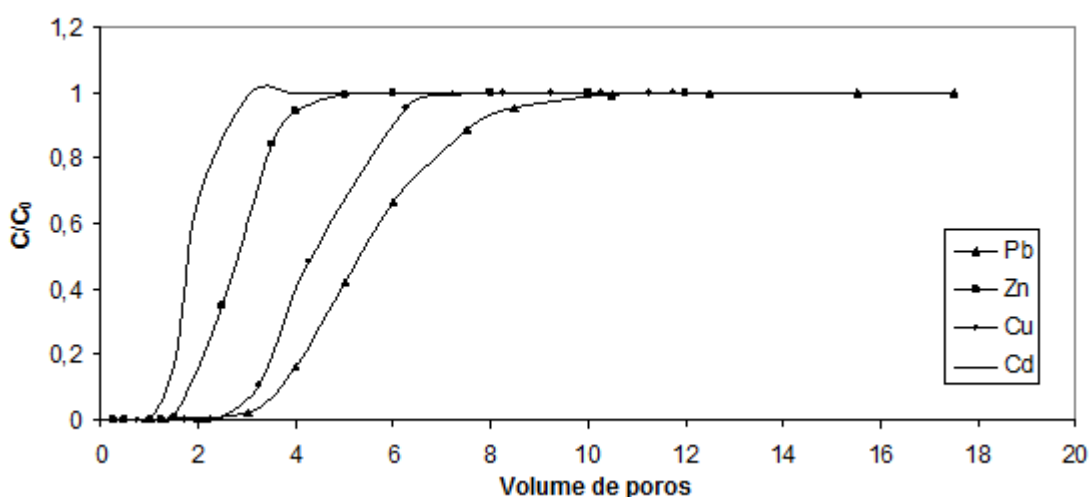


Figura 21 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 5 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 0,5 a 1 mm.

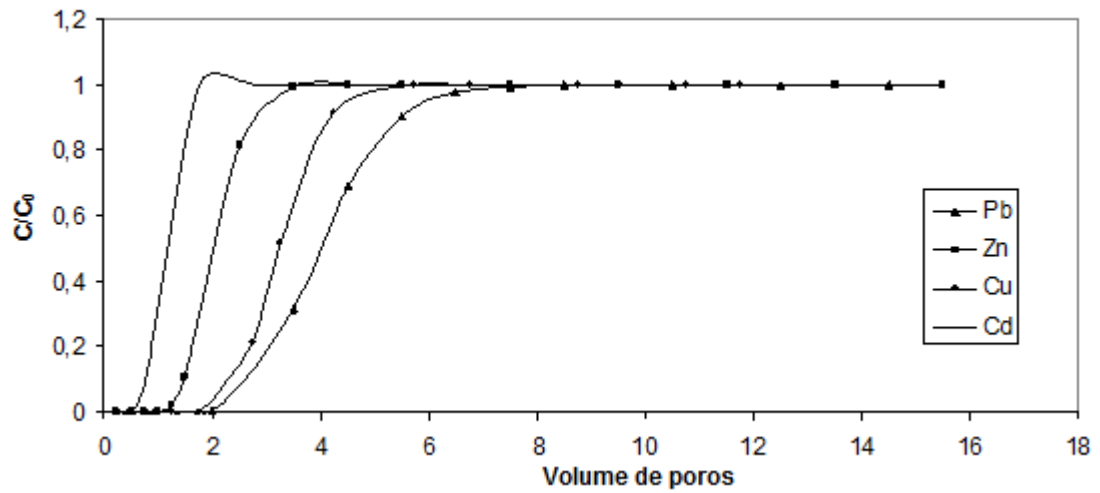


Figura 22 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 25 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 0,5 a 1 mm.

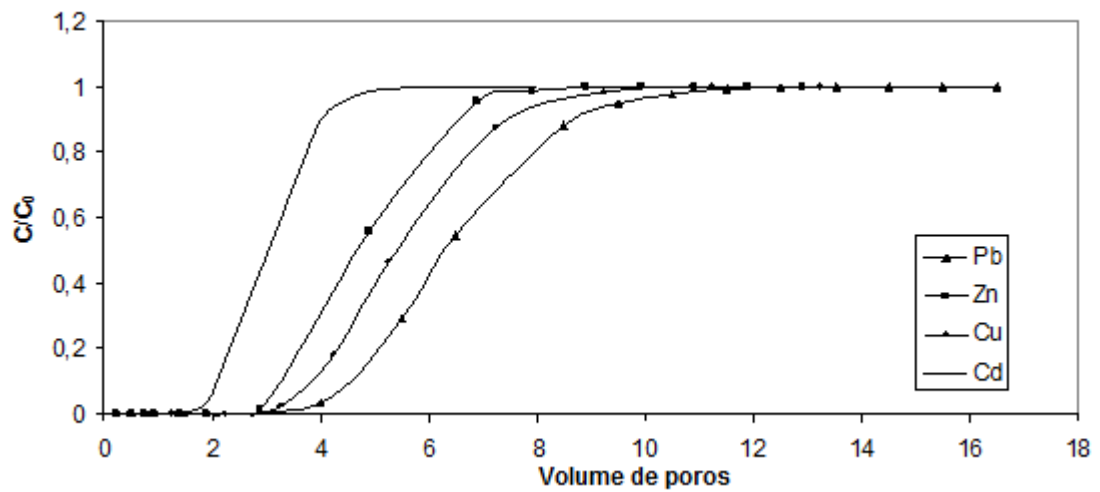


Figura 23 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações médias de percolados encontrados em aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 2 a 4 mm.

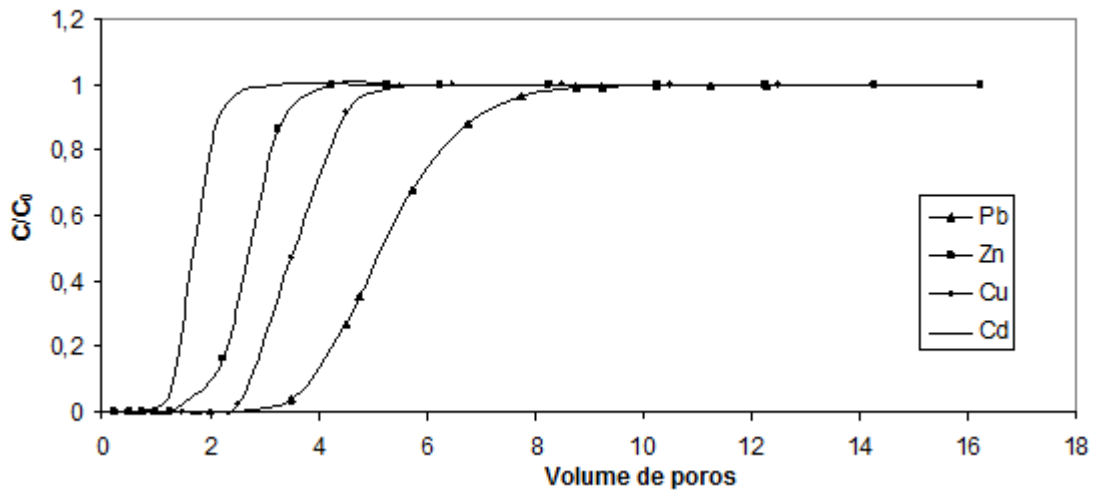


Figura 24 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 5 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 2 a 4 mm.

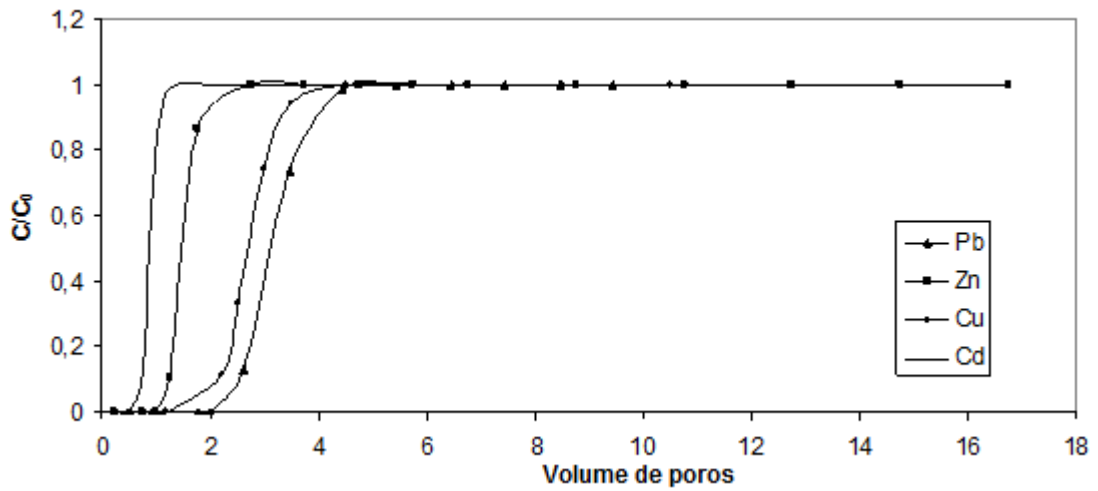


Figura 25 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 25 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 2 a 4 mm.

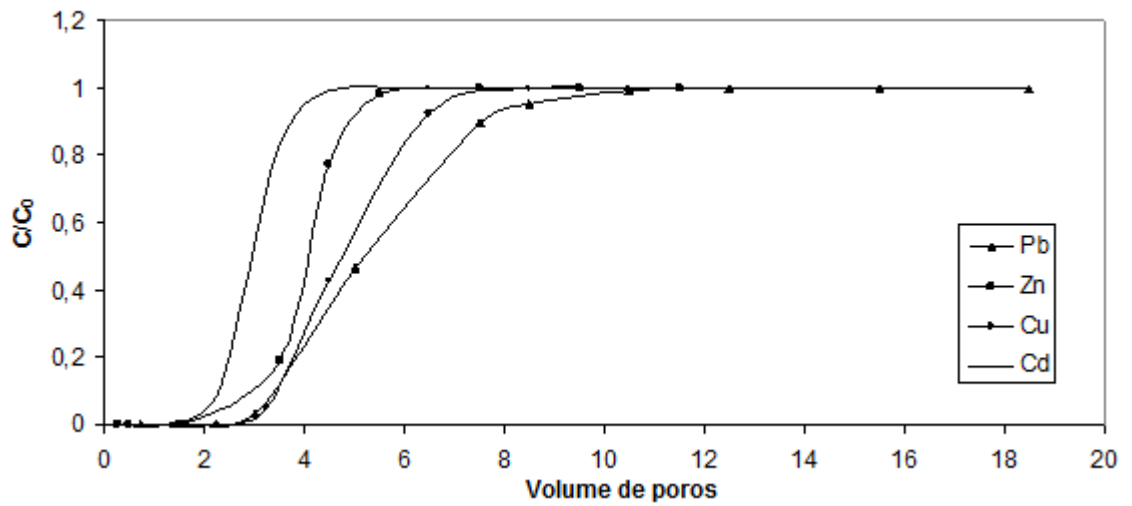


Figura 26 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações médias de percolados encontrados em aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 4 a 7,5 mm.

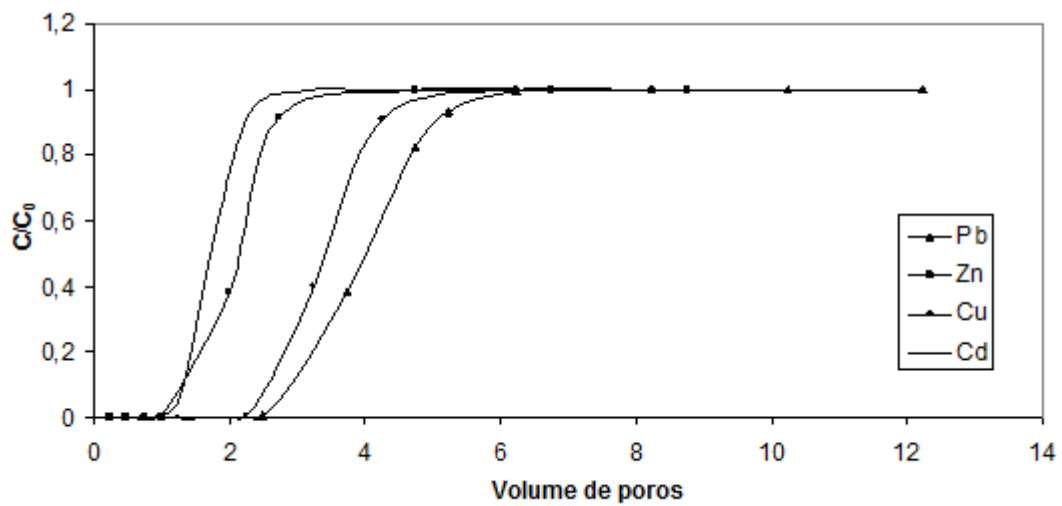


Figura 27 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 5 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 4 a 7,5 mm.

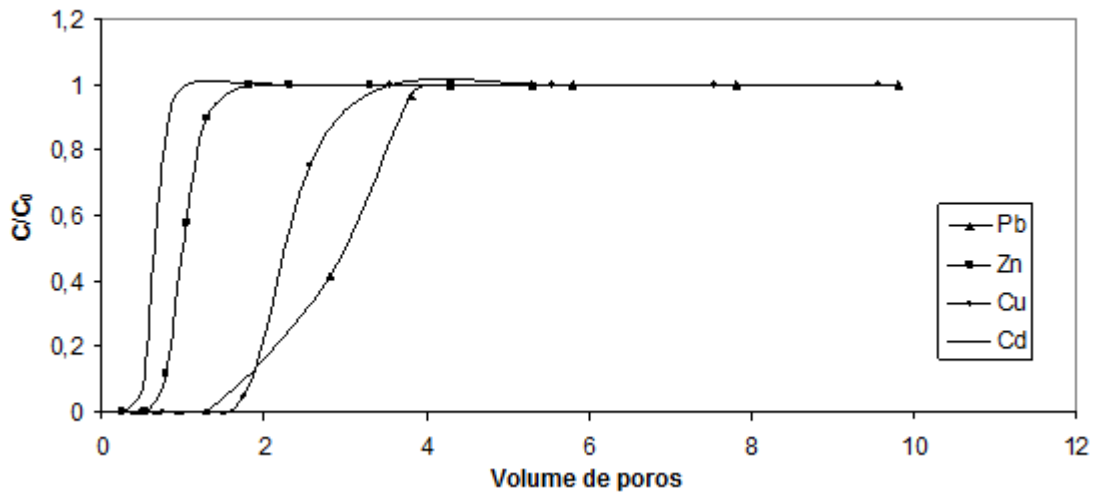


Figura 28 – Curvas de efluente de chumbo, cobre, zinco e cádmio (concentrações 25 vezes os valores médios encontrados em percolados de aterros sanitários) no RCC, na fração granulométrica 4 a 7,5 mm.

No Quadro 12 estão apresentados os valores do número de Peclet, do fator de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do cádmio, chumbo, cobre e zinco para as três frações granulométricas de RCC estudadas.

Lima (1999), analisando a constituição química do RCC, concluiu que os compostos de maior abundância são SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , TiO_2 , P_2O_5 e CaCO_3 . Considerando-se que esses compostos químicos podem se dissociar em meio aquoso, proporcionando, além de aumento no pH do meio, a formação de hidróxidos com os metais, acredita-se que as remoções dos metais, ocorreram devido à presença deles no RCC. Segundo Dal Bosco et al. (2004), a remoção de metais de efluentes aquosos tem sido feita, na maior parte das vezes, pela precipitação com CaO , composto que está presente em grandes concentrações no RCC. A reação destes compostos, com os metais em solução pode proporcionar a precipitação deles como hidróxidos, sendo, desta forma, removidos do percolado. O que pode ser verificado pelo elevado valor do fator de retardamento (Quadro 12).

Quadro 12 - Valores médios do número de Peclet, fator de retardamento (R) e coeficiente de difusão (D, cm² h⁻¹) do cádmio, chumbo, cobre e zinco para o RCC nas três frações granulométricas

Fração granulométrica do RCC	Percolado*	Metais											
		Pb			Cu			Zn			Cd		
		Peclet	R	D	Peclet	R	D	Peclet	R	D	Peclet	R	D
0,5 a 1 mm	1	20,34	7,48	38,89	20,91	6,40	37,64	32,62	5,97	26,34	27,95	3,49	32,92
	2	23,64	5,51	38,62	48,33	4,41	23,55	33,60	2,82	27,17	31,14	1,86	19,22
	3	23,62	4,09	30,20	49,47	3,20	14,42	34,02	2,07	20,97	69,11	0,96	10,32
2 a 4 mm	1	30,53	6,52	34,07	29,30	5,55	35,50	39,48	4,89	26,34	164,27	3,00	18,33
	2	38,50	5,31	25,72	65,75	3,60	17,40	62,71	2,72	27,17	47,41	1,73	22,26
	3	78,08	3,16	20,93	69,94	2,73	23,37	97,84	1,51	20,92	92,52	0,90	17,76
4 a 7,5 mm	1	21,35	5,37	40,19	39,01	4,81	22,00	82,08	4,06	10,46	53,25	2,97	16,11
	2	55,52	4,04	20,61	68,83	3,44	14,25	55,55	2,16	17,66	52,81	1,78	18,57
	3	88,49	2,93	12,67	77,84	2,32	14,68	51,16	1,02	22,36	60,17	0,67	19,01

*Percolado com concentração médias dos metais (1), 5 vezes a concentração média destes metais no percolado (2) e 25 vezes a concentração média destes metais no percolado (3).

No Quadro 12, verifica-se que a diminuição do tamanho das partículas do RCC (menor granulometria) ocasionou aumento fator de retardamento, fazendo com que as curvas de eluição, para um mesmo metal, se deslocassem para a direita. Como o fator de retardamento (R) depende das interações entre as fases líquida e sólida que ocorrem durante a percolação da solução na coluna contendo RCC, maiores valores de R são esperados para menores granulometrias, em virtude da ocorrência da maior interação íon-colóide e menor velocidade de avanço. Este comportamento também ocorreu nas isotermas de adsorção, já que a sorção é um fenômeno de superfície.

Menores valores de R no RCC foram obtidos com aumento da concentração dos metais no percolado. Aumentando-se a concentração dos metais no fluido deslocador, mais rapidamente os sítios de adsorção serão saturados e, conseqüentemente, menores valores de R são obtidos.

A seqüência de interação entre os metais presentes no percolado e o RCC (Pb>Cu>Zn>Cd), nas três frações granulométricas, foi a mesma obtida para os RSUs, sendo o chumbo o metal com maior valor de R.

Também, no Quadro 12, pode-se observar que o Cd, na maior concentração, apresentou valores de R inferiores a unidade. Segundo Ferreira (2003), isto indica que apenas uma fração da fase líquida participa do processo de transporte de soluto, ocorrendo exclusão catiônica.

A seqüência de valores de D, para os RCC, nas três frações granulométricas, foram as mesmas obtidas para o fator de retardamento Pb>Cu>Zn>Cd.

Em relação ao número de Peclet (P), observam-se, no RCC em todas as frações granulométricas, valores superiores a 10 e inferiores a 100, resultando, segundo Gonçalves (2007) e Sun (1995), num transporte de soluto predominantemente por dispersão mecânica.

Comparando-se os diferentes resíduos estudados (Quadros 11 e 12) observa-se que o teor de matéria orgânica e a granulometria influenciaram a mobilidade dos metais. O RSU_Antigo apresentou menor mobilidade dos metais, o que pode ser verificado pela maior capacidade de adsorção e fator de retardamento, enquanto nas diferentes granulometrias de RCC avaliadas, menores granulometria proporcionaram menor mobilidade aos metais. Assim, maiores eficiências de remoção dos metais foram obtidas pela seguinte ordem:

RSU_Antigo> RSU_Maduro>RCC (0,5 a 1mm) >RCC (2 a 4mm) >RCC (4 a 7 mm).

5. CONCLUSÕES

Para as condições do experimento e de acordo com os resultados concluiu-se que:

- os melhores ajustes das isotermas de adsorção foram obtidos utilizando-se o modelo de Langmuir;
- a capacidade máxima de adsorção para o RSU_Antigo e RCC nas frações granulométricas de 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm apresentou a seqüência Zn>Pb>Cu>Cd; Já para o RSU_Maduro e RCC na fração granulométrica de 0,5 a 1 mm, a seqüência foi Zn>Cu>Pb>Cd;
- para os resíduos estudados (RSU_Antigo, RSU_Maduro e RCC), obteve-se fatores de retardamento na seguinte seqüência Pb>Cu>Zn>Cd;
- o aumento da granulometria do RCC resultou em menores valores do fator de retardamento;
- o RSU_Antigo apresentou maior capacidade de retenção dos metais do percolado de aterro sanitário, seguido pelo RSU_Maduro e RCC nas granulometrias 0,5 a 1 mm; 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm;
- a maior capacidade do RSU_Antigo em reter os metais pesados que o RSU_Maduro indica ser recomendável a recirculação do percolado coletado em células de RSU_Fresco em células mais antigas do aterro sanitário;
- apesar do RCC não apresentar igual capacidade de retenção de metais que os RSUs, há de se ressaltar o potencial de seu uso em aterros sanitários, notadamente nos mais novos, tendo em vista que pode funcionar como

barreira “química” para metais pesados presentes no percolado, enquanto não se dispõe de células de lixo mais velhos para fazer a recirculação.

6. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES. A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6B, p.1145-1154, 2002.

ALBERTINI, S., CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Determinação de isotermas de adsorção de *Saccharomyces cerevisiae* empregando acetato e sulfato de cádmio. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, n.2, p. 248-253, 2007

AL-DEGSA, Y. S.; EL-BARGHOUTHIA, M. I.; ISSAA, A. A.; KHRAISHEHB, M. A.; WALKERC, G. M. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, n. 40, p. 2645 – 2658, 2006.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1993. 338p.

AMARAL, A. S.; ANGHINONI, I. Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 36, nº 4, p.695-702, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - **Resíduos Sólidos - Classificação** - NBR 10.004 - 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - **Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos** – NBR 8419 – 1992.

AWWA/APHA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20th edition. New York, 1998

AZEVEDO, I. C. D.; NASCENTES, C. R.; MATOS, A. T.; AZEVEDO, R. F. Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em Latossolo compactado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.9, n.4, p.623-630, 2005.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos**, 1ª ed, v.1, São Carlos, EESC-USP, 1999.

BORGES JÚNIOR, J. C. F.; FERREIRA, P. A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.3, p.604–611, 2006.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Review paper: metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v.34, n.16, p. 3907-3916, 2000.

CARVALHO, A. L. **Contaminação de águas subsuperficiais em área de disposição de resíduos sólidos urbanos – o caso do antigo lixão de Viçosa (MG)**. Viçosa, MG: UFV, 2001. 147p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CARVALHO, A. L. **Efeitos da recirculação do percolado sobre a qualidade do efluente de lixo doméstico de diferentes idades**. Viçosa, MG: UFV, 2005. 116p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CARVALHO, A. L., MATOS, A. T.; HAMAKAWA, P. J.; AZEVEDO, R. F. Produção de percolado por resíduos sólidos urbanos de diferentes idades, na presença de resíduos da construção civil e sob recirculação. **Revista Engenharia na Agricultura**, v.14, n. 2, p 131-138, 2006.

ÇAY, S.; UYANÝK, A.; ÖZASYK, A. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 273–280. 2004.

CHALERMYANONT, T.; ARRYKUL, S.; CHAROENTHAISONG. N. Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals. **Waste Management**, 2008, "no prelo".

CHAN, G. Y. S.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. **Environmental Pollution**. v. 118, p. 393-399, 2002.

CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**. V. 32 (1), p. 125-135, 1998.

CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, v. 37, p. 3079–3086, 2003.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União n.53, de 18 de março de 2005.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. São Paulo-SP. 2a ed. IPT/CEMPRE, 2000.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v. 29, n.1, 2004.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise Química do Solo** (Metodologia). Viçosa: UFV, Impr. Univ., 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29).

ELBACHÁ, A. T. - **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos**. Rio de Janeiro, RJ: PUC. 1989. 178 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ELLIOT, H.A.; LIBERATI, M.R.; HAUNG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 15, p. 214–217, 1986.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 247p, 1997.

EMBRAPA - **Embrapa Informática Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 370p, 1999.

FERREIRA, P. A. **Drenagem**. Brasília, DF: ABEAS, Curso de Engenharia de Irrigação, 1987. (Módulo 11).

FERREIRA, P. A. **Manejo de água planta em solos salinos**. Viçosa: UFV, 2003. 111p. Apostila de aula do Curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola.

FLECK, E. **Sistema Integrado por Filtro Anaeróbio, Filtro Biológico de Baixa Taxa e Banhado Construído Aplicado ao Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS. 2003.

FIALHO, L. L. **Avaliação de vermicomposto como filtro para retenção de cobre, níquel e zinco de efluentes da indústria de galvanoplastia e sua aplicação no cultivo da alface**. Viçosa, MG: UFV. 2003. 87p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

FONSECA, R. A. D. **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando análise das componentes principais**. Viçosa, MG: UFV. 2005. 83p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

GONÇALVES, A. D. M. A. **Efeito da temperatura no transporte dos íons potássio e nitrato no solo**. São Paulo, SP: ESALQ/USP. 2007. 83 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, São Paulo.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW. A. **Chemistry of the elements**. Maxwell Macmillan International Editions. 1544 p, 1984

GUIDOLINI, J.; BARCELLOS, I.; PUGET, F. P.; HALASZ, M. R. T. Arranjos alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz. **Revista Educação e Tecnologia**. v. 1, nº1, p 1 – 11, 2005.

GUIMARÃES, C. R. **Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 163p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 2000.

GUTIERREZ, K. G. **Remoção de metais pesados de percolado submetido à recirculação em células de resíduo sólido urbano**. Viçosa, MG: UFV. 2006. 87p Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, 2006.

GUPTA, V. K.; JAIN, C.K.; ALI, I.; SHARMA M.; SAINI, V. K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. **Water Research**. v. 37, p. 4038-4044, 2003.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 321-328, 2004.

HE, P. J., XUE, J. F., SHO, L. M. LI, G. J.; LEE, D. J. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill. . **Water Research**. v. 40, p. 1465-1473, 2006.

HYPOLITO, R.; EZAKI, S. Íons de metais pesados em sistema solo-lixo-chorume-água de aterros sanitários da região metropolitana de São Paulo-SP. **Águas Subterrâneas**, v. 20, n. 1, p.99-114, 2006

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2002**. Disponível em : <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 de Agosto de 2008.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT. COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRE. **Lixo municipal. Manual de gerenciamento integrado**. 2. edição. São Paulo: CEMPRE, 2000, 370p.

IWAI, C. K. **Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos**. Bauru, SP, 2005. 205p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Faculdade de Engenharia e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ, V. H. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

JUCÁ, J. F. T. Destinação final dos resíduos sólidos no Brasil: situação atual e perspectivas. In: X SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Braga, Portugal – 16 a 19 de Setembro de 2002.

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

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1984.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 33, p.588-595, 2003.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Ed. Agronômica "CERES", 1985. cap.3, p.85.

LANGE, L. C.; SIMÕES, G. F.; FERREIRA, C. F. A.; COELHO, H. M. G. Estudo do transporte de contaminantes em meios porosos aplicado a aterros de disposição de resíduos sólidos urbanos. In: Armando Borges de Castilhos Jr.; Liséte Celina Lange; Luciana Paulo Gomes; Neide Pessin. (Org.). Alternativas de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos para Pequenas Comunidades. Rio de Janeiro: RIMa/ABES, 2002, v. 1, p. 85-92.

LAMIN, S. S. M.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L. Caracterização química e físico-química de resíduos de esterco bovino e avaliação da adsorção competitiva por cádmio e chumbo. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 457 - 463, 1996.

LEAHY, J. G.; SHREVE, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2390 - 2396, 2000

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York, John Wiley, 1979. 449p.

LIMA, J. A. R. **Proposição de diretrizes para produção e normalização de resíduo de construção reciclado e de suas aplicações em argamassas e concretos**. São Paulo, SP: USP. 1999. 204p. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG**. Viçosa, MG: UFV. 1995. 110p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, M. A. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu, and Pb, in soils from Viçosa-MG, Brazil. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, n.4, p.903-910, 1999.

MATOS, A. T. **Disposição de Águas Residuárias no Solo**. Caderno Didático 38. Engenharia na Agricultura. 2007. 142p.

MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. **Process Biochemistry**, v.39, p.81-88, 2003.

MATTOS, L. V.; JESUS, M. J.; VASCONCELOS, S. M.; BELLATO, C. R.; VENEGAS, V. H. A.; ANDRADE, V. M. Avaliação das Características Físico-Químicas e da Disponibilidade de Fósforo em Composto de Lixo Urbano. In: XIX ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Anais, 2005.

McBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 415p.

MEIRA, J. C. R. **Chorume do aterro sanitário de Goiânia: tratamento por floculação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais**. Florianópolis, SC: 2006. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

MICROCAL, **Origin 6.0**, Microcal, Northampton, MA, 1999.

MORAES, P. B. **Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida**. Campinas, SP: UNICAMP, 2004. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. Piracicaba, SP: ESALQ/USP. 2004a. 120p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

MOREIRA, D. A. **Adsorção de cobre (II), níquel (II) e zinco (II) de efluentes de galvanoplastia por vermicomposto**. Viçosa, MG: UFV. 2004b. 69p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

NAGALI, A. **Diagnóstico e Avaliação dos Impactos Ambientais de Aterros de Disposição de Resíduos no estado do Paraná – Estudo de Caso dos Municípios de Jacarezinho e Barra do Jacaré**. Curitiba, PR: UFPR. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: III Theoretical considerations. **Soil Science Society of American Proceeding**. Madison, v.26, p.216-221, 1962.

ORTH, M.H. de A. Aterros sanitários. **Revista de Limpeza Pública**, v.8, n.20, p.26-34, 1981.

ORTIZ, N. **Estudo de utilização de magnetita como material adsorvedor de metais de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. São Paulo, SP: USP. 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEZ-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**. v. 23, p. 441-446, 2003.

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, nº4, p.306-311, 2004.

PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. Vermicompost as a natural adsorbent material: characterization and potentialities for cadmium adsorption. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 1, p. 39-47, 2003.

PEREIRA NETO, J. T. **Conceitos modernos de compostagem**. Engenharia Sanitária. Viçosa: UFV, 1989. 42p

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em coluna de turfa. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 477-481, 2000.

QASIM, R. S; CHIANG, W. **Sanitary Landfill Leachate: Generation, Control and Treatment**. 339p, 1994.

REIS, C.; FABRIS, J. D.; NOVAIS, R. F.; BAHIA FILHO, A. F. C.; SANTANA, D. P.; CURI, N.; COEY, J. M. D. Cinética de sorção de fósforo em alguns solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v.19, p.337-344, 1995.

RAMOS, V. B. N. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de zinco e cobre obtidos usando soluções mono e multiespécies.** Viçosa, MG: UFV. 1998. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, UFV, 1998.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. e FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, 2000.

SAN, I.; ONAY, T. T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. **Journal of Hazardous Materials**. v. B87, p. 259-271, 2001.

SCHALCH, V., MORAES, A.J. Biogás - A energia vinda do lixo e sua relação com a produção e características do chorume. **Revista de Limpeza Pública**. São Paulo, jul-ago, p.21-30, 1988.

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; DRAGONI SOBRINHO, G; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos. **In.: III Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas** – Rio Claro – SP – Brasil, 2003

SHENG, P. X.; TING, YEN-PENG; CHEN, J. P.; HONG, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p.131–141, 2004.

SILVA, A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto tratado.** Rio de Janeiro, RJ: 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SIQUEIRA, R. N. B. **Competição e extração seletiva de íons metálicos associados a ácidos húmicos.** Viçosa, MG: UFV. 1988. 82p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

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

SOUSA, H. A.; ROESER, H. M. P.; MATOS, A. T. Métodos e técnicas aplicados na avaliação ambiental do aterro BR-040 da Prefeitura Municipal de Belo Horizonte –MG. **Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, vol. 55, nº 4, p. 291-300, 2002.

SOUZA, H. A. **Estudo da contaminação ambiental na área do aterro sanitário da BR-040, da prefeitura municipal de Belo Horizonte (MG).** Ouro Preto, MG: UFOP, 1998. 147p. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal de Ouro Preto.

SUN, N-Z. Mathematical modeling of groundwater pollution. Geological publishing, **Beijing**, 1995 377p

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2^a Ed. New York, John Wiley, 1994. 496 p.

SWATI, M. e JOSEPH, K. Settlement analysis of fresh and partially stabilised municipal solid waste in simulated controlled dumps and bioreactor landfills. **Waste Management**, v. 28, p. 1355–1363, 2008.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS et al. (Eds.) **Methods of soil analysis**.: Chemical methods. Madison, 1996. part 3, p. 1011-1020.

VALOCCHI, A. J. Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective K_d approach. **Water Resource Research**. Washington, v. 20, n. 4, p.499-503, 1984.

Van GENUCHTEN, M. T. e WIERENGA, P. T. Solute dispersion: coefficients and retardation factors. In: Klute, A. (ed.). **Methods of soil analysis**. Part. I: physical and mineralogical methods. Madison, ASA, SSSA, 1986. p. 1025-31.