

KATIA GONÇALVES GUTIERREZ

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE PERCOLADO SUBMETIDO À
RECIRCULAÇÃO EM CÉLULAS DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Engenharia Agrícola
para obtenção do Título de *Magister
Scientiae*

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2006

KATIA GONÇALVES GUTIERREZ

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE PERCOLADO SUBMETIDO À
RECIRCULAÇÃO EM CÉLULAS DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Engenharia Agrícola
para obtenção do Título de *Magister
Scientiae*

APROVADA: 05 de Junho de 2006.

Prof. Liovando Marciano da Costa
(Co-orientador)

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof. Mauro Aparecido Martinez

Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes

Prof. Antônio Teixeira de Matos
(Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial, a meus pais, Luiz Carlos Gutierrez e Neusa Gonçalves Gutierrez, que com amor e dedicação me incentivaram e me apoiaram em todas as fases da minha vida.

E ao meu esposo, Fábio Luiz Buranelo Toral, pelos fortes laços do nosso amor, principalmente, nos momentos em que a distância foi inevitável

“ Se quiser seguir-me, narro-lhe; não uma aventura, mas experiência, a que me induziram, alternadamente, séries de raciocínios e intuições. Tomou-me tempo, desânimos, esforços. Dela me prezo, sem vangloriar-me. Surpreendo-me porém, um tanto à parte de todos, penetrando conhecimentos que os outros ainda ignoram. O senhor, por exemplo, que sabe e estuda, suponho nem tenha idéia do que seja na verdade – um espelho? Demais, decerto, das noções de física, com que se familiarizou, as leis da óptica. Reporto-me do transcendente. Tudo, aliás, é a ponta de um mistério. Inclusive os fatos. Ou a ausência deles. Duvida? Quando nada acontece, há um milagre que não estamos vendo. “

João Guimarães Rosa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar energia, saúde e serenidade para concluir tão importante fase de minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa e em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola por tudo que representam.

Ao Prof. Antônio Teixeira de Matos por compartilhar seus conhecimentos, incentivar e mostrar-se sempre disponível na orientação desta dissertação.

Aos membros da banca, que muito engrandeceram esse trabalho com suas críticas pertinentes e ricas sugestões sobre o assunto.

Ao Prof. Liovando Marciando da Costa, pelas palavras de incentivo e pelo carinho nos momentos em que não só as questões científicas eram as que me afligiam.

Ao Prof. Efraim pela generosidade e disponibilidade desde o período de análises até o momento da defesa.

Ao Gilberto Estanislau dos Santos, “Gil”, funcionário da Área Experimental de Tratamento de Resíduos do DEA/ UFV que mostrou ser não um simples colega de trabalho, mas um companheiro trabalho, a ele, meu sincero obrigada.

Aos laboratoristas Simão e Carlinhos e aos colegas Benatti e Davi pela ajuda com as análises.

Ao Sr. Valter, motorista da UFV, pela companhia e paciência na aventura até o lixão de Visconde de Rio Branco para coleta do material aterrado.

Aos amigos que fiz aqui em Viçosa, que me acompanharam desde a graduação, e foram a minha família, fazendo a permanência nesta cidade muitíssimo mais agradável: Sarvinho, Carlão, Bruno, Alysson, Wendy, Celinha, Chris, as Isas, Vêzinha, Lilice, “Bozo”, as amiguinhas “cão” e outras tão importantes pessoas que me estiveram ao meu lado nesta caminhada.

Aos “Joselitos do DEA”, em especial, Enrique Anastácio Alves e Fabiane Cristina Paranhos, pela amizade, companheirismo, risadas (inclusive em horas

inapropriadas), fotografias, piquenique, estudos, enfim, por todos os momentos que passamos. Sem dúvidas, juntos conseguimos encarar tudo com muito mais leveza, nessa jornada que não foi fácil, porém, inesquecível.

BIOGRAFIA

KATIA GONÇALVES GUTIERREZ, - natural de Itapevi – SP, nascida em 15 de dezembro de 1979, casada, filha de Luiz Carlos Gutierrez e Neusa Gonçalves Gutierrez. É Engenheira Agrícola e Ambiental formada pela Universidade Federal de Viçosa (UFV) em Janeiro de 2004. Durante o segundo semestre de 2002 e o ano de 2003 foi bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, desenvolvendo estudos relacionados às disparidades regionais de MG – saneamento e saúde. Em março de 2004 iniciou o curso de mestrado em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Ambientais também na UFV, sob orientação do Prof. Antônio Teixeira de Matos como bolsista a partir de 2005 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

CONTEÚDO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	03
2.1. Os resíduos sólidos	03
2.2. O percolado	06
2.2.1. Caracterização e produção do percolado	06
2.2.2. Recirculação	11
2.3. Resíduos de construção civil	13
2.4. Metais pesados	14
2.4.1. Metais pesados presentes no percolado	14
2.4.2. Retenção de metais nas partículas sólidas	19
2.4.2.1. Fatores que afetam a adsorção de metais material sólido	21
2.4.3. Isotermas de adsorção	26
2.4.4. Titulação Potenciométrica	29
2.4.5. Poder de neutralização de materiais corretivos de pH	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1. Coleta e preparo do material utilizado no experimento	31
3.2. Caracterização do material utilizado no enchimento das células experimentais	34
3.3. Obtenção das isotermas de adsorção de metais pesados no material orgânico	37
3.4. Montagem da estrutura experimental para recirculação do percolado	38
3.5. Operação e monitoramento do sistema de recirculação de percolado	42
3.6. Análise dos dados	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

4.1. Poder de Neutralização do RCC	46
4.2. Titulação Potenciométrica	46
4.3. Capacidade de troca catiônica do RSU velho	48
4.4. Isotermas de adsorção	48
4.5. Produção de percolado nas colunas de RSU	55
4.6. Caracterização física, química e bioquímica do efluente produzido nas colunas de RSU	57
5. CONCLUSÕES	81
6. BIBLIOGRAFIA	82

RESUMO

GUTIERREZ, Katia Gonçalves, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Junho de 2006. **Remoção de metais pesados de percolato submetido à recirculação em colunas de resíduo sólido urbano.** Orientador: Antonio Teixeira de Matos. Co-orientadores: Liovando Marciano da Costa e Roberto Francisco de Azevedo.

Com a realização desse trabalho, objetivou-se avaliar a capacidade do resíduo sólido urbano estabilizado (RSU velho), de cerca de 20 anos de idade, retirado de lixão em remover metais pesados presentes no percolato produzido por resíduo sólido urbano recém coletado (RSU novo), além de avaliar a influência da presença da camada de resíduo de construção civil (RCC) na concentração de poluentes do efluente das colunas preenchidas com RSU velho. Para produção de percolato de RSU novo, um reservatório de fibra de vidro, com capacidade de 10.000 litros, foi preenchido com o referido material, que foi coletado em Viçosa-MG. Seis colunas, constituídas por tubulões de concreto armado, de 3,0 m de altura, foram preenchidas com RSU velho, coletado no Lixão do Município de Visconde do Rio Branco – MG, sendo que três delas continham camada de 0,30 m de RCC e três delas não. O percolato produzido na coluna de RSU novo foi enriquecido com metais pesados, a fim de possibilitar maior facilidade na identificação do efeito dos tratamentos. Foram obtidas isotermas de adsorção dos metais Zn, Cd, Cu e Pb em material peneirado do RSU velho agitado com percolato do RSU novo enriquecido com os referidos metais. Os melhores ajustes para Cd e Zn foram obtidos utilizando-se o modelo Tenkim, não foram obtidos bons ajustes de modelos aos dados obtidos para o Pb e o modelo potencial apresentou melhor ajuste aos dados obtidos para o Cu. Após balanço de massas, observou-se que o Cd e o Zn apresentaram menor concentração nos efluentes das colunas de RSU que não tinham a camada de RCC do que nas colunas que os

continham. Percentual muito baixo dos sítios trocáveis do RSU velho foram ocupados pelos metais pesados, indicando que a retenção dos mesmos deve ocorrer por longo período de tempo de recirculação do percolado nas colunas de RSU. O sistema de tratamento, tal como proposto, com a recirculação de percolado de RSU novo em colunas de RSU velho, mostrou-se eficiente na remoção de poluentes, encontrando-se em conformidade com as exigências de órgãos ambientais. Ainda que não tenha proporcionado efeito positivo na remoção de metais pesados, o que possivelmente esteja relacionado à granulometria pouco reativa do material, a camada de RCC mostrou-se importante para a melhoria geral da qualidade do percolado recirculado em colunas de RSU.

ABSTRACT

GUTIERREZ, Katia Gonçalves, M.S., Universidade Federal de Viçosa, June 2006. **Removing heavy metals from the percolate subjected to recirculation in the urban solid residue columns.** Adviser: Antonio Teixeira de Matos. Co-adviser: Liovando Marciano da Costa and Roberto Francisco de Azevedo.

This study was carried out to evaluate the capacity of the urban, solid and stabilized (old RSU) residue aged 20 years approximately and taken away from dump in removing the metals found in the percolate produced by urban, solid residue recently collected (new RSU). In addition, the influence of the residue layer from civil construction (RCC) on the concentration of pollutants from the effluent of the columns infilled with old RSU was also evaluated. For the production of new RSU percolate, a fiberglass reservoir with 10,000 L capacity was infilled with this material collected in Viçosa -MG. Six columns constituted by reinforced concrete piers with 3.0 m height were infilled with old RSU, that was collected in the dump of the Visconde de Rio Branco county – MG. Three from these columns contained a layer of 0.30m RCC, but the other three ones had none. The percolate. The new RSU column – produced percolate was enriched with heavy metals, in order to make easier the identification of the effect of the treatments. Adsorption isotherms of the metals Zn, Cd, Cu and Pb were obtained in sieved material of the old RSU agitated with percolate of the new RSU enriched with these metals. The best adjustments for Cd and Zn were obtained, by using the Tenkim model. No good adjustments of the models to the data were obtained for Pb, and the potential model showed better adjustment to the data obtained for Cu. After mass balance, it was observed that Cd and Zn showed lower concentration in the effluents of the RSU columns that had no RCC layer than in the columns

containing them. A very low percent of the exchangeable sites of old RSU were occupied by the heavy metals, so indicating that their retention should occur for long recirculation period of the percolate in the RSU columns. Just as proposed, the treatment system with recirculation of the new RSU percolate in the old RSU columns showed to be efficient in removing the pollutants, therefore in accordance with the requirements of environmental agencies. Although the RCC layer had no positive effect on the removal of heavy metals, which is probably related to the poor granulometric reactivity of the material, the RCC layer showed to be important for the general improvement of the quality of the percolate recirculated in RSU columns.

1. INTRODUÇÃO

Mundialmente, o aterro sanitário ainda é a técnica mais adequada e aceita para a disposição de resíduos sólidos urbanos. A sua construção baseia-se na criação de uma estrutura impermeabilizada, seguindo-se critérios de engenharia e normas de operação do aterro, cujo objetivo é impedir que elementos tóxicos produzidos na decomposição do lixo entrem em contato com a água e o solo, poluindo o ambiente.

Dentre os poluentes presentes em percolados estão os metais pesados, os quais podem se apresentar na forma livre, fracamente adsorvida, complexada ou não solubilizada.

A recirculação do percolado em células de lixo tem sido apontada como técnica de grande viabilidade desses resíduos, por proporcionar inúmeros benefícios como: prolongamento da vida útil dos aterros sanitários, tornar desnecessária a construção de uma unidade de tratamento para o percolado e, principalmente, pela significativa redução dos componentes orgânicos e inorgânicos presentes no percolado – em razão da ocorrência de processos de adsorção, precipitação, quelação/complexação, que ocorrem quando há contato do líquido com o material aterrado.

O material mais estabilizado, de forma humificado, apresenta como vantagens maior capacidade de troca de cátions, maior capacidade de retenção de água e mineralização mais lenta.

Autores citam que as constantes de estabilidade dos complexos organometálicos formados pelos metais cobre, cádmio, chumbo e zinco também estão relacionadas ao pH e ao tamanho das macromoléculas, e observaram que as constantes de estabilidade diminuem na seguinte ordem: $Pb > Cu > Cd > Zn$.

A solubilidade de metais em chorume do lixo urbano depende do pH, do potencial redox e da solubilidade das espécies iônicas dos metais presentes no mesmo, concentração de agentes complexantes (ácidos húmicos) e força iônica da solução. Segundo os mesmos autores, a solubilidade dos metais no chorume aumento com o decréscimo no pH, sendo observado aumento na concentração de metais no líquido quando os valores de pH estão mais baixos.

A adsorção é considerada um processo particularmente eficiente e competitivo para a remoção de traços de metais pesados em águas residuárias. As isotermas de adsorção – curvas que relacionam materiais adsorvidos a uma temperatura fixa – são muito utilizadas nos estudos das interações entre íons metálico–solo e íons metálico–sedimento.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas buscando identificar componentes ou substâncias que sirvam como inibidores da mobilidade ou que possam promover a retenção de metais pesados.

SOUSA et al. (2002) 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 resíduo de construção civil, do que nas amostras de solo coletadas em áreas que não receberam este resíduo. Acredita-se que o pH alcalino (9,0) do RCC, usado como camada base, foi o responsável pela grande retenção de metais, podendo ser utilizado no preparo do solo antes que ele venha a receber RSU, podendo, inclusive, substituir a calagem, prática recomendável para a criação de “barreira química” para contaminantes, antes da disposição do RSU em áreas a serem utilizadas como aterro sanitário.

OLIVEIRA (2003) analisou a adsorção de metais em solos tratados com calcário e encontrou resultados expressivos para tal, visto que nestas condições é forte a adsorção dos mesmos ao solo, devido ao elevado pH.

A interação de metais pesados e diferentes componentes da fração sólida do solo têm sido bastante estudadas, porém, pouco se sabe sobre a capacidade do material orgânico do resíduo sólido urbano (RSU) estabilizado ou de entulho de material de construção civil em reter metais pesados presentes em percolados gerados em aterros sanitários, conhecimento indispensável quando se faz a recirculação.

Neste sentido, os objetivos deste trabalho foram avaliar a capacidade do material orgânico estabilizado (RSU aterrado por 20 anos) em remover metais pesados presentes no percolado produzido por material orgânico novo (RSU recém coletado), além de avaliar o efeito da presença da camada de resíduo de construção civil (RCC) sobre a concentração de metais pesados no efluente das células experimentais preenchidas com RSU velho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Os resíduos sólidos

Resíduos sólidos e lixo são termos utilizados, de forma comum, pela população, para denominar os resíduos por ela produzidos. Contudo, na literatura, é possível encontrar inúmeras definições para cada um desses termos. Segundo a NBR 10.004 da ABNT (1987), resíduos nos estados sólido e semi-sólido são aqueles que resultam da atividade da comunidade, podendo ser de origem doméstica, de varrição, industrial, agrícola, de serviços de saúde e transporte. Incluem-se, entre eles, os lodos de ETE's (Estação de Tratamento de Efluentes) e os 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.

Não é possível calcular precisamente a quantidade de lixo gerada nos municípios, entretanto estimativas podem ser feitas. No Quadro 1 estão apresentados dados sobre a geração diária e "per capita" de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil, classificados segundo a população municipal.

Quadro 1 – Geração de resíduos sólidos urbanos no Brasil – 2000 (IBGE, 2002)

Classificação	População	kg hab⁻¹ d⁻¹	t d⁻¹	% gerado
Cidades de até 100 mil hab.	84.433.133	0,4	33.773	39
Cidades de 100 - 200 mil hab.	16.615.355	0,5	8.308	10
Cidades de 200 – 500 mil hab.	22.040.778	0,6	13.224	15
Cidades com mais de 500 mil hab.	45.777.000	0,7	32.044	37
Total	169.544.443	0,52	87.349	100

Em 2000, segundo o IBGE (2002), a PNSB (Pesquisa Nacional de Saneamento Básico) estimou que são gerados, no país, cerca de 87.000 toneladas de RSU por dia. Entretanto, 20% da população brasileira ainda não dispõe de serviços regulares de coleta. De acordo com a mesma pesquisa, os RSU coletados têm a seguinte destinação: 47% aterros sanitários; 23,3% aterros controlados; 30,5% lixões; 0,4% compostagem e 0,1% triagem.

O conhecimento de todas as características dos resíduos sólidos, assim como das tendências futuras desses RSU (formas e tipos de resíduos

gerados com o consumo) possibilita calcular a capacidade e selecionar o tipo dos equipamentos de coleta, tratamento e destinação final mais adequados. As formas de disposição mais conhecidas e utilizadas para destinação dos RSU são (JUNKES, 2002):

- Lixões: locais afastados do centro das cidades, nos quais todos os tipos de resíduos coletados são depositados no solo, a céu aberto. Apesar de ser uma forma inadequada de disposição final dos RSU, é a mais comum, ocorrendo na grande maioria das cidades dos países em desenvolvimento. As conseqüências dessa forma de disposição do RSU a céu aberto são as contaminações de solo, água e ar, além de problemas sanitários decorrentes do livre acesso de homens e animais às áreas de disposição dos resíduos.
- Aterro controlado: é uma forma menos prejudicial do que os lixões, pelo fato dos RSU serem dispostos no solo e posteriormente recobertos com terra, o que acaba por reduzir a poluição no local. Porém, trata-se de solução primária para a resolução do problema do descarte dos RSU, não devendo ser priorizada, por não ser a técnica mais adequada para evitar danos ambientais.
- Aterro sanitário: é uma forma alternativa de disposição de RSU que reúne as maiores vantagens, considerando a redução dos impactos ocasionados pelo descarte desses resíduos, apresentando características como subdivisão da área em células, para disposição do RSU; preparo do solo, de forma a diminuir a sua permeabilidade, diminuindo-se, com isso, os riscos de contaminação do lençol freático; presença de lagoas de estabilização para a biodegradação da matéria orgânica contida no percolado; presença de drenos superficiais para a coleta da água das chuvas; drenos para a coleta do percolado e para a captação e dispersão do metano, sistema hidráulico de condução dos percolados em direção às lagoas de estabilização, além de confinamento do RSU em camadas que são, posteriormente, cobertas, com solo.
- Incineração: consiste na queima dos detritos em incinerador ou usina de incineração, sob temperaturas superiores a 900 °C. Como vantagens do método podem-se citar a redução significativa do volume de RSU,

restando principalmente cinzas e aglomerados inorgânicos, a diminuição do potencial tóxico do RSU e a possibilidade de utilização da energia liberada com a queima do material. O uso desta técnica no Brasil é bastante incipiente, sendo utilizado em apenas 30 municípios.

-

Dentre as alternativas tecnológicas para disposição de RSU, o aterro sanitário ainda é a técnica mais utilizada mundialmente. A sua construção baseia-se na criação de uma estrutura impermeabilizada, seguindo-se os critérios de engenharia e normas de operação que tem o objetivo de impedir que elementos tóxicos produzidos pela decomposição do lixo entrem em contato com a água e o solo, poluindo o ambiente (SILVA, 2002).

Como mostrado por BARROS (2004), existem três fases principais de biodegradação da matéria orgânica presente nos RSU, a aeróbia, a acidogênica/acetogênica e a metanogênica.

Na primeira fase, a degradação aeróbia consome rapidamente o oxigênio presente e dura, tipicamente, menos de um mês. No entanto, se a espessura de RSU for menor que três metros, esta fase pode se estender por mais tempo. Nesta fase, verifica-se a produção de gás carbônico, devido à decomposição aeróbia da matéria orgânica, produzido em pequena quantidade, devido à rápida depleção do O_2 .

Na segunda fase, as bactérias fermentativas hidrolisam a matéria orgânica ainda presente e os produtos da hidrólise são fermentados, levando à produção de compostos solúveis como os ácidos orgânicos voláteis (AOV) e a amônia (NH_3). Em seguida, as bactérias acetogênicas convertem outros AOVs em ácido acético. Esta fase pode durar vários anos. O percolato produzido nesta fase apresenta elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), além de meio ácido (pH 5 – 6). A relação entre a DBO_5 e a demanda química de oxigênio (DQO) também é elevada, o que indica elevada proporção de matéria orgânica solúvel rapidamente biodegradável. O percolato também contém elevadas concentrações de metais (ferro, manganês, zinco, cálcio, magnésio), solubilizados sob as condições ácidas do percolato. Ainda há pequena produção de biogás, composto principalmente de CO_2 , metano (CH_4) e hidrogênio (H_2).

Na terceira e última fase, as bactérias metanogênicas começam a se estabelecer, convertendo ácido acético (bactérias metanogênicas acetoclásticas) ou CO_2 e H_2 (bactérias metanogênicas hidrogenotróficas) em CH_4 . O biogás nessa fase é composto principalmente de CH_4 e CO_2 e o chorume produzido nesta fase apresenta baixa DBO_5 , baixa razão DBO_5/DQO e meio neutro.

2.2. O percolado

2.2.1. Caracterização e produção do percolado

Denomina-se percolado o líquido formado pela mistura de chorume e águas pluviais infiltradas nas células de acondicionamento do RSU e que é produzido em aterros sanitários. Esse líquido apresenta grande variabilidade no tocante à sua composição química que, por sua vez, depende de vários fatores como idade do aterro, condições geológicas e climáticas locais e principalmente da natureza do RSU. Segundo QUIAN et al. (2002), esses líquidos são gerados como resultado da expulsão de líquidos e a decomposição do material orgânico do resíduo aterrado, em decorrência de seu próprio peso ou da carga de compactação a que foi submetido (denominado percolado primário) e a percolação de águas através do aterro (denominado percolado secundário). A fonte de água de percolação pode ser a precipitação, irrigação, águas subterrâneas, ou percolados recirculados através do aterro.

É possível se ter uma idéia do esquema do fluxo de água num aterro sanitário desde a precipitação (afluente) até a produção de percolados (efluente) considerando os diversos fatores que envolvem o processo na Figura 1:

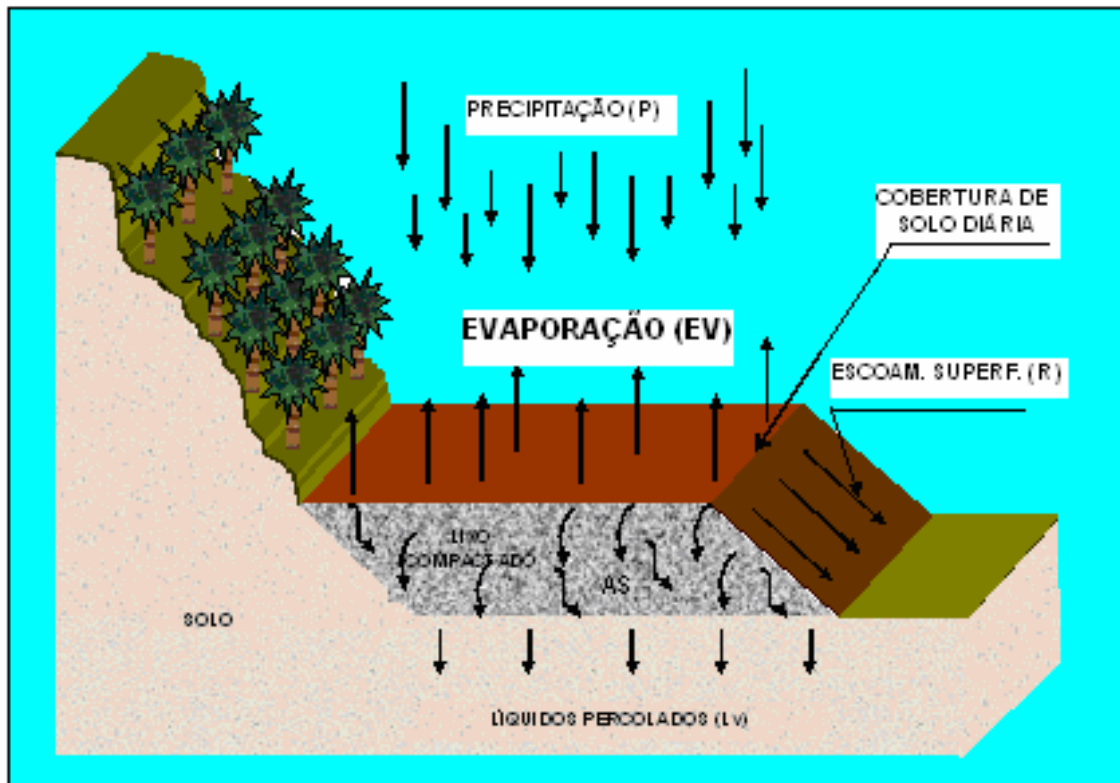


Figura 1 - Esquema do fluxo de água em um aterro sanitário (CARVALHO, 2001).

Considerando a grande diversidade na composição do percolado já discutida anteriormente, o Quadro 2 apresenta algumas características químicas do líquido em aterros em função do tempo de aterramento.

Quadro 2 – Características químicas do percolado em aterros de diferentes idades (QASIM & CHIANG, 1994)

Variáveis	Idade do aterro (anos)		
	1	5	16
pH	5,2 a 6,4	6,3	-
Cond. elétrica	0,6 a 9,0	-	-
Alcalinidade (CaCO ₃)	800 a 4000	5810	2250
Dureza (CaCO ₃)	3500 a 5000	2200	540
DBO	7500 a 28000	4000	80
DQO	10000 a 40000	8000	400
SDT	10000 a 14000	6794	1200
SST	100 a 700	-	-
Nitrogênio amoniacal	56 a 482	-	-
Nitrato	0,2 a 0,8	0,5	1,6
Fósforo total	25 a 35	12	8
Ortofosfato	23 a 33	-	-
Sulfato	400 a 650	2	2
Cálcio	900 a 1700	308	109
Magnésio	160 a 250	450	90
Ferro	210 a 325	6,3	0,6
Potássio	295 a 310	610	39
Sódio	450 a 500	810	34
Cloro	600 a 800	1330	70
Manganês	75 a 125	0,06	0,06
Zinco	10 a 30	0,4	0,1
Cobre	-	< 0,5	< 0,5
Cádmio	-	< 0,05	< 0,05
Chumbo	-	0,5	1,0

Todos os valores apresentados têm unidade mg L⁻¹, exceto pH (adimensional) e condutividade elétrica (dS m⁻¹).

Existem três formas básicas de gerenciar as águas percoladas de um aterro sanitário, tal como mostrado por BATISTA JÚNIOR (2003):

1. Descarga direta no corpo receptor: condenável do ponto de vista ambiental e legislação vigente (CONAMA, 2005), pois os percolados, não sendo tratados, carregam grande quantidade de poluentes até o corpo hídrico mais próximo.
2. Tratamento *ex situ*: os percolados podem ser transportados e adicionados ao esgoto comum em uma estação de tratamento de esgotos (E.T.E.). No Brasil, alguns aterros sanitários, como o Aterro Bandeirantes (São Paulo) e o Aterro Metropolitano (Salvador) utilizam-se desse método. Como consequência, os custos se elevam devido ao transporte desses líquidos, bem como transferem a responsabilidade para outros, pois, em geral, as ETEs, não estão preparadas para receber um líquido com tamanha diversidade e altas concentrações de

componentes orgânicos e inorgânicos (inclusive metais pesados). Por outro lado, o Laboratório Nacional de Engenharia Civil - L.N.E.C. (1994) uma proporção de percolados entre 0,5% e 2,0% em volume ou 10 a 15% em termos de carga orgânica (DBO ou DQO), relativamente ao das águas residuárias urbanas ou industriais, não influencia o rendimento global da estação de tratamento conjunto e nem a qualidade do efluente final.

3. Tratamento *in situ*: são aquelas formas de gerenciamento em que os percolados são tratados no próprio aterro sanitário. Basicamente existem duas formas de tratamento: a recirculação e o tratamento biológico.

No Quadro 3 temos um sumário das técnicas empregadas no tratamento do percolado produzido em aterro sanitário, considerando os diversos processos envolvidos, a aplicação específica além de algumas características e observações relevantes.

Mesmo existindo uma grande variedade de formas para o tratamento do percolado gerado nos aterros, como é possível verificarmos no Quadro 3, ainda existe forte resistência quanto à implantação de modelos menos populares. Assim, embora tenha custo de instalação relativamente elevado, exigir grandes áreas para sua instalação e apresentar baixa eficiência na remoção de poluentes do percolado, a técnica de tratamento do percolado em lagoas de estabilização tem sido a mais aceita no Estado de Minas Gerais.

Quadro 3 – Processos de tratamento para percolados de aterros sanitários (SILVA, 2002)

Processo de Tratamento	Aplicação	Observação
Processos Biológicos (Lodos ativados)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Podem ser necessários aditivos (anti-espumantes)
Processos Biológicos (Reator Batelada Seqüencial - RBS)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Similar a lodos ativados, somente é aplicável para vazões de operação não muito elevadas
Processos Biológicos (Aeração prolongada)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Requer grande área
Processos Biológicos (filtros percoladores, contactores biológicos rotativos)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Freqüentemente utilizado para efluentes industriais similares ao percolado, porém não muito utilizados no tratamento de percolados de aterros
Processos Biológicos (Lagoas anaeróbias)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Requer menor energia e produz menos lodo; maior potencial para a instabilização do processo; mais lento que os sistemas aeróbios
Processos Biológicos (Nitrificação/desnitrificação)	Remoção de nitrogênio	A nitrificação/desnitrificação pode ocorrer simultaneamente com a degradação da matéria orgânica
Processos Químicos (Neutralização)	Controle de pH	De aplicação limitada para a maioria dos percolados
Processos Físico-químicos (Precipitação)	Remoção de metais e alguns ânions	Produce um lodo, que pode requerer descarte como resíduo perigoso
Processos Químicos (Oxidação)	Remoção de compostos orgânicos; detoxificação e remoção de algumas espécies inorgânicas	Funciona melhor com resíduos diluídos; o uso do cloro pode provocar a formação de organoclorados
Processos Químicos (Oxidação por ar úmido)	Degradação de compostos orgânicos	De alto custo; funciona bem com poluentes orgânicos resistentes
Processos físicos (Sedimentação/flotação)	Separação de material em suspensão	Tem aplicação limitada; pode ser utilizado conjuntamente com outros processos de tratamento
Processos Físico-químicos (Filtração)	Separação do material	Somente útil como processo de refino
Arraste por ar	Separação de amônia e compostos orgânicos voláteis	Pode requerer equipamento de controle da contaminação atmosférica
Separação por vapor	Separação de compostos orgânicos voláteis	Alto custo energético; o vapor condensado requer tratamento adicional
Absorção	Remoção de compostos orgânicos	Tecnologia aprovada; custos variáveis de acordo com o percolado
Troca iônica	Remoção de substâncias e íons inorgânicos dissolvidos	Útil somente como processo de polimento
Ultrafiltração	Separação de bactérias e de compostos orgânicos com alta massa molar	Propenso a entupimento; aplicação limitada para alguns percolados
Evapotranspiração	Quando não se permite a descarga de percolados	O lodo resultante pode ser perigoso; é viável normalmente somente em regiões áridas
Osmose reversa	Remoção de substâncias orgânicas e dessalinização	Custo elevado; é necessário pré-tratamento extensivo

2.2.2. Recirculação

Como visto, o tratamento do percolado coletado em aterros sanitários é atividade complexa que requer a instalação de sistemas que proporcionem redução da carga orgânica e de outros poluentes presentes no percolado.

Assim, a recirculação do percolado em células de RSU tem sido apontada como técnica de grande viabilidade no tratamento desses resíduos (CARVALHO, 2005). Segundo COSTA (2002), a recirculação do percolado pode possibilitar o prolongamento da vida útil dos aterros sanitários, tornar desnecessária a construção de unidade de tratamento para o percolado e viabilizar exploração do gás metano, uma vez que mais rápida poderá ser a conversão de ácidos orgânicos do percolado em CH₄ e CO₂.

O tratamento de percolados mediante a utilização da técnica de recirculação no aterro sanitário pode ser adotado, também, para se obter rápido declínio no potencial poluidor do percolado produzido, bem como acelerar a estabilização do RSU aterrado.

Em alguns estudos, verificou-se que esta técnica proporcionou aumento na eficiência de compactação do aterro, facilitando o reaproveitamento posterior do terreno, possibilitando redução no tempo necessário para estabilização do aterro, de algumas décadas para pouco mais de 2 - 3 anos (SILVA, 2002). Além disso, diminuiu o volume de percolado gerado, tendo em vista que proporcionou maior evaporação de água durante o processo de recirculação do percolado na área do aterro sanitário (QASIM e CHIANG, 1994, FERREIRA et al., 2001; CETESB, 1995). Além disso, a recirculação possibilita maior flexibilidade no gerenciamento das variações da quantidade de percolado produzido e redução nos custos envolvidos no seu tratamento (QASIM e CHIANG, 1994).

No Estado do Rio de Janeiro, esta técnica de recirculação foi implantada no Aterro Metropolitano de Gramacho, sendo usada, com grande eficácia, desde 1997. Atualmente, são recirculados cerca de 600 m³ d⁻¹ de percolado, sendo aplicada parte do percolado (110 m³ d⁻¹) sobre as células de RSU, utilizando-se, para isso, um sistema hidráulico composto por 10 aspersores, com vazão de 1 m³ h⁻¹ (SILVA, 2002).

A redução na concentração de componentes orgânicos e inorgânicos presentes no percolado, durante a recirculação, se dá em decorrência de

processos de adsorção, precipitação e quelação/complexação, que ocorre quando há contato do líquido com o material orgânico aterrado. Segundo CARVALHO (2005), a atenuação da carga poluente do percolado pode ser comprovada pela diminuição nos valores de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total), ácidos voláteis, fosfatos, nitrogênio amoniacal e sólidos totais dissolvidos, embora apresentem baixa eficiência na remoção de nitrogênio e fósforo, geralmente encontrados em altas concentrações remanescentes no líquido recirculado. Além disso, a recirculação é uma técnica que se adapta às condições ambientais do Brasil, como temperatura, ventos e insolação que favorecem a evaporação da água contida no percolado (MOTA, 1997 e SILVA, 2002). No Quadro 4 podemos ter uma idéia dos volumes de percolado gerados diariamente, além das formas de tratamento praticadas para tratamento de percolados em diferentes estados e cidades brasileiras.

Quadro 4 – Formas de tratamento de percolados realizados em alguns dos principais aterros de resíduos sólidos do Brasil (BARROS, 2004)

Cidade/ Estado	Tipo de destinação final	Quant. (t.d⁻¹)	Tratamento do percolado
Recife/ PE	AC de Muribeca	2.800	Recirculação de chorume, lagoa anaeróbia, lagoas facultativas, sistema bioquímico
Caruaru / PE	AS de Caruaru	200	Digestor anaeróbio, seguido por sistema alagado construído
Manaus / AM	AS de Manaus	1.125	Recirculação de chorume e biorremediação
Belém / PA	AS de Belém	1.024	Recirculação de chorume e biorremediação
Rio de Janeiro / RJ	AC de Gramacho	7.026	Tanques de polimento e sistemas de nanofiltração
Fortaleza / CE	AS de Caucaia	3.500	Lagoas anaeróbia e facultativa
Contagem / MG	AS de Perobas	214	Tanque Inhoff seguido de filtro biológico
Ipatinga / MG	AS de Ipatinga	150	Reator anaeróbio, lagoa de estabilização, aerador de cascata e lagoa de maturação
Uberlândia / MG	AS de Uberlândia	120	Tratamento primário (grades, retentor de óleos e desarenador), seguido por RAFA (reator anaeróbio de fluxo ascendente) e filtro biológico
Biguaçu / SC	AS de Formaco	14.500	Poço coletor anaeróbio com circulação forçada, depois de um reator U.A.S.B. que inicia tratamento físico-químico e, posteriormente, decantador, seguido de sistema de lagoas (anaeróbia, facultativa e de maturação), por fim, adição de hipoclorito de sódio para desinfetar o líquido tratado
Belo Horizonte / MG	AS de BH	4.139	Recirculação de chorume. Excedente tratado na E.T.E do município.

Porto Alegre / RS	AS Metropolitano Santa Tecla	1.300	Lagoa anaeróbia, lagoa aerada, duas lagoas facultativas, leito de filtro de areia
Itaquaquecetuba /SP	AS de Itaquaquecetuba	650	Sem tratamento. O chorume é levado para a E.T.E da cidade
Mauá/SP São Paulo/SP	AS de Mauá AS de São João	2.000	Três reatores e duas lagoas com agitador (aerador) Tratamento na SABESP (E.T.E)
Santo André/SP Salvador/BA	AS AS de Metropolitano	750 -	Uma lagoa anaeróbia e uma facultativa com aerador Tratamento no CETREL (resíduos industriais)
Palmas/TO	AS	120	Sistemas de lagoas de estabilização em série com uma lagoa anaeróbia, uma facultativa e uma de maturação.
João Pessoa/PB	AC	870	Digestor anaeróbio seguido de fitorremediação

Em que: AS – Aterro Sanitário; AC – Aterro controlado

2.3. Resíduos de Construção Civil

Muitas cidades brasileiras têm sofrido com o grave problema que é o elevado volume de entulho gerado pela construção civil, tanto no caso de obras novas como no caso de reformas e, ou, demolições. Esses 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 óxidos de maior abundância são SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅, SO₃. 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).

SOUSA et al. (2002) encontraram 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. Acredita-se que o meio alcalino (pH 9,0) que se encontra o RCC, usado como camada base, foi o responsável pela grande retenção de metais, podendo ser utilizado no preparo do solo antes que ele venha a receber RSU, podendo, inclusive, substituir a calagem, prática recomendável para a criação de “barreira química” para contaminantes, antes da disposição do RSU em áreas a serem utilizadas como aterro sanitário.

Os calcários apresentam baixa solubilidade em água. Na correção da acidez do solo, as principais reações que ocorrem são, segundo PANDOLFO (1988), as seguintes: reação de dissolução; neutralização e precipitação do alumínio trocável.

Um dos fatores que mais afeta a dissolução do calcário é a granulometria. A reação do calcário no solo depende do contato. A subdivisão da partícula de calcário aumenta a sua área superficial, possibilitando maior contato e interação com o meio (MALAVOLTA, 1985). MIALHE (1986) afirmou que uma redução pela metade no tamanho da partícula original, resulta em acréscimo de seis vezes na área total de exposição.

OLIVEIRA (2003) analisou a adsorção de metais em solos tratados com calcário e encontrou resultados expressivos visto que, nessas condições, é forte a adsorção dos mesmos ao solo.

2.4. Metais pesados

2.4.1. Metais pesados presentes no percolado

A fração orgânica do RSU para OLIVEIRA (2004), é a principal fonte de metais pesados, tais como níquel, mercúrio, cobre, chumbo e zinco. Segundo o mesmo autor, os plásticos aparecem como a principal fonte de cádmio; já o chumbo e o cobre estão presentes em quantidades significativas em metais ferrosos; e o papel é fonte de chumbo. Outras importantes fontes de metais pesados em aterros sanitários são a disposição de resíduos industriais, cinzas de incineradores, escória de mineração e utensílios domésticos perigosos como baterias, tintas, etc (ERSES e ONAY, 2003).

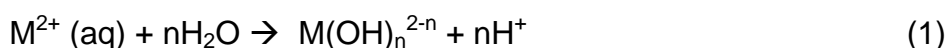
Considerando a presença dos metais pesados nos resíduos sólidos, é esperada a sua presença nos percolados gerados em aterros sanitários. Nos percolados, os metais pesados podem estar presentes nas formas livre, complexada ou precipitada. Considerando-se os riscos que proporcionam ao meio físico e biótico, esses poluentes devem ser monitorados com atenção (SILVA, 2002).

A solubilidade de metais em percolados de RSU depende do pH, do potencial redox, da solubilidade das espécies dos metais presentes no mesmo, da concentração de agentes complexantes (ácidos húmicos) e da força iônica da solução (ERSES e ONAY, 2003). Segundo esses autores, a solubilidade

dos metais no percolado aumenta em função do decréscimo no pH do líquido. Elevada concentração de metais é observada durante a fase da estabilização desse líquido, quando os valores de pH estão mais baixos.

Estudos de mobilidade têm demonstrado que, em geral, os metais pesados Pb, Cr e Cu, quando dispostos sobre a superfície do solo, apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais dos solos contaminados, enquanto que Zn, Mn, Ni e Cd são relativamente mais móveis, proporcionando, deste modo, maior risco de contaminação da água subterrânea (SILVEIRA, 2002).

ELLIOT et al. (1986) afirmaram que, sob valores de pH 4,0, os cátions metálicos hidratados são hidrolisados, proporcionando a formação de uma série de complexos metálicos solúveis, de acordo com a expressão genérica, apresentada abaixo, para metais diversos:



Essa hidrólise pode ser acompanhada pela precipitação de hidróxido de metal, que é experimentalmente indistinguível da remoção de metais da solução por adsorção. Esse efeito oculto da precipitação impede a comparação das afinidades relativas da adsorção, em condições próximas à neutralidade.

No Quadro 5 estão apresentados os diversos íons que podem ser arrastados pelo percolado através da massa de resíduos, dentre eles os de diversos metais, presentes com frequência no lixo.

Quadro 5 - Íons encontrados no percolado de aterros e suas possíveis fontes (IPT/CEMPRE, 2000)

Íon	Fonte
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos e solos argilosos usados como cobertura em aterros
PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	Material orgânico
Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺	Material eletrônico, latas e tampas de garrafa
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⁺ , Cr ⁶⁺	Embalagens de tintas, vernizes e solventes orgânicos

No presente estudo, foi dada maior ênfase ao estudo da remoção dos metais cádmio, cobre, chumbo e zinco. Tais metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade à biota e por serem freqüentemente encontrados em corpos receptores degradados por fontes antropogênicas. São apresentadas, a seguir, algumas considerações sobre esses metais.

a) Cádmio (Cd)

O cádmio é um elemento relativamente raro e não é encontrado na natureza em seu estado puro. Ele está associado, principalmente, a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu (OLIVEIRA, 2003). Com massa específica de $8,6 \text{ g cm}^{-3}$, o cádmio é utilizado em indústrias de galvanoplastia, na fabricação de baterias, em tubos de televisão, lâmpadas fluorescentes, estando presente também como pigmento e estabilizador de plásticos polivinílicos (CARVALHO, 2005).

O Cd apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao zinco, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. Em minerais e minérios, o Cd e o Zn são encontrados geralmente em uma relação 1:100 a 1:1000, sendo a sua ocorrência principalmente sob a forma de sulfetos. Na natureza, o Cd apresenta estado de oxidação 2+.

O cádmio, quando introduzido no organismo humano, via oral, é pouco absorvido, já que cerca de 95% do total é eliminado. Porém, o restante pode se acumular nos rins e no fígado, onde foi detectado que sua meia vida biológica é de 10 anos. Acredita-se que grande parte da ação fisiológica do Cd seja devida à sua similaridade ao Zn. O Cd pode substituir o Zn em algumas enzimas, causando alterações e impedindo a sua atividade catalítica (CARVALHO, 2005). Segundo OLIVEIRA (2003), ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano.

b) Chumbo (Pb)

Com massa específica de $11,34 \text{ g cm}^{-3}$, o chumbo é utilizado na fabricação de baterias, sendo usado, também, na gasolina, em pigmentos, munição e soldas. Ocorre em solução aquosa, predominantemente, como Pb^{2+} . A concentração de Pb em rios e lagos encontra-se na faixa de 1 a 10 mg L^{-1} ,

porém valores maiores têm sido registrados onde a contaminação tem ocorrido como resultado de atividades industriais.

A absorção do Pb pelo homem pode ocorrer pelas vias respiratórias, oral ou cutânea e depende de vários fatores, tais como a forma física e química em que se encontra o metal, a concentração, assim como a idade, o estado geral e a atividade metabólica do indivíduo. A toxicidade aguda causada pelo Pb provoca várias disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, fígado, no cérebro e sistema nervoso central. A vítima pode ter dores de cabeça e dores musculares, sentindo-se facilmente cansada e irritada. A toxicidade moderada desse metal pode causar anemia em seres humanos (OLIVEIRA, 2004; CARVALHO, 2005).

c) Cobre (Cu)

O cobre pode estar presente em materiais eletrônicos, latas ou em tampas de garrafa. Ele é um micronutriente indispensável às plantas e aos seres humanos quando em baixas concentrações, mas adquire propriedades tóxicas quando em concentrações elevadas. Pode ocorrer tanto com valência +1 ou +2. O cobre forma complexos com a matéria orgânica, podendo, com isso, tornar-se mais móvel. A formação de hidróxidos de Fe e Mn pode ainda também, provocar a imobilização do Cu. A ingestão de doses excessivamente altas de Cu pode provocar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares, problemas hepáticos e renais e irritação no sistema nervoso central, seguido de depressão. A intoxicação por cobre é muito rara, apesar de o metal ser bioacumulativo, podendo acarretar problemas em invertebrados e em algumas espécies de peixes. Altas concentrações de cobre podem ser encontradas nas águas de drenagem de mineração (CARVALHO, 2005).

As águas consideradas não-poluídas apresentam concentrações de Cu inferiores a $0,020 \text{ mg L}^{-1}$. Esses valores podem variar de acordo com a composição química do solo e sedimentos nos locais de coleta.

d) Zinco (Zn)

Com massa específica de $7,14 \text{ g cm}^{-3}$, o zinco tem sido empregado na galvanização de produtos de ferro; utilizado em baterias, fertilizantes, lâmpadas, televisores e aros de rodas. Componentes de Zn têm sido usados em pinturas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos e produtos farmacêuticos. O zinco forma precipitados solúveis com os íons CO_3^{-2} , SO_3^{-2} e PO_4^{-3} . Elemento essencial, com média diária necessária de 10 a 20 mg; tem função na síntese e metabolismo de proteínas e ácidos nucléicos e na divisão mitótica das células. Este metal tende a ser menos tóxico que os outros metais pesados, porém, os sintomas de toxicidade por Zn são vômitos, desidratação, dores de estômago, náuseas, desmaios e falta de coordenação dos músculos. O Zn apresenta uma relação fortemente positiva sobre o Cd, sendo a hipertensão induzida pelo Cd pode ser reduzida na presença do Zn (OLIVEIRA, 2004 e CARVALHO, 2005).

Dados de composição química de percolados coletados em aterros novos, com um ano de operação, e antigos, com mais de 20 anos, no Brasil e nos Estados Unidos, foram comparados por SILVA (2001). As concentrações de cádmio variaram de $0,010$ a $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ e as de chumbo, de $0,08$ a $0,06 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente em aterro novo e antigo, no Brasil. A variação em aterros localizados nos Estados Unidos foi de $0,001$ a $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ para cádmio e, de $0,08$ a $0,06 \text{ mg L}^{-1}$, para chumbo, sendo que essas faixas de variação estão, também, relacionadas, respectivamente, a aterros recentes e antigos.

MONDELLI (2004) reportou concentrações de $0,070 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio no percolado de aterro de resíduos do Município de Bauru, SP, projetado para uma vida útil de 10 anos e que se encontra, ainda, em operação, preenchendo a última camada prevista em projeto. As concentrações de cobre e zinco foram, respectivamente, de $0,24$ e $5,12 \text{ mg L}^{-1}$.

No Quadro 6 estão apresentados os valores encontrados por diversos autores, de concentração de metais pesados em percolados, coletados em diferentes aterros sanitários.

2.4.2. Retenção de metais nas partículas sólidas

As preocupações em relação à poluição ambiental com metais pesados são decorrentes desses elementos químicos se acumularem no meio. Além disso, a sua persistência no meio implica em efeitos negativos ao longo prazo, mesmo depois de interrompidas as suas aplicações.

Segundo LAMIM (1995), em contraste ao fenômeno de simples troca, em que a retenção é determinada pela valência e pelo raio iônico, a seletividade de metais pela matéria orgânica depende das propriedades eletroquímicas e estruturais específicas do ligante ao íon metálico.

GABAS (2005) cita que as constantes de estabilidade dos complexos organometálicos formados pelos metais cobre, cádmio, chumbo e zinco também estão relacionadas ao pH e ao tamanho das macromoléculas e observaram que as constantes de estabilidade dos metais diminuem na seguinte ordem: $Pb > Cu > Cd > Zn$.

Sítios que retêm fortemente determinado íon metálico não são necessariamente sítios preferidos por outros íons metálicos. Estudos de adsorção confirmam que íons metálicos retidos podem estar associados com, pelo menos, dois tipos de sítios de retenção.

Os metais pesados de maior mobilidade encontram-se, predominantemente, ligados às formas químicas: solúvel, trocável e carbonatos, enquanto os de baixa mobilidade aparecem ligados às frações óxido-Fe e Mn, orgânica e residual (AMARAL SOBRINHO et al., 1999).

Quadro 6 - Concentrações de metais em amostras de percolados de diversos aterros no Brasil e no mundo (COSTA, 2002; NASCENTES, 2003)

Metal (mg L ⁻¹)	AS São Bernardo do Campo - SP	AS Vila Albertina - SP	AS Santo André - SP	Lixão Cama Patente - SP	Lixão Mauá - SP	AS Muribeca - PE	AS Centro - Salvador - BA	AS de Gramacho - RJ	AS do Jockey Club - DF	AS Morro do Céu - Niterói - RJ	AS de Junk Bay (China)	EPA (EUA)
Cádmio	-	-	-	-	0,04	-	-	9	0,027 – 0,039	< 0,005	<0,01	0 – 0,375
Chumbo	-	-	0,40	0,26	0,23	<0,01-1,8	<0,2	-	-	0,19	-	-
Cobre	0,56	-	-	0,15	-	0,2-4,4	<0,05-0,2	0,014 - 0,036	-	0,36	25	<0,05
Zinco	-	1,30	1,50	-	60,0	1-90	0,4-3,22	50	0,064 – 0,168	0,67	0,24 – 2,55	0,6 - 220

AS – Aterro Sanitário

CALACE et al. (2001), após analisarem duas amostras de aterros sanitários, um contendo RSU maduro (até 4 anos de aterramento) e outro RSU velho (mais de 10 anos de aterramento), verificaram que o peso molecular das frações orgânicas e a natureza dos grupos funcionais presentes em cada uma das amostras, influenciou nas características dos compostos podendo contribuir, de forma importante, na retenção e, ou, transporte de metais. O alto peso molecular das frações do lixo maduro formou estruturas complexas com substituição de núcleos de carbono condensados por grupos funcionais contendo N, S e átomos de oxigênio e o baixo peso molecular dos resíduos se caracterizaram pela substituição linear dos grupos oxigenados funcionais por grupos carboxílicos ou alcoólicos.

2.4.2.1. Fatores que afetam a adsorção de metais em material sólido

Muita ênfase tem sido dada, recentemente, ao estudo das espécies químicas dos metais pesados e suas formas de mobilidade e de retenção na fase sólida, já que essas características são consideradas importantes condicionantes dos seus impactos ambientais. A retenção de metais pesados é influenciada por diversos fatores.

Pesquisas comprovam que existem diferentes associações entre propriedades dos solos e retenção de cada metal. De modo geral, a retenção relativa dos metais no solo é na seguinte ordem: $Pb > Sb > Cu > Cr > Zn > Ni > Co > Cd$ (MATOS, 1995).

Para LAMIN (1995), as duas propriedades que mais influenciam a reatividade de partículas sólidas são a área superficial e a carga superficial que ela apresenta. A área superficial é resultado direto do tamanho e da forma da partícula. O desenvolvimento da carga nas partículas é tanto maior quanto menor for a partícula. Em partículas minerais, o desenvolvimento da carga superficial ocorre como resultado tanto da substituição isomórfica como da ionização de grupos funcionais na superfície dos sólidos minerais. Esses dois mecanismos dão origem à carga permanente e às dependentes de pH, respectivamente. A substituição isomórfica é a substituição de um íon por outro de tamanho

semelhante, dentro de uma rede cristalina. O íon substituinte pode ter carga maior, igual ou menor que o íon substituído. O autor diz ainda, que geralmente, a substituição isomórfica ocorre durante a cristalização das camadas de minerais silicatados. Uma vez formado, o mineral apresenta carga superficial, em razão de tal substituição, a qual não depende essencialmente das condições ambientais. A substituição isomórfica é, portanto, responsável pela carga permanente nas partículas sólidas minerais.

A carga total das partículas sólidas varia, freqüentemente, com o pH do meio. A carga positiva, desenvolvida em pH baixo, assim como a carga negativa, desenvolvida em pH alto, são conhecidas como “cargas dependente de pH”. A carga total é a soma algébrica de suas cargas negativa e positiva. A contribuição relativa de carga permanente e dependente de pH está sujeita à composição dos colóides e do meio iônico no qual os sólidos estão presentes (SILVEIRA, 2002).

A fonte primária de carga dependente de pH é o ganho ou perda de íons H^+ dos grupos funcionais, na superfície dos sólidos. Os grupos funcionais incluem hidroxila, carboxila, fenólico e amina. A carga desenvolvida a partir dos grupos funcionais depende muito do pH da solução ambiente, a qual regula os graus de protonação ou desprotonação do grupo funcional.

Para GABAS (2005), a adsorção de metais não é função somente da afinidade desses pelas superfícies sólidas do solo. Outros fatores influenciam a atração desses componentes, podendo em alguns casos beneficiar a adsorção e, em outros, inibir ou, até promover as suas dessorções. Segundo SILVEIRA (2002) a presença de alguns cátions também pode afetar a adsorção de metais no solo. Por exemplo, o Ca^{+2} compete efetivamente com metais pesados por sítios de adsorção, e essa competição parece ser maior para Zn e Cd do que para Cu e Pb.

- **pH**

A influência do pH na adsorção é devida ao aumento de carga de prótons (σ_H) nas partículas do solo, tal como já comentado. Com o aumento do pH, ocorre a diminuição de σ_H para valores negativos, aumentando

conseqüentemente, a atração eletrostática entre o cátion metálico e os adsorventes do solo.

Em relação à adsorção de metais em matéria orgânica, o pH ótimo para ocorrer a complexação de metais é o próximo à neutralidade. Com o aumento do pH, ocorre redução na atividade do íon metálico em solução, favorecendo a precipitação e desfavorecendo a complexação pelas moléculas orgânicas.

Em meio extremamente básico, o metal precipita na forma de hidróxido; contrariamente, em meio muito ácido, o ligante orgânico tende a se associar com íons H^+ , inibindo a complexação (GABAS, 2005). Este autor apresentou ainda, uma estimativa da contribuição da matéria orgânica na capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, dependente do pH; para solos com pH próximo a 7, cada uma unidade em termos de porcentagem em peso de matéria orgânica contribui com $30 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para a CTC.

- **Força iônica da solução**

A força de retenção de íons na interface solo-solução, segundo (MOREIRA, 2004) é determinada pelo tipo de interação entre íons e superfície da partícula. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes, ou iônicas são mais fortemente retidos, e o fenômeno é chamado adsorção específica. Quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (van der Waals), sendo, portanto, caracterizada como adsorção não específica.

Assim, a força iônica de uma solução está diretamente associada à concentração de solutos na mesma. De maneira geral, quanto menor a força iônica da solução, maior a taxa de adsorção do íon metálico (PIERANGELI, 1999).

- **Adsorção em matéria orgânica**

A matéria orgânica do solo é formada por compostos orgânicos, oriundos da decomposição de vegetais ou da atividade biológica de microrganismos, tais como bactérias e fungos, presentes na fase sólida e líquida. Os solos contêm quantidades variáveis de matéria orgânica, a qual está presente

em formas diversas, tais como partículas sólidas misturadas às partículas minerais ou moléculas na solução do solo (SILVEIRA, 2002).

Dependendo da natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal. Na matéria orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas negativamente carregadas (SODRÉ et al., 2001)

Alguns metais podem se ligar à matéria orgânica presente no solo, por simples troca iônica ou com a formação de complexos com grupos funcionais (adsorção específica), alterando a afinidade pelas partículas do solo (GABAS, 2005).

No caso de troca iônica, a superfície da matéria orgânica com carga elétrica negativa fraca permite a adsorção de metais por forças eletrostáticas não seletivas, para as quais os fatores principais que controlam a seletividade são o raio e a carga do metal. No segundo caso, a adsorção específica de metais na matéria orgânica é governada por alguns fatores, dos quais GABAS (2005) salienta os seguintes:

- propriedades dos metais;
- natureza química dos grupos funcionais orgânicos;
- nível de adsorção da matéria orgânica;
- pH no qual a adsorção é medida; e
- força iônica da solução em que a adsorção é medida

A afinidade dos metais pelos grupos funcionais orgânicos varia, dentro do mesmo grupo de valência, com a eletronegatividade. Numa seqüência de metais bivalentes, GABAS (2005) apresentou a seguinte ordem de afinidade em solos: Cu (2,0) > Ni (1,91) > Pb (1,87) > Co (1,88) > Ca (1,00) > Zn (1,65) > Mn (1,55) > Mg (1,31).

Além desse fator, o raio iônico influencia na força de ligação; cátions de menor raio, em geral, formam complexos mais fortes. Neste sentido, a série de Irving – Williams apresenta a força de complexação de cátions metálicos

bivalentes: Ba < Sr < Ca < Mg < Fe < Co < Ni < Cu < Zn (MADUREIRA e TORSHIA, 2004).

Outro fator a ser considerado para avaliação da estabilidade dos complexos organo-metálicos é a capacidade do metal em formar quelatos, que é um complexo formado pela ligação do metal com dois ou mais grupos funcionais (MADUREIRA e TORCHIA, 2004). Os grupos funcionais predominantes na matéria orgânica são o carboxílico e o fenólico, os quais se dissociam na presença de bases, originando superfícies orgânicas com cargas negativas .

O comportamento da matéria orgânica também depende do pH, sendo em geral, mais solúvel em pH maior (PIERANGELI et al., 2005). Moléculas orgânicas solúveis podem elevar a solubilidade de cátions metálicos, naturais ou poluentes orgânicos adsorvidos em substâncias húmicas. Substâncias húmicas (SH) são produtos da degradação oxidativa e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal. Elas são constituídas por uma mistura de compostos de elevada massa molar com uma grande variedade de grupos funcionais. Suas características moleculares podem variar dependendo da idade ou da origem do material sendo, por isso, definidas operacionalmente. Assim, com base nas suas respectivas solubilidades são classificadas em: humina (insolúvel em meio aquoso), ácidos fúlvicos (solúveis em água em qualquer pH) e ácidos húmicos (solúveis em água em meio alcalino) (RAUEN et al., 2002).

FONTES e GOMES (2003), ao estudarem a adsorção competitiva de metais em solos tropicais (Oxissolos, Ultissolos e Alfissolos), observaram que a seqüência de seletividade obtidas nos ensaios de adsorção em amostras com matéria orgânica (MO) retirada, foi diferente daquela com MO preservada. No primeiro caso, a seqüência foi Cr ~ Pb >> Cu >> Ni > Cd ~ Zn. Nas amostras contendo MO, foi observada menor adsorção de Ni em relação a Cd e Zn, sugerindo menor afinidade do Ni pela MO e maior para Cd e Zn.

- **Adsorção de ânions**

A adsorção de metais pode ser influenciada pela presença de ânions na solução do solo. Os ânions podem ser adsorvidos pelos mesmos mecanismos

citados para os metais, podendo ser precipitados e/ou permanecerem em solução, envolvendo as partículas sólidas e grupos funcionais de superfície, bem como os próprios metais (ANDRADE et al., 2003).

Os minerais mais propensos à adsorção de ânions são aqueles que apresentam, na superfície, maior número de hidroxilas com sua carga não equilibrada, tais como bordas de aluminossilicatos, óxidos de ferro, alumínio e manganês e aluminossilicatos não cristalinos, como, por exemplo, ferridrita, alofana e imogolita (GABAS, 2005).

- **Competição entre metais**

A adsorção competitiva de metais acontece em todos os solos, uma vez que as soluções intersticiais contêm muitos íons, cátions e ânions dissolvidos.

A competição entre íons de cobre, cádmio e chumbo na adsorção de sítios em superfície de goethita sintética foi estudada por Christophi e Axe (2000), conforme apresentado por GABAS (2005), para diferentes valores de pH. Foi observado que o aumento de pH induz ao acréscimo das cargas de superfície negativas, aumentando assim, a adsorção de cátions.

2.4.3. Isotermas de adsorção

A adsorção é um processo considerado particularmente eficiente e competitivo para a remoção de traços de metais pesados de águas residuárias. Argilas, óxidos de ferro e até mesmo, carvão ativado são materiais sólidos capazes de adsorverem metais pesados (KHRAISHEH et al., 2004). Em material orgânico estabilizado, existe grande variedade de sítios de adsorção com diferentes capacidades de adsorção, complexação e quelação e, possivelmente, de precipitação ou oclusão dos metais em carbonatos e óxidos de Fe, Al, e Mn (MATOS et al., 1996).

O processo de adsorção é de grande importância na interação sólido-íon. Tal processo consiste na concentração de uma substância química na interface sólido-líquido, sólido-gás, gás-líquido ou líquido-líquido. A substância adsorvida é o adsorbato e a substância em cuja superfície ocorre a adsorção é o

adsorvente. Vários fatores afetam a adsorção, tais como a temperatura, natureza do adsorvente, natureza do adsorbato, subdivisão do adsorvente, concentração ou pressão do adsorbato (SODRÉ et al., 2001).

No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984 por DORNELLAS E ARROYO, 2005).

Com o objetivo de analisar o comportamento adsorptivo dos metais em material sólido, é comum o uso de ensaios que forneçam dados que possibilitem o ajuste de equações de isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado íon adsorvido à fase sólida e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio, o que é conseguido após a execução de um ensaio denominado "equilíbrio em lote" (MOREIRA, 2004). Esse ensaio é executado sob temperatura fixa, daí a denominação isoterma. Giles (1974), citado por MOREIRA (2004), dividiu as isotermas de adsorção em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva (Figura 2). As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("Spherical") para aquelas com formato sigmoidal, L ("Langmuir"), H ("High affinity") alta afinidade e C ("Constant partition") fracionamento constante.

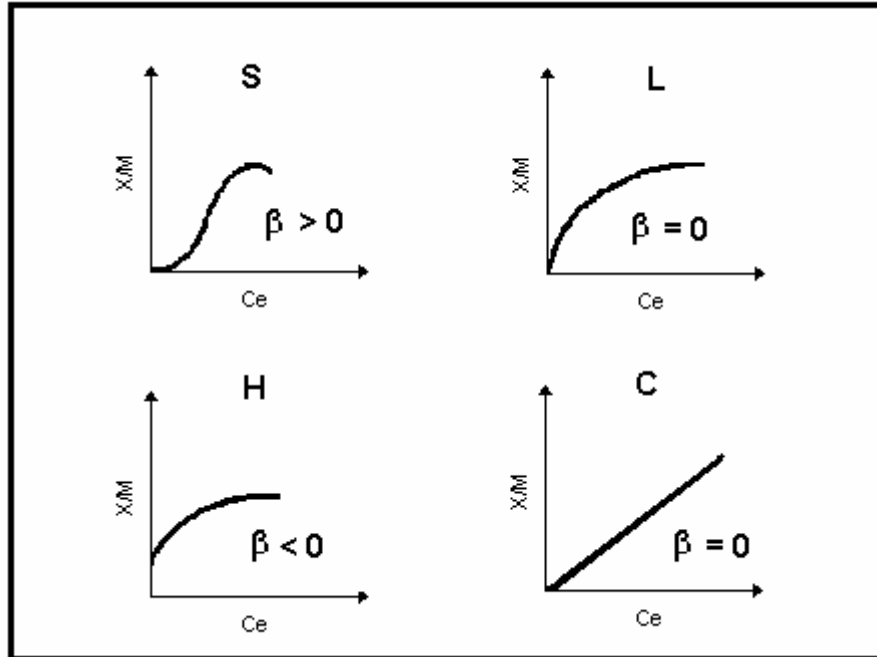


Figura 2 – Classificação das isothermas de adsorção.

- *Isothermas do tipo S:* Este tipo de isoterma tem comportamento sigmoidal em relação à abscissa.

- *Isothermas do tipo L:* A forma L possui comportamento não linear e côncavo em relação à abscissa. Nesse caso, há diminuição na capacidade relativa de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

- *Isothermas do tipo H:* Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

- *Isothermas do tipo C:* Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isothermas de adsorção são muito usadas nos estudos das interações entre íons metálicos-solo e íons metálicos-sedimento. As equações de Langmuir e

Freundlich são tratamentos matemáticos dados às isotermas de adsorção e que têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos pela fase coloidal do solo (DIAS et al., 2001).

Ajustando-se a isoterma de Langmuir, podem ser obtidos os valores da capacidade máxima de adsorção do metal pelo material sólido e a constante relacionada com a energia de ligação, sendo este modelo matemático, por essa razão, muito útil em estudos de estimativa de capacidade suporte do sistema em relação a metais pesados.

As isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir têm sido freqüentemente utilizadas em estudos de adsorção de nutrientes do solo, porém, em estudos de mobilidade de solutos, as equações linear e/ou potencial (Freundlich) e logarítmica (Temkin) têm sido mais empregadas, haja vista a maior simplicidade quando da solução analítica das equações diferenciais que descrevem a adsorção de solutos no solo (MATOS, 1995).

Independente do tipo de ensaio de adsorção representa-se a quantidade da espécie química adsorvida (S_i) em relação à concentração de equilíbrio do íon na solução (C_i), sob temperatura e pressão constantes, em gráfico (isoterma de adsorção). A quantidade da espécie química adsorvida à fase sólida (S_i) ou grau de adsorção é expressa em moles do íon por quilograma de sólidos secos (mol kg^{-1}) e a concentração de equilíbrio, na solução do solo, em moles por litro (GABAS, 2005).

2.4.4. Titulação Potenciométrica

A curva de titulação potenciométrica é obtida a partir do potencial medido no decorrer da titulação em função do volume de titulante adicionado, determinando-se o ponto de equivalência da mesma (GUIMARÃES, 2000).

Nesse tipo de titulação, quando efetuada para substâncias húmicas, as curvas são influenciadas pela presença de grupos carboxílicos, fenólicos e amínicos com diferentes valores de pK_a , em adição aos efeitos eletrostáticos decorrentes do acúmulo de cargas negativas com o aumento do valor de pH. Essas curvas de titulação não apresentam pontos de inflexão bem definidos,

dificultando a aplicação de métodos clássicos da primeira e segunda derivadas. Titulações levadas até um valor de pH pré-estabelecido também estão sujeitas a erros, devido à ampla faixa do valor de pK_a dos grupos ionizáveis (GUIMARÃES, 2000). Ainda segundo o mesmo autor, na avaliação dos dados da titulação de multicomponentes, a não individualidade de cada curva de titulação é fator que governa a precisão da predição. A intensidade com a qual as curvas não se sobrepõem é dada pelas diferenças entre os valores de pK_a dos ácidos nas misturas. De maneira que as informações que diferenciam os ácidos no meio estão localizadas próximas a seus valores de pK_a , ao passo que o ponto de inflexão contém informações em termos da soma total de ácidos na amostra.

Os respectivos valores das constantes de ionização dos ácidos (pK_a) podem ser determinados, aplicando-se uma metodologia no qual os pontos de inflexão em uma curva de titulação, que não são observáveis, tornem-se evidentes, possibilitando a identificação dos respectivos pK_a dos ácidos. A possibilidade explorada é o método de regressão multiparamétrica não-linear para o tratamento dos dados da titulação potenciométrica de substâncias húmicas em meio aquoso, para diferenciar os grupos ácidos, permitindo a determinação das concentrações e dos valores de pK_a de cada grupo titulável presente nos ácidos húmicos (ARAUJO, 2004).

2.4.5. Poder de neutralização de materiais corretivos de pH

O poder de neutralização (PN) é a capacidade potencial do corretivo em neutralizar ácidos (ALCARDE, 1992), avaliando-se a concentração de ânions reativos, com capacidade de neutralização de acidez. Como referência, toma-se o $CaCO_3$ como padrão e com valor de PN igual a 100% (CFSEMG, 1999). Na prática, a capacidade de neutralização (CN) de um corretivo é obtida por determinação analítica, que se fundamenta em fazer uma amostra de corretivo exercer toda a sua CN sobre quantidade conhecida e em excesso de HCl. Em seguida determina-se o excesso de ácido e, por diferença, tem-se a quantidade de ácido neutralizada, que é quimicamente equivalente à quantidade de constituintes neutralizantes presentes na amostra de corretivo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para o alcance dos objetivos propostos no experimento, foi planejada a recirculação do percolado produzido em um reservatório, contendo RSU recém coletado (denominado RSU novo), em células experimentais preenchidas com RSU velho (com cerca de 20 anos de idade de aterramento), para representarem células de aterro contendo material orgânico já estabilizado. Foram montadas seis células experimentais, sendo que metade delas recebeu uma camada de resíduos sólidos de construção civil (RCC) na sua base. Isso exigiu a coleta de material, sua caracterização e a construção de estrutura experimental representativa, em pequena escala, de células de aterro sanitário, para que se pudesse efetuar a recirculação do percolado.

3.1. Coleta e preparo do material utilizado no experimento

O RSU velho foi coletado no lixão do Município de Visconde do Rio Branco – MG no dia 03/05/2005, utilizando-se pá-carregadeira, com penetração de 2,5 m da pá mecânica para a coleta do material (Figura 3). Na Figura 4 está apresentada uma visão qualitativa do material aterrado.



Figura 3 - Vista da área onde se localiza o lixão desativado do Município de Visconde de Rio Branco, MG.



Figura 4 - Detalhe das condições do material coletado no Lixão do Município de Visconde do Rio Branco – MG

O RCC foi coletado na área de disposição do entulho da obra de ampliação do prédio da Hidráulica, no campus da Universidade Federal de Viçosa (Figura 5).



Figura 5 - Vista do local onde foram coletados os resíduos de construção civil, utilizados no preenchimento das três células experimentais.

Estabeleceu-se utilizar frações no intervalo entre 0,5 cm e 3,0 cm. Para tal, foi realizada, inicialmente, uma catação no RCC, para a separação das frações de dimensões acima dos estabelecidos para uso no experimento. Em seguida, o mesmo foi passado por tela com malha de 3,0 cm x 3,0 cm (Figura 6-a), sendo na seqüência submetido a peneiramento em malha com dimensões de 0,5 cm x 0,5 cm (Figura 6-b). Na Figura 7 está apresentada uma caracterização visual do material selecionado.



Figura 6 - Peneiramento do material grosseiro em tela de malha de 3,0 cm x 3,0 cm (a) à esquerda e peneiramento do material fino em peneira de malha de 0,5 cm x 0,5 cm (b).à direita.



Figura 7 - Vista geral do RCC após peneirado e pronto para ser usado na formação da camada reativa na base das células experimentais.

3.2. Caracterização do material utilizado no enchimento das células experimentais

a) Quarteamento do RSU novo

Após a coleta no Bairro Clélia Bernardes (Viçosa, MG), o RSU novo foi imediatamente conduzido à área experimental para o enchimento do reservatório produtor de percolado. As sacolas plásticas (plástico filme) comumente utilizadas para acondicionamento dos RSU foram abertas uma a uma para separação do material existente dentro das mesmas. Após terem sido abertas todas as sacolas, partiu-se para a determinação da composição gravimétrica do RSU.

A composição gravimétrica foi realizada com a formação de uma única massa homogênea de material, sendo posteriormente feito o quarteamento do material com o auxílio de enxadas (Figura 8).



Figura 8 – Detalhe do quarteamento do RSU recém coletado (RSU novo).

A amostra obtida após a realização do quarteamento foi usada para determinação da composição gravimétrica, sendo todo o material colocado em pilhas, respeitando-se as classes homogêneas, comumente citadas na literatura: matéria orgânica, papelão, alumínio, garrafa pet, plástico filme, vidro, trapos, metais, madeira e outros. Na seqüência, todo o material foi utilizado no preenchimento do reservatório produtor de percolado (Figura 9).



Figura 9 - Detalhe do preenchimento reservatório produtor de percolado.

Não foi possível fazer a caracterização física e a composição gravimétrica do lixo velho, devido ao mesmo estar em estado de decomposição avançada, dificultando, assim, a sua identificação.

A fim de se caracterizar o RSU utilizado no preenchimento da célula produtora de percolado, no Quadro 8 estão apresentados os resultados da composição gravimétrica dos resíduos sólidos urbanos do Bairro Clélia Bernardes na cidade de Viçosa – MG, realizada no mês de maio de 2005.

Quadro 8 - Composição gravimétrica do resíduo sólido urbano da cidade de Viçosa – MG utilizado no experimento

Componentes	Massa (kg)	Percentual
Papel	25,7	7,14
Papelão	15	4,17
Plástico duro	9,2	2,55
Plástico filme	56,8	15,77
PET	3,2	0,89
Vidro	13,2	3,67
Alumínio	1,0	0,28
Metais	2,5	0,69
Tecidos	6,7	1,86
Matéria Orgânica	223,3	62,01
Outros	3,5	0,97
TOTAL	360,1	100

Estes resultados, no que diz respeito às categorias mais representativas em termos de massa de RSU, foram semelhantes aos obtidos por BARROS (2004) e CARVALHO (2005), em RSU coletado na mesma cidade (Viçosa, MG), conforme está mostrado no Quadro 9.

Quadro 9 - Composição gravimétrica do RSU de Viçosa, calculada com base na massa úmida, obtida por diferentes autores

Componentes	Percentual	
	BARROS (2004)	CARVALHO (2005)
Papel/papelão	11,31	14,54
Plásticos	15,32	17,96
Vidro	2,51	1,83
Metais diversos	1,99	1,90
Matéria orgânica	65,8	62,76
Outros	3,07	1,01
TOTAL	100,00	100,00

b) Titulação Potenciométrica do RSU velho

Para obtenção da curva de titulação, utilizou-se 0,25 g de amostra de RSU velho, previamente passado em peneira de 80 mesh (0,178 mm). Adicionaram-se 25 mL de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e algumas gotas de HCl 1,0 mol L⁻¹ para obter solução com pH 2,0. A amostra foi titulada com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até pH 12,0. O titulante foi adicionado por um sistema automatizado (Figura 10), sendo o volume do titulante e o pH da solução medidos após a adição de cada alíquota. Uma equação de regressão não-linear foi ajustada aos dados obtidos na titulação potenciométrica para diferenciar os diferentes grupos ácidos presentes na amostra, permitindo-se a determinação do valor de pKa de cada um deles, utilizando-se o método de Newton-Raphson. A curva de titulação foi obtida por meio de gráfico Origin 6.1 (GUIMARÃES, 2000).



Figura 10 - Sistema de titulação potenciométrica automatizado.

c) determinação do poder de neutralização do RCC

Para a determinação do poder de neutralização, pesaram-se 100 g de amostra do RCC na faixa granulométrica de 0,5 a 3,0 cm, que foi transferida para erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se com 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 1% e titulou-se com solução de hidróxido de sódio padronizada (EMBRAPA, 1999). O volume de NaOH gasto na titulação foi utilizado no cálculo do poder neutralizante do RCC.

3.3. Obtenção das isotermas de adsorção de metais pesados no material orgânico

Objetivando-se analisar o comportamento adsortivo do RSU velho utilizado no preenchimento das células experimentais, foram desenvolvidos ensaios de adsorção para, assim, possibilitar melhor compreensão da interação material orgânico-soluto. Dessa forma, pesaram-se, em tubos de centrifuga de 50 mL, amostras de 5 g do material fino (anteriormente passado em peneira de 60

mesh) separado do RSU velho, adicionando-se a cada um dos tubos 40 mL do percolado coletado no reservatório de produção de percolado. Acrescentaram-se, então, 1 mL da solução multi-espécies de metais para alteração na concentração dos metais Cu, Cd, Zn e Pb no percolado. As concentrações foram preparadas de forma a conterem 0 (água deionizada); 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 vezes o valor médio de concentração desses metais em percolados de RSU recém coletado.

Agitou-se a mistura material sólido-solução, por 8 horas, em agitador horizontal, sendo, posteriormente, separado o sobrenadante pela centrifugação, a 3500 rpm, por 5 minutos e posterior filtração das amostras. No líquido sobrenadante, foram quantificadas as concentrações de Cu, Cd, Zn e Pb em espectrofotômetro de absorção atômica.

A quantidade dos metais Cu, Pb, Cd e Zn adsorvida pelo material orgânico foi considerada como sendo a diferença entre as concentrações iniciais e finais do mesmo metal na solução de equilíbrio. A partir do conjunto de dados de quantidade de material adsorvido e concentração da solução de equilíbrio obtidos, foi realizado o ajuste das equações de isoterma de adsorção.

3.4. Montagem da estrutura experimental para recirculação do percolado

A estrutura foi montada na Área Experimental de Tratamento de Resíduos do Departamento de Engenharia Agrícola da UFV. Para produção de percolado a ser recirculado nas células de aterro sanitário, foi utilizado um reservatório de fibra de vidro com capacidade para 10.000 litros. As células experimentais foram constituídas por 3 manilhas de concreto de 1,0 m de diâmetro interno e 1,0 m de altura, perfazendo uma altura total de 3,0 m. Essas células foram construídas de forma a ficarem parcialmente enterradas, assim como o reservatório produtor de percolado contendo RSU recém coletado.

Na Figura 11 está apresentada uma vista geral da estrutura instalada para condução do experimento.



Figura 11 - Vista geral de estrutura experimental constituída pelo reservatório de produção de percolado (ao fundo) e as seis células enfileiradas.

O preenchimento do reservatório produtor de percolado (Figura 9) deu-se de forma que aproximadamente $2/3$ do seu volume foi preenchido com o RSU recém coletado na cidade de Viçosa (em torno de 6000 L). Não foi disposta camada de drenagem (brita e areia) no fundo do reservatório, porém, para proteger os tubos de drenagem de possíveis entupimentos, estes foram cobertos com telas plásticas de malha de 1,0 cm x 1,0 cm. Este procedimento de enchimento ocorreu no mês de maio de 2005, tendo a operação sido realizada em dois dias (18 e 19 de maio).

Tanto o preenchimento do reservatório produtor de percolado como das colunas experimentais foi feito de forma a se estabelecer um peso específico de 7 kN m^{-3} . Para a pesagem e transporte do RSU até o reservatório produtor de percolado, foram utilizados três carrinhos de mão e uma balança de 500 kg.

As colunas experimentais receptoras do percolado tiveram, após sorteio, o seu preenchimento estabelecido da seguinte forma: colunas 1, 3 e 4, RSU velho com camada de RCC na base (CR) e colunas 2, 5 e 6, RSU velho em toda a célula experimental (SR).

Na Figura 12 está apresentada uma vista geral das colunas experimentais e sistema de captação do efluente.



Figura 12 - Vista geral das colunas, numeradas de 1 a 6 a partir da esquerda

Logo após o acondicionamento de todo o RSU, foi sobreposta a camada de cobertura composta de 0,15 m de brita nº. 1, seguida por uma camada de 0,20 m de areia grossa, a fim de facilitar a distribuição das precipitações natural e artificial, evitando transbordamentos.

O preenchimento das colunas experimentais obedeceu a seguinte seqüência de camadas (da base para o topo) apresentada na Figura 13:

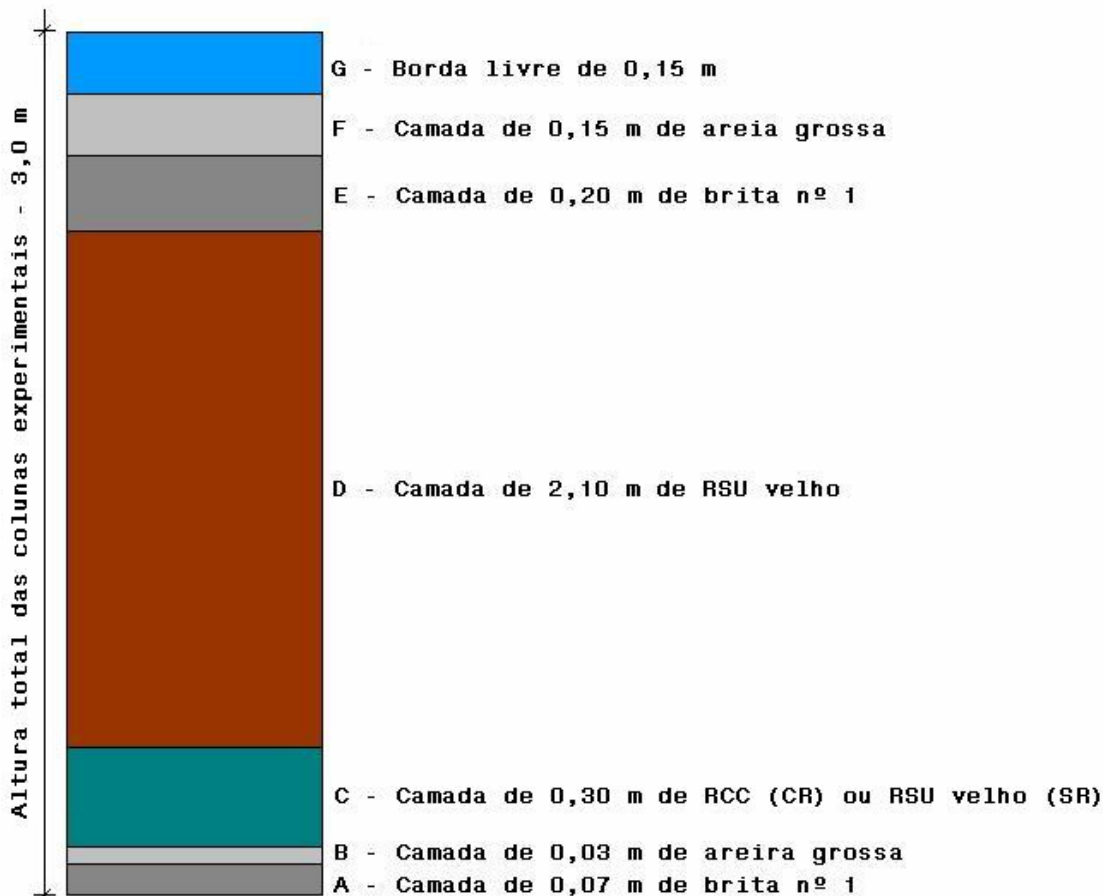


Figura 13 - Esquema da distribuição das camadas no interior das colunas experimentais.

A camada de drenagem posicionada na base de cada uma das colunas experimentais, de 0,10 m de espessura, foi composta por 0,07 m de brita nº. 1 e 0,03 m de areia grossa, preenchendo-se os vazios deixados pela brita nº. 1, a fim de se evitarem possíveis entupimentos, visto que o material orgânico, dado seu avançado estágio de decomposição, apresentava grande quantidade de partículas finas. Sobre a camada de drenagem, três colunas experimentais receberam uma camada de 0,30 m de espessura de RCC, composto por material de tamanho variando entre 0,5 cm e 3 cm (Figura 7).

A princípio, o enchimento das colunas experimentais foi feito de forma a se estabelecer um peso específico de 7 kN m^{-3} . Porém, durante a montagem, não

foi possível obedecer a esse valor, devido ao recalque sofrido pelo material. Os valores de peso específico, assim como outros dados referentes à composição física do material acondicionado nas colunas experimentais, encontram-se apresentados no Quadro 10.

Quadro 10 – Composição física das colunas experimentais

DADOS	CR ¹	SR ²
Diâmetro (m)	1,00	1,00
Área base (m ²)	0,78	0,78
Volume (m ³)	2,36	2,36
Volume do RSU (m ³)	1,89	1,65
Altura do RSU (m)	2,40	2,10
Massa do RSU (kg)	2.310,00	2.487,00
Peso específico do RSU (kN m ⁻³)	13,19	14,00
Massa de RCC (kg)	296,1	0

¹- colunas experimentais contendo resíduo de construção civil;

²- colunas experimentais sem resíduo de construção civil

No topo das colunas experimentais, independente do tratamento, sobre a camada de resíduos sólidos, foi colocada uma camada de 0,15 m de brita nº. 1 e sobreposta uma camada de 0,20 m de areia grossa para possibilitar melhor distribuição do percolado no processo de recirculação.

Os drenos das colunas experimentais eram abertos todos os dias e, o efluente drenado, coletado ao final da tarde e armazenados em galões para posterior medição de volume e coleta de amostra para análise.

O período entre a coleta das amostras em Visconde do Rio Branco e o enchimento das colunas experimentais foi de, aproximadamente, uma semana.

3.5. Operação e monitoramento do sistema de recirculação de percolado

Nas semanas em que não ocorreram chuvas, foram aplicadas lâminas médias de 5 mm de água, por vez, sobre o reservatório contendo RSU novo. As aplicações foram realizadas com o uso de um regador de jardim, de forma a se obter produção antecipada e regular de percolado durante todo o período experimental, para possibilitar, assim, a recirculação nas unidades experimentais.

Com o intuito de possibilitar mais fácil identificação de possíveis efeitos da camada de RCC na retenção de metais pesados, optou-se por aumentar a

concentração de metais pesados no percolado. Assim, o percolado, antes de sua recirculação, foi enriquecida com cádmio, zinco, cobre e chumbo. Esta solução foi preparada utilizando-se sais de nitrato desses elementos químicos, dissolvidos em água deionizada. As concentrações foram escolhidas com base nas concentrações médias de metais pesados encontradas na literatura para aterros sanitários. A solução contaminante foi preparada de tal maneira, que cada mililitro adicionado em um litro de percolado, aumentava a concentração natural desses metais no percolado em aproximadamente 10 vezes. Não foi preparado um volume total que atendesse todo o período de experimentação, fazendo-se necessária a preparação de novas soluções no decorrer do período

O líquido drenado do reservatório produtor foi armazenado em recipiente de 200 litros e em outros menores, durante toda a semana, pois foi planejado executar a recirculação às quintas-feiras.

Apesar de ter sido preenchido em maio, a primeira coleta de líquido percolado no reservatório produtor ocorreu apenas no dia 28/07/2005. Isso possibilitou que a primeira recirculação acontecesse apenas em 04/08/2005. A partir daí, o percolado produzido era enriquecido com metais pesados e aplicado, uniformemente, sobre as colunas experimentais. Esse procedimento foi repetido semanalmente, até o dia 24/11/2005, quando foram cessadas as recirculações.

Tanto a precipitação artificial no reservatório produtor quanto à recirculação do percolado enriquecido se deu por meio de um regador plástico de 8 litros, garantindo assim, melhor uniformização do líquido no topo das colunas de RSU velho.

As análises físicas, químicas e bioquímicas do percolado e do efluente das colunas experimentais foram realizadas em intervalos de 21 dias, para avaliar o comportamento de algumas variáveis (pH, CE, DBO, turbidez, cor e os metais Zn, Cd, Cu e Pb), ao longo do período de experimentação. Para realização das análises, seguiu-se a metodologia apresentada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AWWA/APHA/WEF, 1998).

A medição do pH foi feita pelo método potenciométrico, em que a medida da atividade dos íons H^+ presentes na amostra foi feita utilizando-se um

eletrodo de vidro combinado com eletrodos de referência, com solução de KCl saturada. Esse eletrodo desenvolve um potencial elétrico que é proporcional à diferença de atividade do íon H^+ existente entre os dois lados da mesma. Antes de fazer as medidas, no peagâmetro modelo DM21-DIGIMED, o mesmo foi calibrado em solução tampão.

A medida da condutividade elétrica foi feita utilizando-se condutivímetro DIGIMED DM3, em que o medidor foi ajustado para a leitura de $1,412 \text{ dS m}^{-1}$.

A quantificação da DBO_5 foi realizada utilizando-se o método iodométrico, o qual consistiu em colocar a amostra em frasco de volume conhecido (aproximadamente 300 mL), completamente cheio e vedado, deixando-o em incubação sob temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e por 5 dias, em câmara BOD. O oxigênio dissolvido (OD) foi medido inicialmente e após o período de incubação da amostra, a DBO foi tomada como sendo a diferença de OD inicial e depois de decorrido os 5 dias (DBO_5).

A verificação da turbidez se deu pelo método nefelométrico. Esse método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade de luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. Quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será a turbidez da amostra analisada. O turbidímetro foi o aparelho utilizado para a leitura, sendo a turbidez expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT) (MACEDO, 2004).

Para a determinação das concentrações dos metais (Zn, Cu, Cd e Pb), as amostras foram previamente digeridas com a adição de 5,0 mL de solução nítrico-perclórica para cada 2,0 mL de amostra. As amostras foram, então, colocadas em tubos de vidro e levadas ao bloco digestor, onde permaneceram sob temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas. Após digestão, as amostras foram colocadas em balões volumétricos de 50,0 mL, tendo o volume sido completado com água deionizada para posterior leitura por espectrofotometria de absorção atômica, no Departamento de Solos da UFV.

3.6. Análise dos dados

Após avaliação dos dados, decidiu-se discutir os resultados a partir de análise descritiva dos valores encontrados com exceção para a análise do percentual de metais retido após o balanço de massas. Onde utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado com três repetições por tratamento (CR e SR).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Poder de Neutralização do RCC

O poder de neutralização (PN) do RCC, material utilizado para formação da camada de base de três das seis colunas de RCC, foi de $0,97 \text{ dag kg}^{-1}$ de CaCO_3 , ou seja, PN igual a 9,7%. Dessa forma, 100 kg do RCC apresenta o mesmo potencial reativo que 9,7 kg de CaCO_3 (CFSEMG, 1999).

A Portaria nº. 3 de 12 de Junho de 1986 que oficializou o uso do Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT), prescreve que a eficiência relativa (ER) das partículas de corretivo deva ser calculada utilizando-se os índices: 0 para a fração retida na peneira ABNT nº. 10, 20% para a fração compreendida entre as peneiras ABNT de números 10 a 20, 60% para a fração compreendida entre as peneiras ABNT de números de 20 a 50 e 100% para a fração que passa na peneira ABNT número 50 (0,30 mm) (BRASIL, 1986).

Caso o material utilizado na base das colunas apresentasse granulometria mais fina (menor que 2,0 mm), seu PRNT poderia ser aumentado, haja vista que quanto menor a granulometria, ou seja, maior a superfície específica do material, maior a sua reatividade. Nesse experimento, optou-se por não trabalhar com material muito fino para não comprometer a permeabilidade das colunas e, com isso, proporcionar tempo de detenção do líquido diferente nas colunas, pelo fato de terem ou não camada de RSU. Entretanto, para melhor caracterização do potencial reativo do RCC, foi realizada a determinação do PN desse material, quando na granulometria $< 0,2 \text{ mm}$, tendo sido obtido o valor de PN de $30,5 \text{ dag kg}^{-1}$ e como a eficiência relativa é de 100%, 100 kg do material apresentou mesma reatividade de 30,5 kg de CaCO_3 .

4.2. Titulação Potenciométrica

A curva de titulação apresentada na Figura 14 foi construída a partir de 300 pontos experimentais. Os dados foram tratados pelo programa de regressão não-linear, determinando-se cinco classes de grupos tituláveis. Os dois primeiros

valores de pK_a obtidos estão em uma região de pH típico para grupos carboxílicos ($pK_a < 7$). Os dois últimos valores de pK_a foram típicos de fenóis e aminas ($pK_a > 7$). Determinou-se também os volumes de NaOH gastos, sendo o primeiro volume ($V_0 = 2,96$ mL) correspondente à titulação do excesso de ácido clorídrico, e os outros cinco volumes ($V_1 = 3,83$; $V_2 = 4,49$; $V_3 = 4,93$ e $V_4 = 6,46$ mL) correspondentes aos volumes do ponto de equivalência de cada grupo titulável. A curva apresentou resultado considerado satisfatório, pois a curva de titulação ajustada pelo programa de regressão ficou muito próxima da curva experimental.

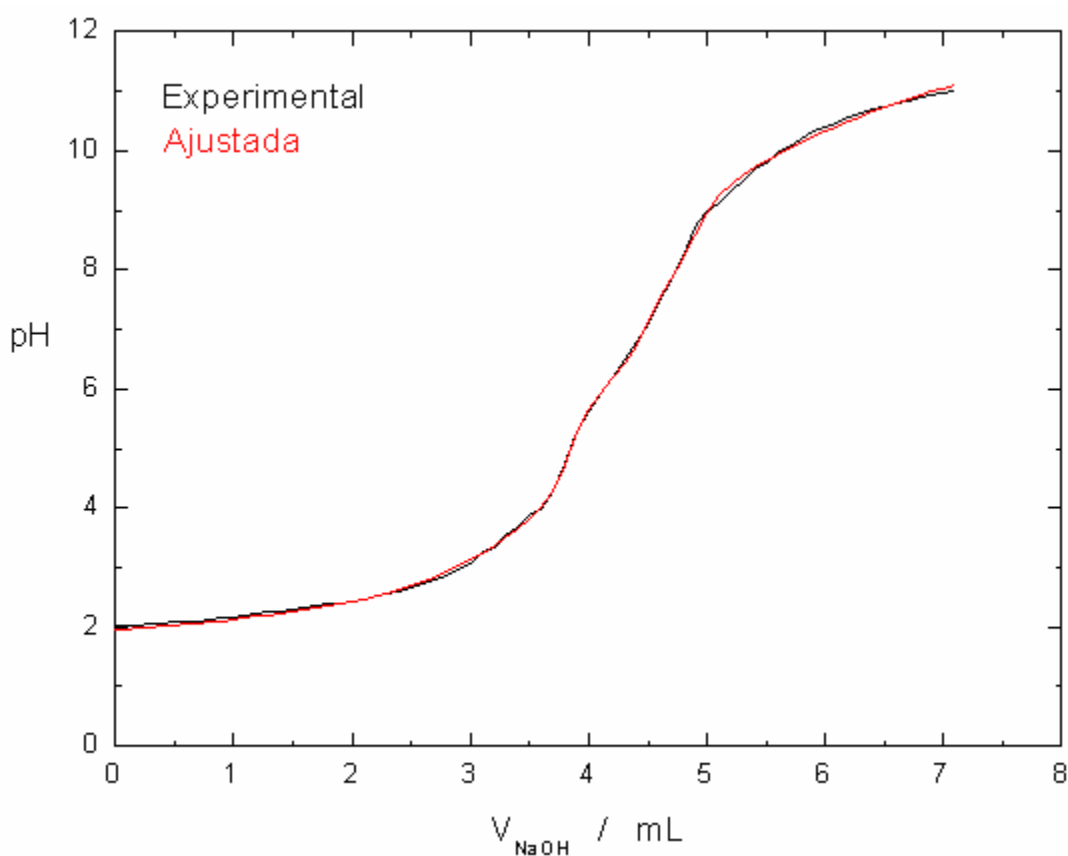


Figura 14 - Curvas de titulação experimental e ajustada, de amostra de material orgânico estabilizado com NaOH.

Os resultados obtidos para os 4 grupos tituláveis do material orgânico estabilizado foram compatíveis com os resultados da literatura para substâncias húmicas, como mostram os valores no Quadro 11.

Quadro 11 - Valores de pK_a obtidos do ajuste por regressão não-linear da curva de titulação potenciométrica de amostra de material orgânico estabilizado estudado, comparados com os resultados de valores médios de pK_a de ácido húmico encontrados na literatura

	HA ₁	HA ₂	HA ₃	HA ₄	HA ₅
pK_{a1}^1	3,50	6,10	7,88	10,11	
pK_{a2}^2	4,28	4,96	6,07	7,48	9,31
pK_{a3}^3	3,54	5,29	6,90	8,30	9,56

¹ Valores obtidos neste trabalho.

² Valores obtidos por GUIMARÃES (2000) de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de esterco bovino.

³ Valores obtidos por MASINI et al. (1998) citados por GUIMARÃES (2000).

4.3. Capacidade de troca catiônica do RSU velho

Ao considerar os valores obtidos pela titulação potenciométrica (acidez total) como uma quantificação total de cargas do material, faz-se importante ressaltar que a acidez total funciona como uma medida subestimada da CTC, como pode ser comprovado por LAMIM (1998), que em estudo com vermicomposto de esterco bovino encontrou acidez total de 162,4 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ e CTC de 250,0 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$.

A título de comparação, a CTC na areia é menor que 1 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, em solo franco-arenoso (Podzólico Vermelho-Amarelo) varia de 0,7 a 2,7 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, em solo franco-argilo-arenoso (Latossolo Vermelho-Amarelo) fica próximo a 3,0 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, enquanto no húmus varia de 200 a 400 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (PIERANGELLI, 1999 e KIEHL, 1985).

ARAUJO (2004), ao trabalhar com carvão vegetal (tratamento a 400 °C) de *Mimosa tenuiflora* (jurema preta), encontrou acidez total de 273,9 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. FIALHO (2003) encontrou, quantificando por titulação potenciométrica a acidez potencial de um vermicomposto, o valor de 32,7 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$.

4.4. Isotermas de adsorção

O percolado de RSU novo apresentou valor de pH em torno de 5,4, condição que, segundo MOREIRA (2004) e SILVEIRA (2002), favoreceu a

manutenção dos cátions metálicos em solução, embora essa influência tenha sido menos intensa, no caso do Pb. Na agitação da amostra com o percolado enriquecido com metais pesados, os cátions presentes no material orgânico do RSU velho podem ter sido solubilizados, provocando elevação nos valores de pH no meio, o que concorreria para provocar diminuição na concentração desses cátions em solução.

Cádmio

Tendo o comportamento da curva mostrado claramente o decréscimo de adsorção de Cd no material orgânico com o aumento da concentração de equilíbrio, não puderam ser obtidos bons ajustes das equações isotermas de Freundlich e de Langmuir aos dados, sendo uma das razões o fato de não ter sido atingido, neste experimento, a capacidade máxima de adsorção do metal. Assim, o melhor ajuste foi obtido utilizando-se o modelo Temkin, que é logarítmico.

Na teoria do modelo de Temkin considera-se que haja diferenciação na estabilidade dos sítios de adsorção e que, os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção (SODRÉ et al., 2001).

O comportamento do Cd neste trabalho (Figura 15) tanto pode estar associado ao aumento na competição pelos sítios de retenção no material orgânico com outros metais, também contidos na solução multi-espécie, como pela saturação do meio com os metais adicionados.

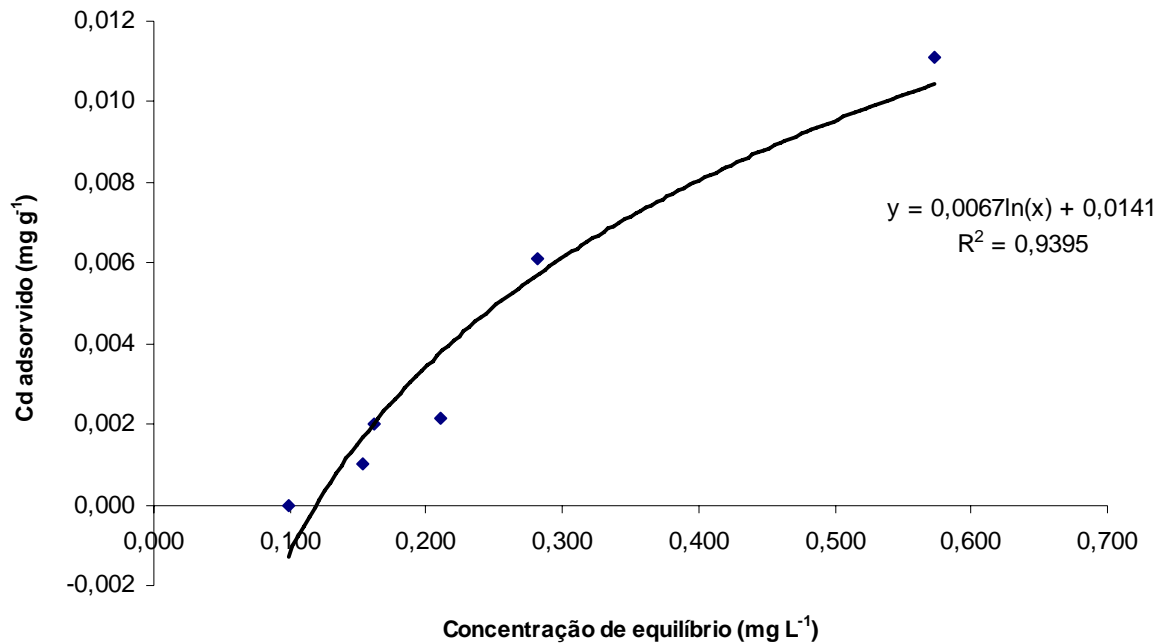


Figura 15 - Isotherma de adsorção do cádmio, segundo modelo Temkim.

Chumbo

Houve grande dispersão de dados (Figura 16), impossibilitando o ajuste de equação de concentração na fase sólida como função da concentração na fase líquida, por essa razão optou-se por não apresentar a curva da isoterma de adsorção para este metal, apresentando apenas os dados experimentais obtidos.

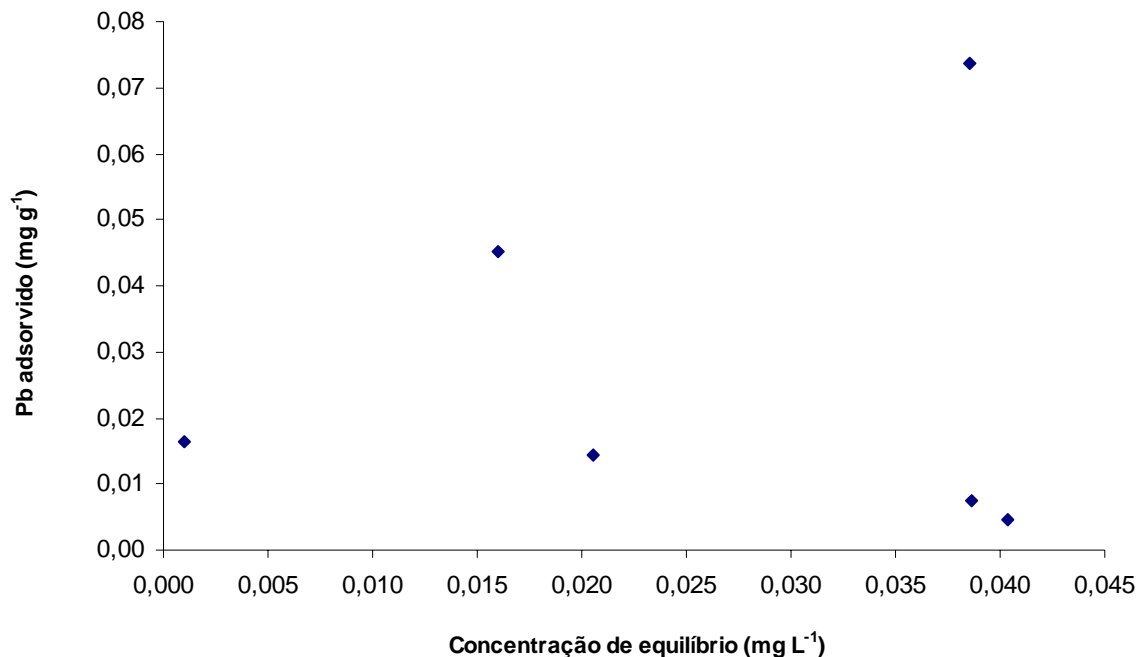


Figura 16 - Adsorção do chumbo ao RSU velho (nenhum ajuste de equação matemática)

Considerando-se a grande dispersão dos dados, devem-se avaliar os resultados com certa reserva, notadamente em função do que foi observado no experimento de recirculação de percolado, cujos resultados serão discutidos posteriormente.

Cobre

No estudo de adsorção do Cu no material orgânico, houve ajuste de modelo exponencial, que talvez seja o segmento inicial de um modelo mais completo do tipo “S” (Figura 17). A grande afinidade do cobre com o material orgânico, há muito já conhecida (COSTA, 1991; LAMIM, 1995; BERTONCINI, 1997; ALVES, 1998), é o fator de maior influência na retenção desse metal junto à fase sólida.

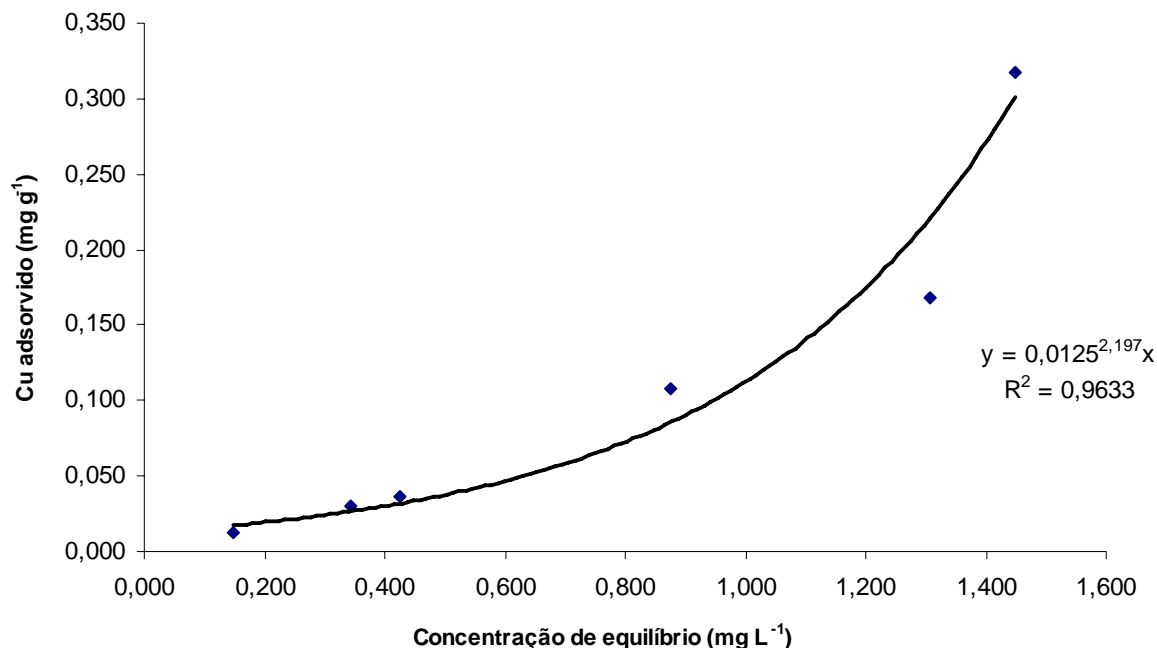


Figura 17 - Isotherma de adsorção do cobre, segundo o modelo sigmoideal.

A retenção do Cu é bastante complexa e altamente afetada por fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica, quantidade de matéria orgânica e o pH do meio (SODRÉ et al., 2001). Acredita-se que a maior exposição de sítios com o tempo de agitação, solubilizando substâncias orgânicas pode ter contribuído para maior complexação do metal. Além disso, o aumento do pH, promovido por cátions de reação básica solubilizados na suspensão, pode também ter concorrido para o aumento de sítios trocáveis no material orgânico.

Zinco

No caso do Zn, foram ajustadas as equações de Freundlich ou tipo “C” (Figura 18) e Temkin (Figura 19), tendo sido obtido maior coeficiente de determinação na primeira, embora, aparentemente, o ajuste tenha ficado melhor para o modelo Temkin.

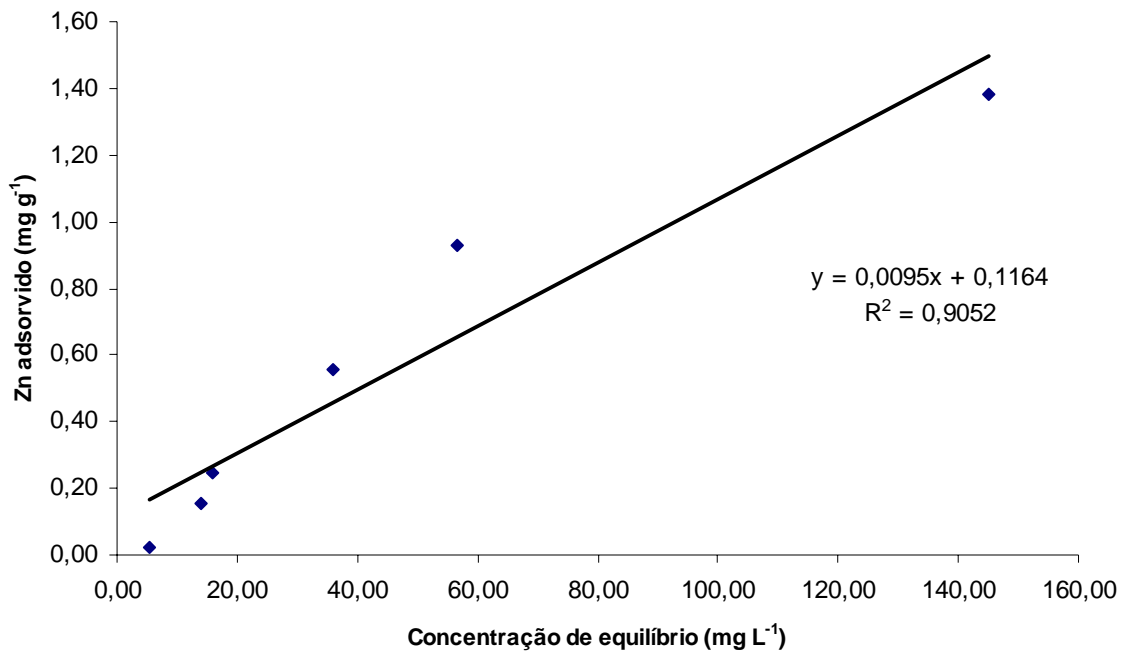


Figura 18 - Isotherma de adsorção do zinco, segundo modelo Freundlich (tipo “C”).

Analisando-se os resultados obtidos e a curva ajustada a partir dos dois estimados, verifica-se que o material orgânico apresenta relativamente alta capacidade de adsorção desse metal.

Pode-se verificar, também, que a capacidade da fração sólida em adsorver o metal apresentou tendência de diminuir com o aumento da concentração de equilíbrio, provavelmente em razão da ocupação dos sítios de adsorção pelos cátions adicionados com a solução multi-espécie.

O comportamento sortivo do cádmio foi muito semelhante ao observado para o zinco, conforme também observou MATOS et al. (1996), e, nesse experimento, a competição proporcionada pelo cobre e chumbo, metais de maior competência na ocupação dos sítios trocáveis e não-trocáveis, pode ter concorrido para o decréscimo na capacidade sortiva do material orgânico.

A existência de competição entre íons por sítios de adsorção tem sido reconhecida há muito tempo, porém, muitos poucos trabalhos têm sido conduzidos de forma a evidenciar o comportamento dos metais, na presença de seus concorrentes (MATOS et al., 2001).

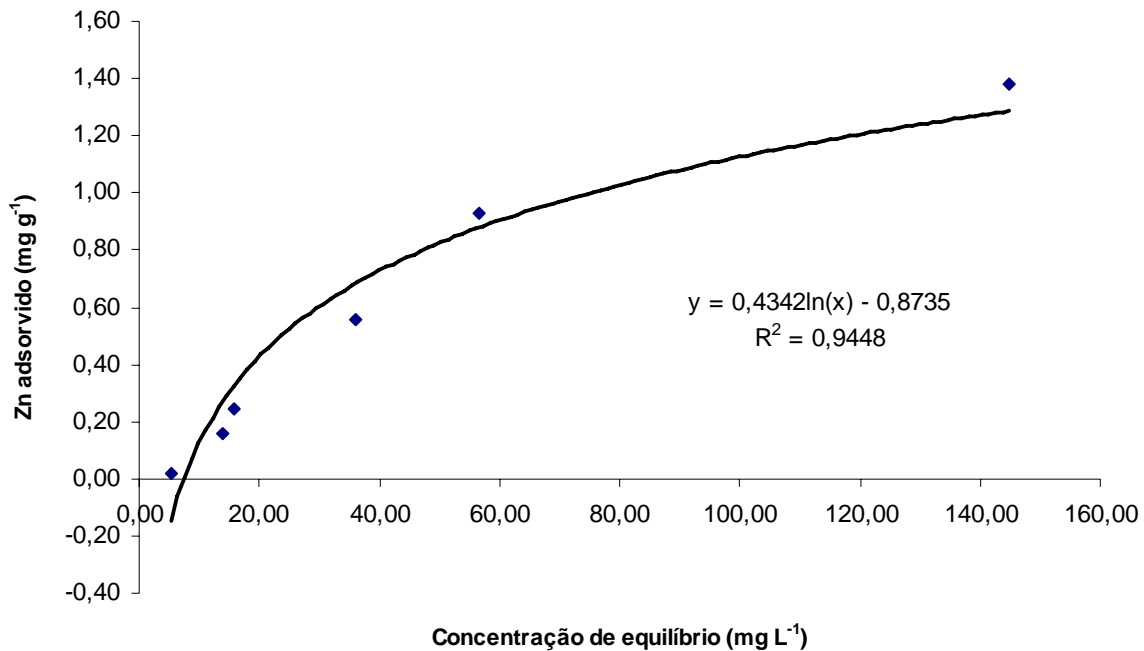


Figura 19 - Isoterma de adsorção do zinco, segundo o modelo Temkim.

Christensen (1984) e Schmitt e Sticher (1986), citados por MATOS (1995) observaram significativa dessorção de cádmio proporcionado pelo aumento das concentrações de Zn, H⁺, Ca, Cu e Pb. Miller et al. (1983), citados por MATOS (1995) obtiveram resultados muito semelhantes aos obtidos neste trabalho e também em MATOS et al. (1996), ou seja, decréscimo na porcentagem de zinco e cádmio adsorvidos e pequeno efeito sobre a adsorção de cobre e chumbo, quando da aplicação de uma solução contendo concentração quatro vezes maior que as concentrações de Zn, Cd, Cu e Pb do solo. Os mesmos autores também observaram, tal como neste estudo, adsorção preferencial de cobre e chumbo em relação a zinco e cádmio, a despeito do uso de concentrações de zinco várias vezes superiores às dos demais cátions presentes na solução aplicada, e do cádmio, em relação ao zinco, a despeito do fato ser a concentração do cádmio, na solução aplicada, inferior a 1% da concentração do zinco.

A ocorrência da competição entre metais causa mudanças acentuadas no comportamento sortivo dos mesmos, notadamente nos de menor afinidade com a matriz, uma vez que a presença de cátions competidores limita,

significativamente, as suas retenções na fase sólida. Considerando que a obtenção de soluções multi-espécies, oriundas de resíduos sólidos ou líquidos, seja uma situação comum, determinações particularizadas de adsorção de metais tornam-se muito imprecisas (MATOS et al., 2001), resultando em subestimativa do potencial poluidor dos contaminantes, notadamente dos de menor capacidade de retenção na fase sólida.

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, é dependente da superfície específica do adsorvente. O processo de pulverização da amostra faz com que aumente a superfície específica do material e com que os sítios ativos fiquem mais expostos, facilitando a reação. Isso pode explicar a diferença entre a adsorção estimada a partir das equações isotermas de adsorção e a real, obtida com a recirculação do percolado contendo metais pesados em solução.

4.5. Produção de percolado nas colunas de RSU

Na Figura 20, são mostradas as curvas de produção de percolado nas diferentes colunas de RSU. Foram considerados: *precipitação (chuva)*; *afluente* (líquido percolado, produzido na coluna de RSU recém coletado ou coluna produtora, dividido por seis - número de colunas de RSU); *efluente_CR* (média dos percolados produzidos nas colunas contendo camada de RCC na base) e *efluente_SR* (média dos percolados produzidos nas colunas sem a camada de RCC).

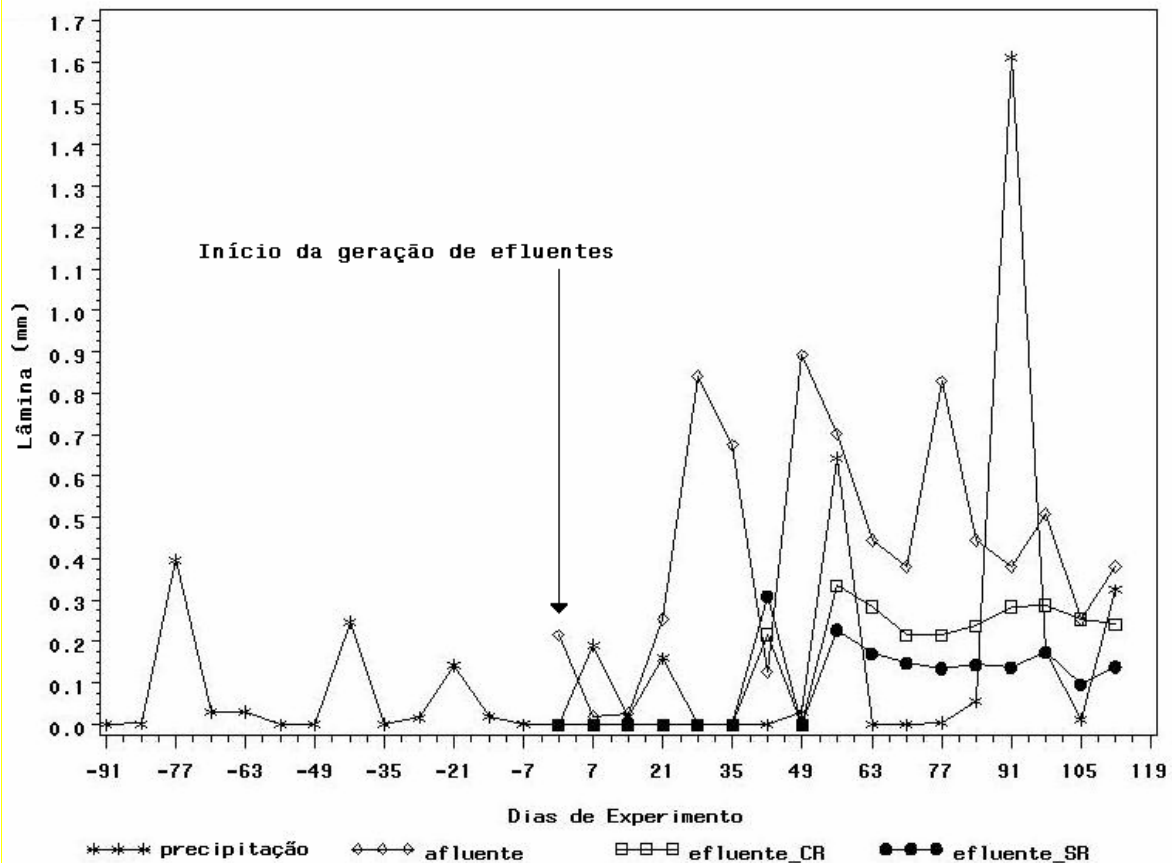


Figura 20 - Lâmina de chuva, afluente aplicado e efluentes produzidos (percolados) nas colunas de RSU (valores negativos representam dias anteriores ao início da recirculação nas colunas de RSU)

Foram observadas diferenças na produção de percolado entre as colunas de RSU submetidas à recirculação. As colunas de RSU com camada de RCC (CR) apresentaram permeabilidade 53% maior que as colunas de RSU sem camada de RCC (SR). Isso indica que, nas colunas preenchidas em sua totalidade com RSU velho, houve maior exposição dos sítios de retenção dos metais do material orgânico ao percolado enriquecido, possibilitando maior retenção dos metais, o que pode explicar os resultados obtidos e que serão discutidos em seqüência.

Estes resultados corroboraram àqueles obtidos por CARVALHO (2005), que verificou que a produção de efluentes nas colunas de RSU contendo camada de RCC foi superior à produzida em colunas sem a mesma camada.

Acredita-se que essa maior produção de percolado no tratamento CR se deu devido à maior macroporosidade e menor capacidade de retenção de água da camada de RCC, do que a camada de RSU velho que foi usada nos tratamentos SR.

As lâminas médias de chuva e afluente aportadas ao sistema foram de 412 mm e 738 mm enquanto as lâminas médias de produção de efluente, conforme o tratamento recebido, em mm, para cada uma das seis colunas de RSU foi de 258 e 169 respectivamente para os tratamentos CR e SR.

4.6. Caracterização física, química e bioquímica do efluente produzido nas colunas de RSU

Nas Figuras de 18 a 30, estão apresentadas as curvas referentes às variáveis físicas, químicas e bioquímicas nos percolados produzidos, ao longo de todo o período de operação do sistema.

Devido à elevada concentração de sólidos em suspensão nas amostras provenientes do reservatório produtor (afluente), só foram realizadas determinações de cor e turbidez nos efluentes gerados nos tratamentos CR e SR, pois se fariam necessárias sucessivas diluições, o que certamente comprometeria a qualidade dos resultados obtidos. Para as demais variáveis, o afluente foi analisado.

Sendo 28/07/05 o dia da coleta inicial de percolado no reservatório produtor, a este se denominou “dia 0”, e o primeiro dia de recirculação nas colunas de RSU foi 04/08/05, portanto no “dia 84”.

Potencial hidrogeniônico

A medição do pH do material de preenchimento das colunas experimentais (RSU velho) e do resíduo de construção civil (RCC) foi realizada em água (1:2,5), sendo o valor de pH de 7,91 para o RSU velho e de 9,32 para o RCC.

A variação de pH dos efluentes das colunas de RSU (CR e SR) e no percolado produzido no reservatório produtor (afluente), ao longo do período experimental, está apresentada na Figura 21.

Pela análise da evolução do pH é possível se observar que a fase ácida de degradação da matéria orgânica ocorreu na estrutura simuladora de célula de lixo novo de aterro sanitário. BATISTA JÚNIOR (2003) afirmou que, se for coletado durante a fase ácida da degradação biológica, o percolado apresentará pH baixo e DBO, DQO e elementos químicos, nutrientes ou não, em concentrações mais altas. Afirmou ainda, que na fase metanogênica, o pH varia entre 6,5 e 7,5 e os valores de DBO, DQO e nutrientes são significativamente maiores que na fase anterior (acidogênica).

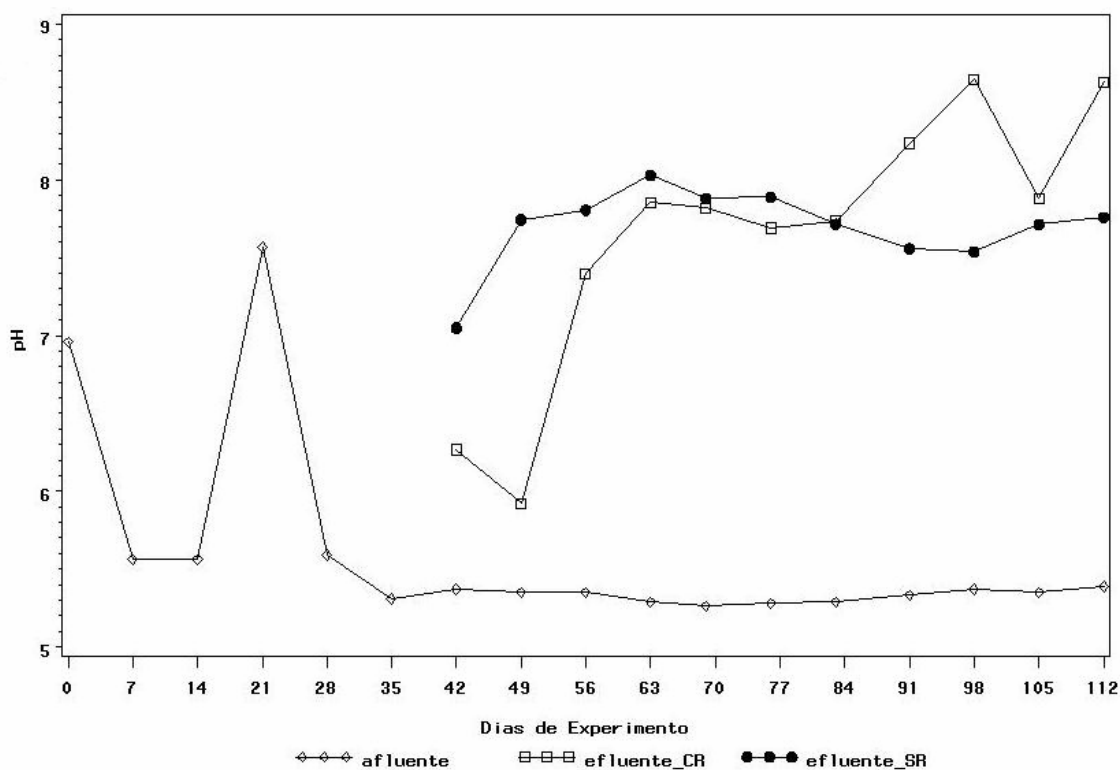


Figura 21 - Evolução temporal do pH no efluente das colunas de RSU com RCC (CR) e sem RCC (SR) e no reservatório produtor – afluente.

Os baixos valores de pH obtidos nos percolados do reservatório produtor (pH médio de 5,6) se devem ao caráter ácido desses efluentes, formado

em decorrência de estar o RSU novo em estágio inicial de degradação do material orgânico, ou seja, na fase acidogênica, na qual ocorre a solubilização de muitos íons.

CARVALHO (2005), ao trabalhar com RSU com características bastante semelhantes aos do RSU novo utilizados nesse trabalho, encontrou valores de pH muito próximos aos encontrados no reservatório produtor e mudando da condição neutra a alcalina somente a partir do 266º dia de “aterramento” do RSU novo.

O pH dos efluentes coletados nas colunas de RSU submetidas aos dois tipos de tratamento permaneceu próximo à neutralidade (as médias de valores de pH foram de 7,66 para o tratamento CR e 7,70 para o tratamento SR), indicando condição de bioestabilização do material orgânico em degradação (KIEHL, 1985) e da capacidade do sistema em elevar o pH do líquido recirculado.

Como a diferença entre os tratamentos foi praticamente nula, acredita-se que o crédito da neutralização dessa acidez do líquido deva ser dado ao material orgânico estabilizado (RSU velho), utilizado no preenchimento de todas as colunas.

A capacidade tampão frente à acidez, proporcionado pela matéria orgânica, se deve aos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , que são solubilizados com a mineralização ou que se encontram fracamente retidos ao material orgânico (KIEHL, 1985).

A presença de carbonatos e hidróxidos (cimento e cal) não contribuiu expressivamente, no período inicial (até os 84 dias) da recirculação do percolado, para a alcalinização do efluente. Porém, a partir dos 84º dia de recirculação nas colunas CR, o valor do pH no efluente começou a ficar mais alto do que no efluente das colunas SR. Acredita-se que, nesse período, tenha passado a ocorrer com maior intensidade reações alcalinas, talvez, em razão da dissolução de parte dos resíduos ricos em cal e cimento contidos no RCC.

A manutenção do pH no efluente maior que do afluente, pode estar associado ao fato que ainda havia troca iônica de metais pelas bases adsorvidas à fase sólida. Imagina-se que, se conduzido o experimento à saturação das colunas

com todos os metais adicionados, a tendência seria do pH do efluente igualar-se ao pH do afluente.

A elevação do pH e sua manutenção dentro dos valores indicados na legislação ambiental brasileira vigente (CONAMA nº. 357/2005 e COPAM nº. 10/1986), de 5 a 9 para o lançamento do efluente em corpos d'água, indicam que o sistema de tratamento proposto está adequado.

Condutividade Elétrica (CE)

Na Figura 22 estão mostradas as medidas de condutividade elétrica (CE) do percolado do reservatório produtor e as médias nas colunas de RSU. No percolado bruto (afluente), os valores foram bastante elevados, com picos de 22,0 dS m^{-1} . no início das coletas. A média foi de 11,0 dS m^{-1} e, ao final do experimento, entre 6,0 e 8,0 dS m^{-1} .

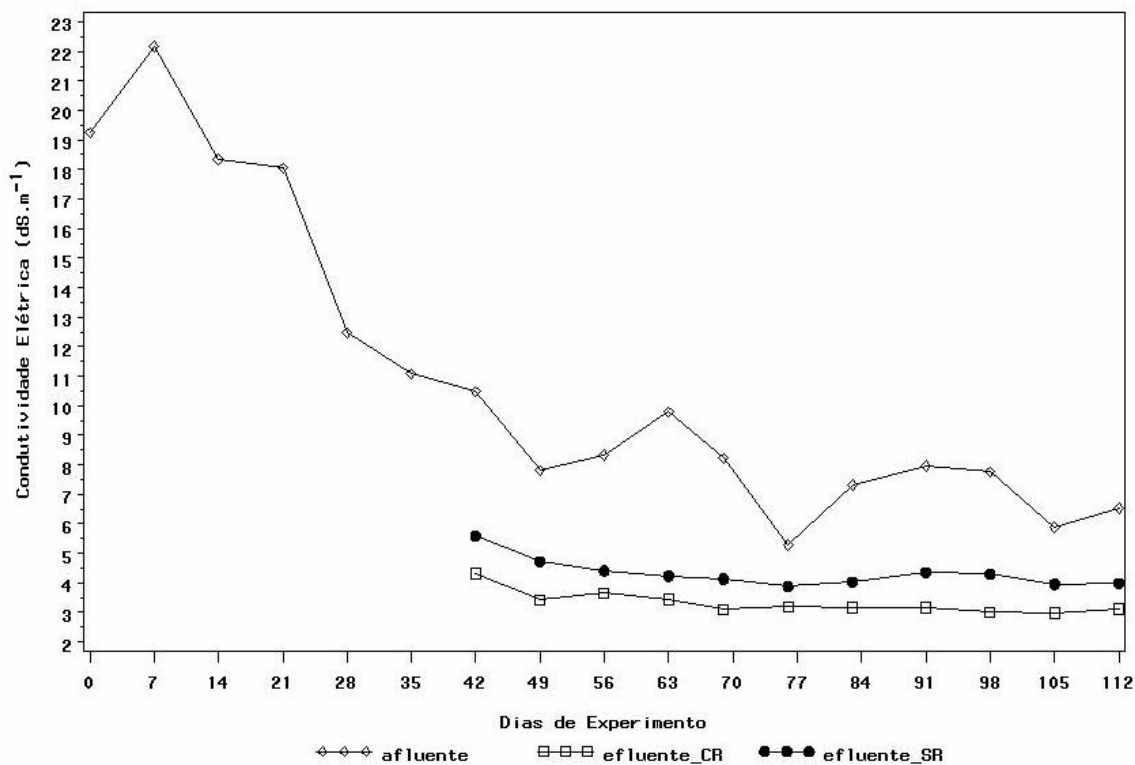


Figura 22 – Evolução temporal da condutividade elétrica no percolado das colunas de RSU nos tratamentos com RCC (CR) e sem RCC (SR) e no reservatório produtor – afluente

Dados encontrados por QASIM e CHIANG (1994) e por CARVALHO (2005) mostraram que os valores esperados para CE no percolado de aterros sanitários (de primeiro ano) estão próximos de $9,0 \text{ dS m}^{-1}$. Com a degradação da matéria orgânica do RSU novo há a solubilização de íons NH_4^+ , NO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} e Mg^{2+} , o que concorreu para o aumento na CE.

Em média, a CE no percolado produzido nas colunas de RSU submetidas ao tratamento CR foi de $3,32 \text{ dS m}^{-1}$ e de $4,32 \text{ dS m}^{-1}$ naquelas de tratamento SR. Colunas de RSU com a camada de RCC possibilitaram a produção de percolado com CE 23% menor que a obtida no percolado de colunas de RSU sem a camada de RCC. Houve diminuição de 69,7% no valor de CE no efluente das colunas CR e de 60,6% no efluente das colunas SR, quando comparadas ao afluente.

Acredita-se que a camada de RCC possa ter proporcionado condições mais adequadas para a precipitação de íons em solução, razão porque nelas foi obtido menor valor de CE. Resultados semelhantes foram obtidos por CARVALHO (2005), que encontrou para o tratamento SR um valor médio de condutividade elétrica de $5,2 \text{ dS m}^{-1}$ e de $4,7 \text{ dS m}^{-1}$ no tratamento CR.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

O monitoramento da carga orgânica removida e efluente nas colunas onde foi feita a recirculação de percolado se deu pela determinação da DBO₅. Na Figura 23 estão mostradas as concentrações de DBO₅ no percolado do reservatório produtor e das colunas de RSU.

A DBO₅ no percolado bruto apresentou valor médio de 17.139 mg L^{-1} , entretanto, mostrou-se decrescente durante o período de experimentação, sendo inicialmente de 30.556 mg L^{-1} e, finalmente, de 6.560 mg L^{-1} . A faixa de variação encontrada está adequada à reportada por QASIM e CHIANG (1994), que apresentaram valores entre 7.500 e 28.000 mg L^{-1} para DBO no primeiro ano de funcionamento de aterros sanitários. BARROS (2004), trabalhando em colunas de RSU com características semelhantes às utilizadas neste experimento, encontrou valores de DBO variando entre 15.000 e 60.000 mg L^{-1} .

Os elevados valores de DBO_5 e baixos de pH encontrados no percolado do reservatório produtor de percolado (RSU novo) são, tal como já comentado no caso do pH, característicos da fase acidogênica de degradação do material orgânico.

Os valores de DBO_5 no efluente apresentaram decréscimos bastante substanciais em relação ao afluente, nos dois tratamentos. O tratamento CR apresentou DBO_5 média de 93 mg L^{-1} e o tratamento SR, média de 76 mg L^{-1} .

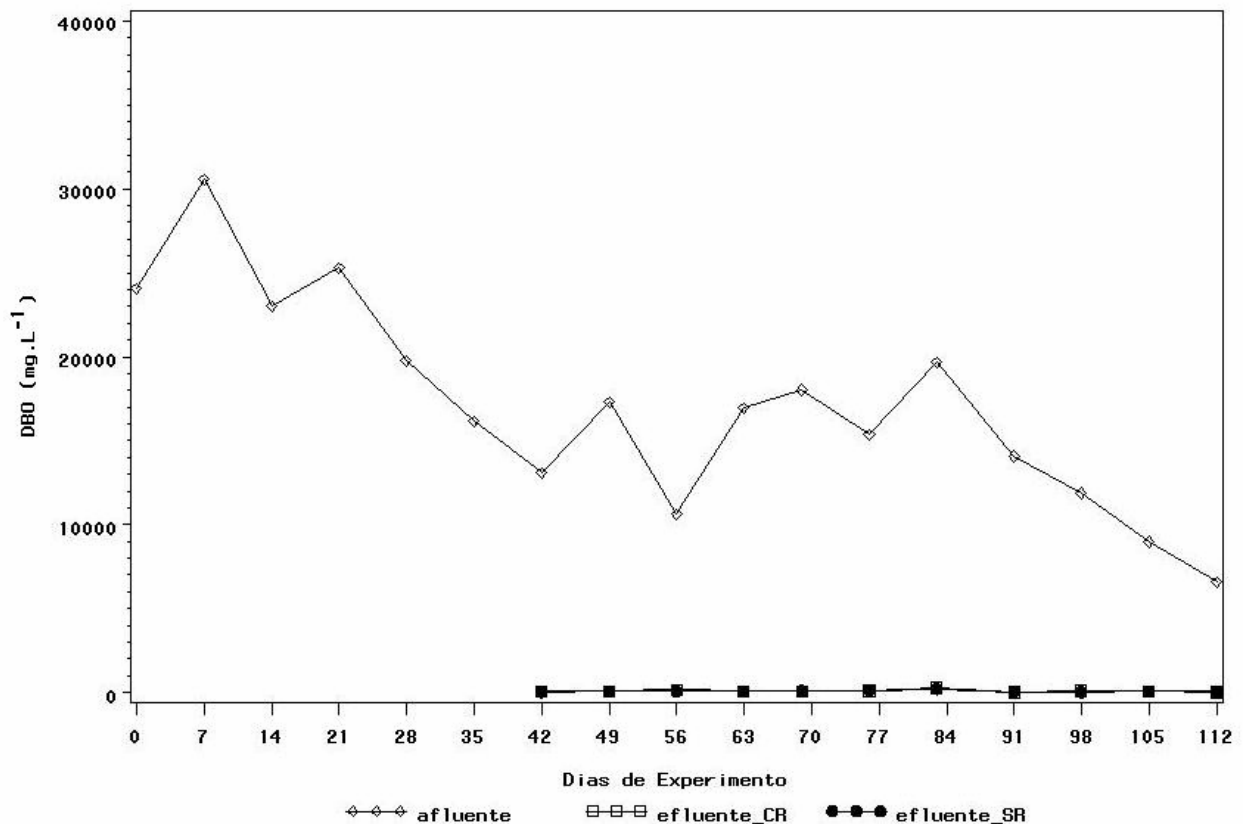


Figura 23 – Evolução temporal da DBO no percolado das colunas de RSU nos tratamentos CR (com RCC) e SE (sem RCC) e no reservatório produtor – afluente

A maior remoção de carga orgânica referente ao tratamento CR pode ser atribuída à maior capacidade do material de preenchimento (material orgânico estabilizado) colocado no lugar da camada de RCC (no tratamento SR), já que, aparentemente, houve pequena contribuição do RCC na remoção de DBO.

A Deliberação Normativa COPAM nº. 46 de 2001, válida para o Estado de Minas Gerais, determina que o efluente tratado deva possuir DBO menor ou igual a 60 mg L^{-1} , ou que tenha eficiência de 85% na remoção de DBO pelo sistema de tratamento, desde que não venha a prejudicar a qualidade da água de tal forma a suplantar padrões para a sua classe de enquadramento.

Neste estudo, a DBO apresentou redução global próxima a 99,5% para os tratamentos CR e SR, superior ao estipulado pela referida Resolução, comprovando a eficiência do sistema proposto.

Turbidez

A turbidez apresenta-se como variável tipicamente indicativa de qualidade estética das águas para abastecimento público e o seu padrão para lançamento de efluentes em corpos d'água não está normalizado. Seu comportamento pode ser comparado ao dos sólidos dissolvidos totais (SDT).

De maneira geral, a turbidez apresentou comportamento estável dentro do tratamento CR, porém, no tratamento SR houve elevada variação conforme pode ser visto na Figura 24.

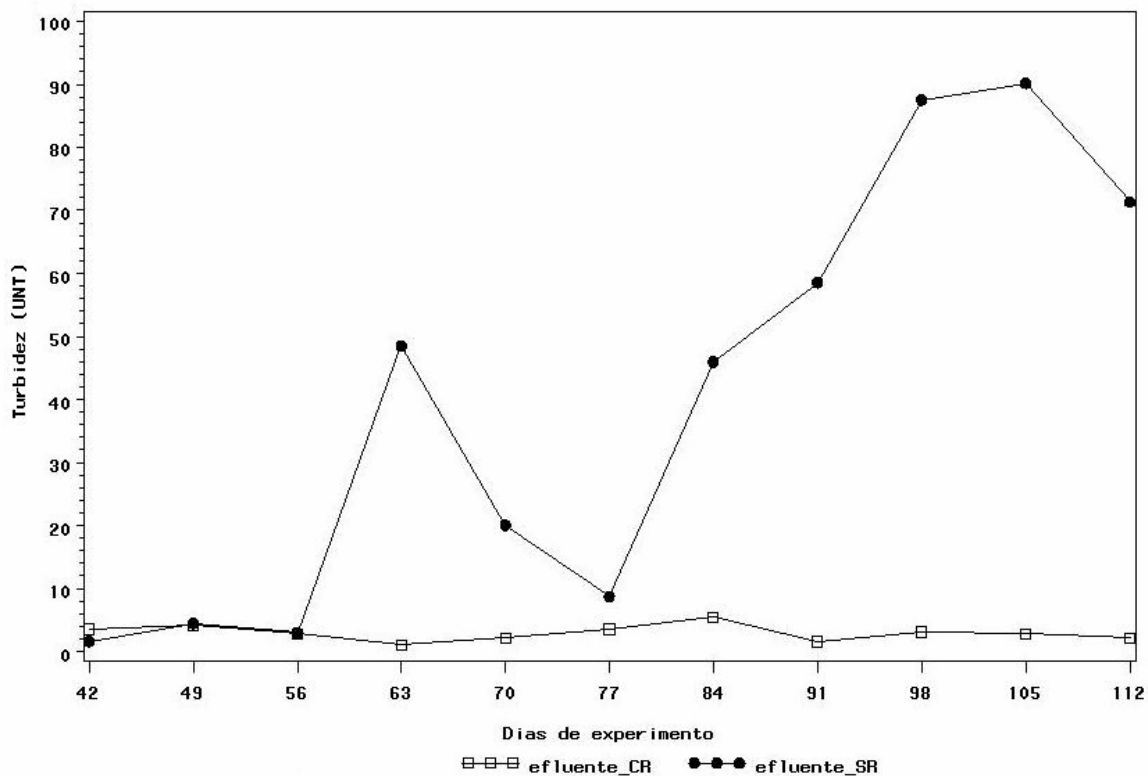


Figura 24 – Evolução temporal da turbidez no percolado das colunas de RSU nos tratamentos CR (com RCC) e SR (sem RCC)

Acredita-se que a constante oscilação nos valores encontrados de turbidez dentro do tratamento SR deve-se ao desprendimento de material, principalmente orgânico, de pequenas dimensões da coluna de RSU. Perante os resultados obtidos, espera-se que a camada de RCC (tratamento CR) tenha servido como um filtro para esse material fino desprendido.

CARVALHO (2005) verificou decréscimo de aproximadamente 10 vezes na concentração de sólidos totais (ST) no percolado recirculado, tanto em colunas de RSU que continham camada de RCC como naquelas que não a continham.

Cor

O termo “cor verdadeira”, segundo MACEDO (2004), é usado para representar a cor da água quando a turbidez é removida da amostra. Cor aparente, tal como medida neste experimento, é obtida quando não se remove a turbidez da amostra.

Na Figura 25 está apresentada a variação temporal da cor aparente dos percolados ao longo do período de experimentação.

No geral, o tratamento CR apresentou valores 26,52% menores para a variável cor aparente que o tratamento SR. Ficando, dessa forma, evidente a influência positiva da camada de RCC na remoção de cor aparente do percolado.

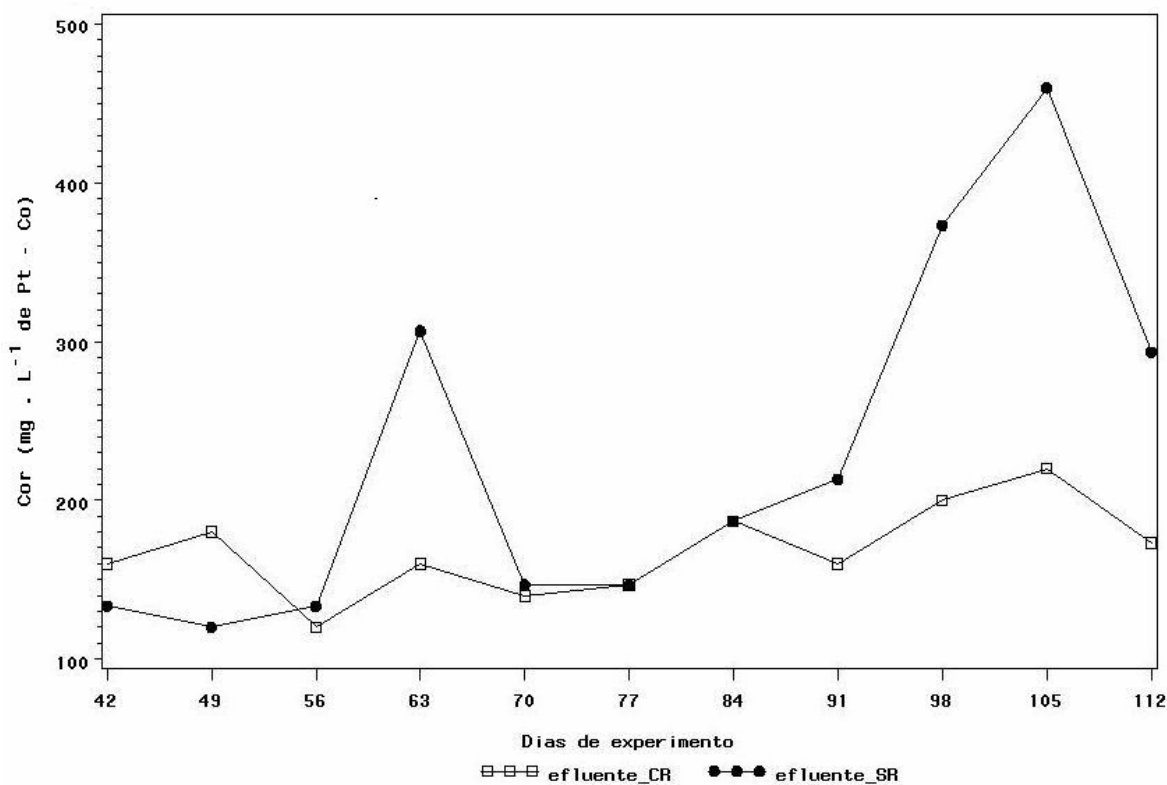


Figura 25 – Evolução temporal da cor aparente no percolado das colunas de RSU nos tratamentos CR (com RCC) e SE (sem RCC) e no reservatório produtor – afluente

Metais

O percentual retido de metais após o balanço de massas realicionando a quantidade de metal afluente em uma semana com a efluente na semana subsequente está apresentado no Quadro 12.

Quadro 12 – Percentual de metais pesados retido nas colunas de RSU velho contendo camada de RCC (CR) e sem a camada de RCC (SR)

Metal	N	Valor p	Média CR (dp)	Média SR (dp)
Cd	3	0,51	78,23 (18,70)	87,44 (11,86)
Cu	3	0,45	98,65 (1,17)	99,30 (0,65)
Pb	3	0,27	94,36 (4,71)	97,01 (1,96)
Zn	3	0,42	61,71 (32,06)	86,34 (9,87)

Em que, N é numero de observações para cada tratamento; p é o resultado do teste de significância e dp é o desvio padrão

No balanço de massas, a diferença entre os percentuais de metais retidos nas colunas de RSU não diferiu entre os tratamentos (colunas com camada de RCC e sem camada de RCC). Em termos numéricos, a retenção nesse estudo respeitou a seguinte ordem: Pb ~ Cu > Cd > Zn para os tratamento sem a camada de resíduos de construção civil e para o tratamento contendo a camada de RCC.

SIQUEIRA (1988), estudando a capacidade de retenção dos metais Cd, Pb, Cu e Zn por ácidos húmicos, verificou que o pH, tipo de metal, quantidade de metal adicionado e presença de outros cátions metálicos influenciaram significativamente essa reação. O autor constatou ainda que a adsorção de chumbo foi semelhante à adsorção de cobre e não sofreu interferência na presença de cádmio e zinco, em concordância aos resultados encontrados nesse estudo.

Chumbo

Os percentuais de Pb removidos das colunas de RSU velho contendo camada de RCC (CR) e sem a camada de RCC (SR), ao longo do período de experimentação, estão apresentadas na Figura 26.

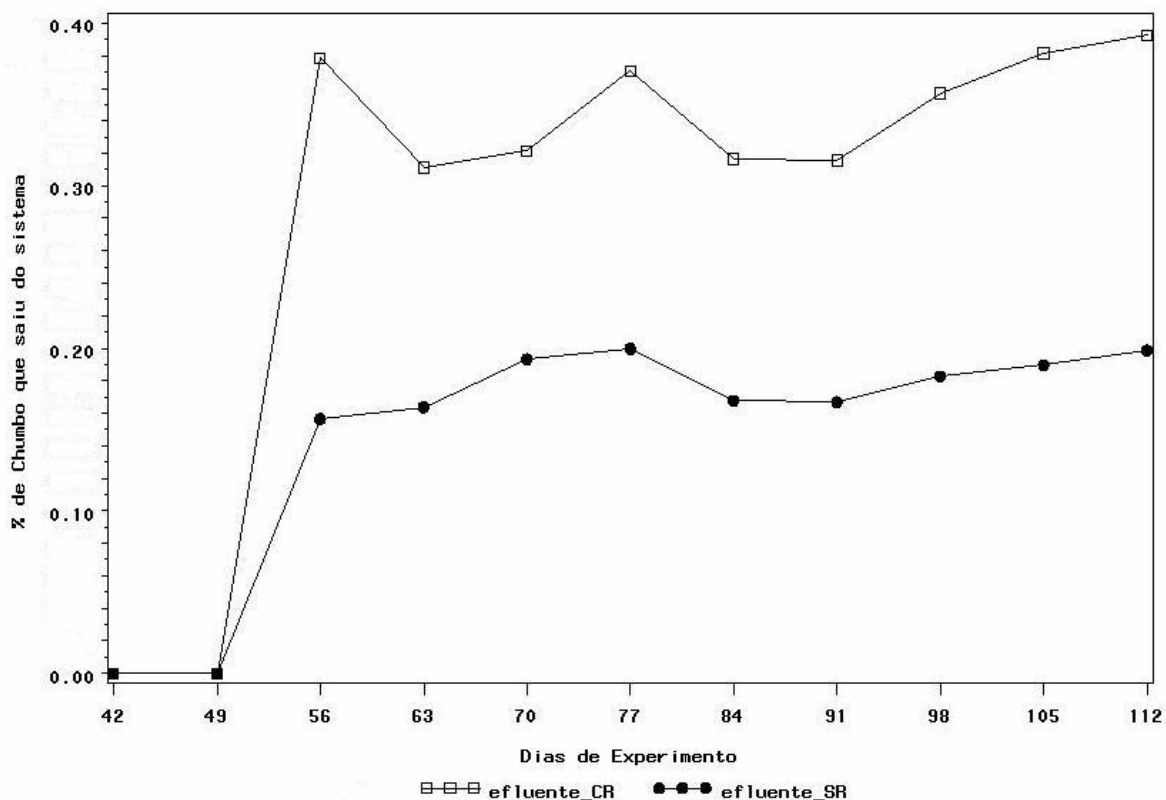


Figura 26 – Percentual do chumbo aplicado que saiu junto com o efluente das colunas que continham camada de RCC (CR) e nas colunas que não continham camada de RCC (SR).

No balanço de massas realizado, foi observado 94,36% de retenção do metal Pb no tratamento CR e 97,01% para o tratamento sem o RCC. Torna-se importante ressaltar, que considerando o desvio padrão, os dados não diferiram estatisticamente entre si.

SIQUEIRA (1988) encontrou percentual de retenção de chumbo em ácidos húmicos, sob pH 6,5, de 99,8%. LAMIM (1995), variando o pH de 4,25 a

10,00, obteve percentual de Pb adsorvido sempre acima de 88,7% em vermicomposto de esterco bovino. O mesmo autor constatou que a presença de íons competidores do Pb não afetou em mais que 13% a adsorção deste elemento.

A concentração média do Pb no afluente aplicado nas colunas de RSU, neste trabalho, foi de $0,135 \text{ mg L}^{-1}$ e as concentrações deste metal no efluente das colunas de RSU estão apresentados na Figura 27. Não houve diferença significativa ($p > 0,11$) entre os tratamentos CR e SR para concentração efluente de Pb nas colunas de RSU.

Para ORTIZ (2000), os principais fatores que afetam a solubilidade do Pb nos solos são o pH, o teor de argila e o de material orgânico.

Corroborando a baixíssima dessorção do Pb, obtida neste trabalho, PIERANGELLI (1999) observou que, do total de Pb adsorvido por 17 solos estudados, após reações repetidas num período de 33 dias, em média, menos de 1% foi dessorvido, após 72 horas de reação com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, dentro dessas condições experimentais. LAMIM (1995), verificando a influência do pH na adsorção de metais por sítios de ligação de vermicomposto, observou que, para o Cd, o pH de adsorção máxima foi de 7,5; para o Cu, 9,0; para o Pb, 5,5 e para o Zn, 6,0.

MATOS et al. (1996) e PIERANGELI et al. (2001) não encontraram variações nas quantidades de Pb adsorvidas nas amostras de latossolos que receberam ou não calagem ou em mudanças na força iônica da solução de equilíbrio. O que, segundo os autores, indica que o Pb é adsorvido predominantemente como complexos de esfera interna e, pelo menos em curto prazo, oferece menor risco potencial de contaminação ambiental quando comparado a outros metais.

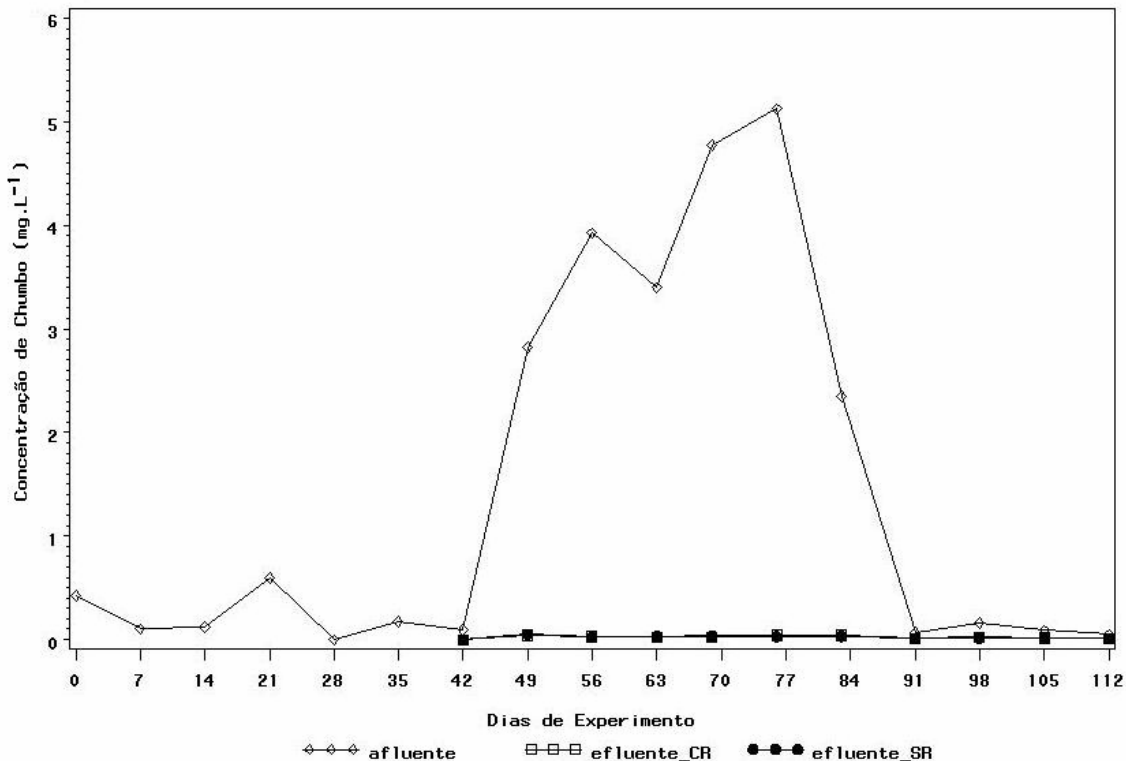


Figura 27 – Concentração de Pb (mg L^{-1}) no afluente e efluente nas colunas que continham camada de RCC (CR) e nas que não continham camada de RCC (SR).

O comportamento de adsorção do Pb manteve-se próximo à constância em praticamente todo o período experimental, nos dois tratamentos, com diminuição na concentração do metal de 98,23% no tratamento CR e de 98,41% no tratamento sem RCC, quando comparados aos valores afluentes, o que demonstra não ter havido diferenças entre os tratamentos. Acredita-se que a alta afinidade do Pb pelo RSU velho, tenha se dado, como também verificado por CALACE et al. (2001), pela diversidade de composição do material, que apresenta não uma particular fração para retenção e sim a presença de várias frações simultâneas.

Os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 para padrões de lançamentos de efluentes ($0,50 \text{ mg L}^{-1}$ para o Pb), foram plenamente satisfeitos pelo efluente, tanto nos tratamentos que continham RCC ($0,024 \text{ mg L}^{-1}$) como no tratamento SR ($0,022 \text{ mg L}^{-1}$).

Cobre

Pelo balanço de massas apresentado no Quadro 12, verifica-se que a média de remoção do metal cobre no tratamento com RCC (CR) foi de 98,65% e no SR foi de 99,3%. Os percentuais lixiviados ao longo do período de experimentação estão apresentados no e na Figura 28.

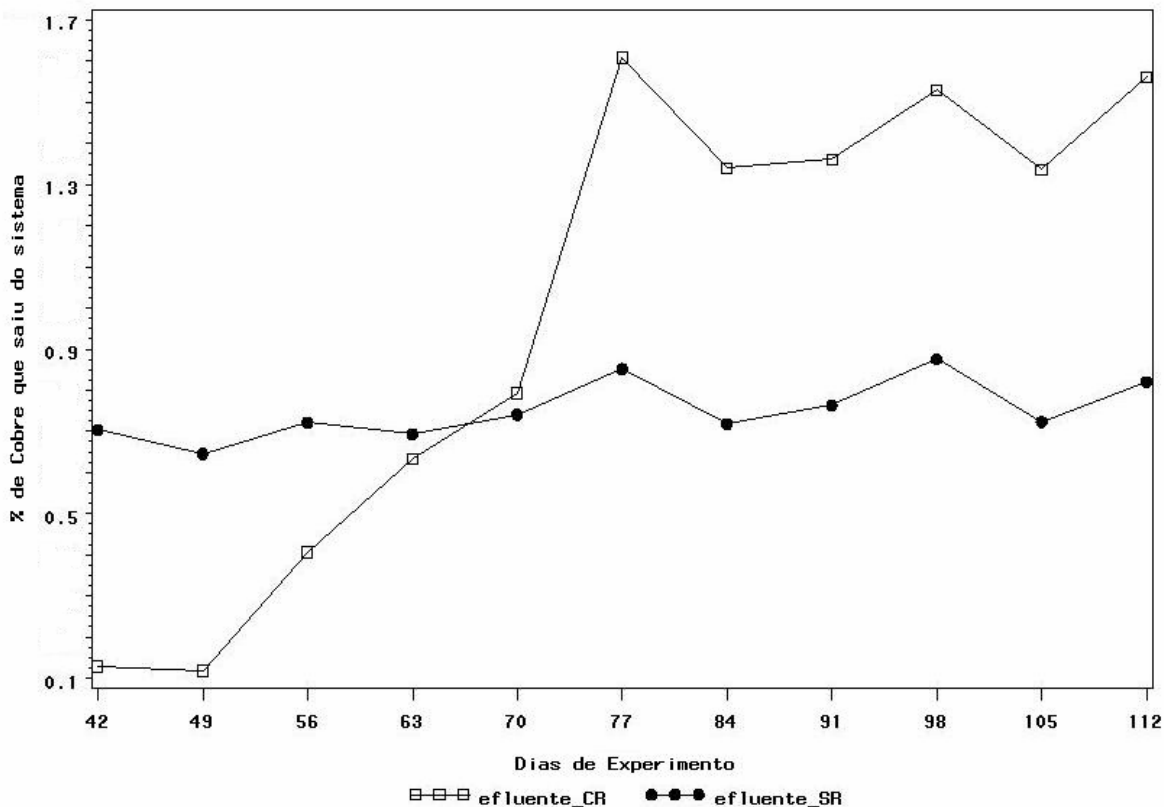


Figura 28 – Percentual do Cu aplicado que saiu junto com o efluente das colunas que continham camada de RCC (CR) e nas colunas que não continham camada de RCC (SR)

A concentração média de Cu no afluente foi de $14,804 \text{ mg L}^{-1}$ e os valores médios de concentração efluente deste metal das colunas de RSU foram de $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ para CR e $0,53 \text{ mg L}^{-1}$ para o tratamento SR (Figura 29). A ínfima diferença encontrada entre as concentrações efluentes indica que a camada de RCC não proporcionou aumento na remoção de Cu do percolado.

MATOS et al. (1996) encontraram baixa mobilidade do elemento Cu em Latossolos com tratamentos com e sem calagem, não encontrando diferenças entre eles.

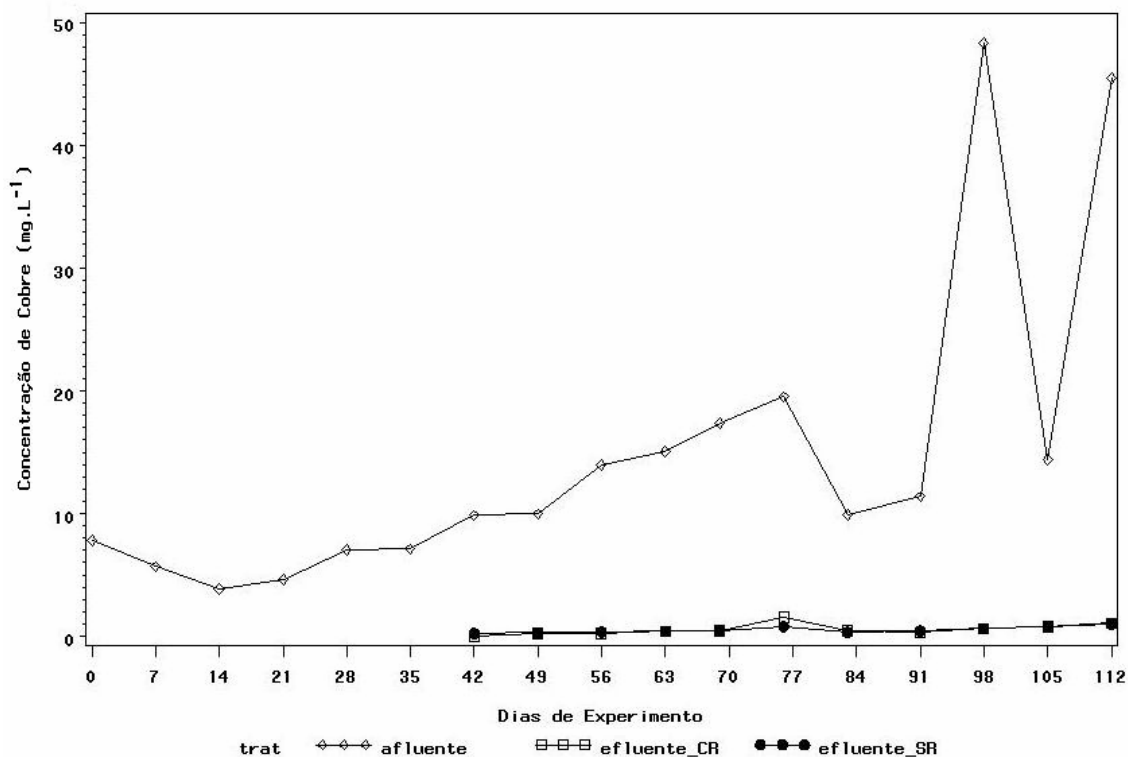


Figura 29 – Concentração de Cu (mg L^{-1}) no afluente e efluente nas colunas que continham camada de RCC (CR) e nas que não continham camada de RCC (SR)

Rashid (1974), citado por COSTA (1991), estudou a interação de metais com ácidos húmicos de sedimentos marinhos e observou que, sob pH 7,0, a preferência dos metais pelos sítios ativos de ligação da matéria orgânica é a seguinte: Cu (53,43%), Zn (20,84%), Ni (13,80%), Co (7,61%) e Mn (4,32%). Esta mesma ordem de retenção de metais foi encontrada por COSTA (1991), trabalhando com ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Húmico: Cu (78,63%), Zn (49,41%) e Co (29,51%), sob pH 6,5. LAMIM et al. (1998) encontrou que 94,5% do Cu em solução foi adsorvido em presença de vermicomposto, sob pH 9,0 (maior percentual adsorvido), decrescendo para 66,4%, sob pH 10,0, enquanto

que, sob pH 7,0, o percentual foi de 56,4%. COSTA (1991), estudando a competição entre metais por ácidos húmicos, comprovou que, em geral, o Cu e o Pb foram mais retidos pelas moléculas de ácidos húmicos do que o Zn e o Cd. O Cu foi o elemento mais retido (95,89%, sob pH 8,5).

Harter (1979), citado por MATOS (1995), considerou que a hidrólise de cátions, formando CuOH^+ , sob valores de pH do solo acima de 6,0, seja o fator de maior importância para a retenção do cobre no solo, já que isto possibilitaria, em vista de menor carga iônica, adsorção de maior quantidade dessas espécies no complexo de troca.

EGREJA FILHO (1993) observou, em trabalho realizado em compostagem de lixo doméstico, que as maiores discrepâncias nos teores totais dos metais estudados nas diferentes granulometrias, foram devido ao Cu e o Pb. De maneira geral, os metais tenderam a se concentrar na fração mais fina do composto. O autor creditou a diminuição da mobilidade do Cu à formação de humatos metálicos (quelatos) de alta estabilidade. Para OLIVEIRA e MATTIAZZO (2001), o Cu é um elemento que apresenta grande tendência a formar complexos estáveis com ligantes orgânicos. Dependendo do tipo do complexo orgânico formado, o Cu pode ficar numa forma solúvel ou insolúvel. O peso molecular do complexo formado determina a solubilidade do mesmo.

Segundo CALACE et al. (2001), o Cu forma complexos estáveis tanto com moléculas orgânicas de alto peso molecular quanto com de baixo peso molecular. Segundo McLaren et al. (1983), citados por COSTA (1991), os processos de adsorção de Cu por componentes do solo (ácidos húmicos e óxidos de Fe e Mn) são irreversíveis ou fracamente reversíveis e requerem alta energia de ativação para dessorção. ALVES (1998) constatou que os ácidos húmicos de solo adsorvem altas concentrações de íons Cu^{2+} com alta energia de ligação. Isso implica que o equilíbrio na reação de adsorção dos íons Cu^{2+} estará deslocado, no sentido da retenção dos íons Cu^{2+} , dificultando sua liberação para o meio. OLIVEIRA e MATTIAZZO (2001) atribuem a adsorção do elemento à formação de complexos organometálicos, enquanto MATOS et al. (1996) consideram ser a

adsorção possível até mesmo em componentes do solo considerados inertes (físico-quimicamente).

ALVES (1998) observou elevada adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo, na faixa de pH entre 7 e 9, mas considerou essa adsorção aparente, pois acredita-se que altas adsorções, nesses valores de pH, podem estar relacionadas tanto com o processo de adsorção propriamente dito, como também como a precipitação do cobre, sobre a forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Em estudo analisando solos de estados americanos, verificou-se que solos que adsorviam grande quantidade de Pb também adsorviam grande quantidade de Cu (Harter, 1979, citado por SOUSA et al., 2002). Este fato também foi evidenciado neste estudo, o que demonstra haver elevada correlação entre as adsorções desses metais.

Os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 para padrões de lançamentos de efluentes ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$ para o Cu), foram plenamente satisfeitos pelo sistema, nos dois tratamentos avaliados.

Cádmio

Os percentuais de Cd que não foram retidos nas colunas de RSU velho contendo camada de RCC (CR) e sem a camada de RCC (SR), ao longo do período de experimentação, estão apresentados na Figura 30.

No tratamento sem a camada de RCC, o percentual de lixiviação apresentou menor variação.

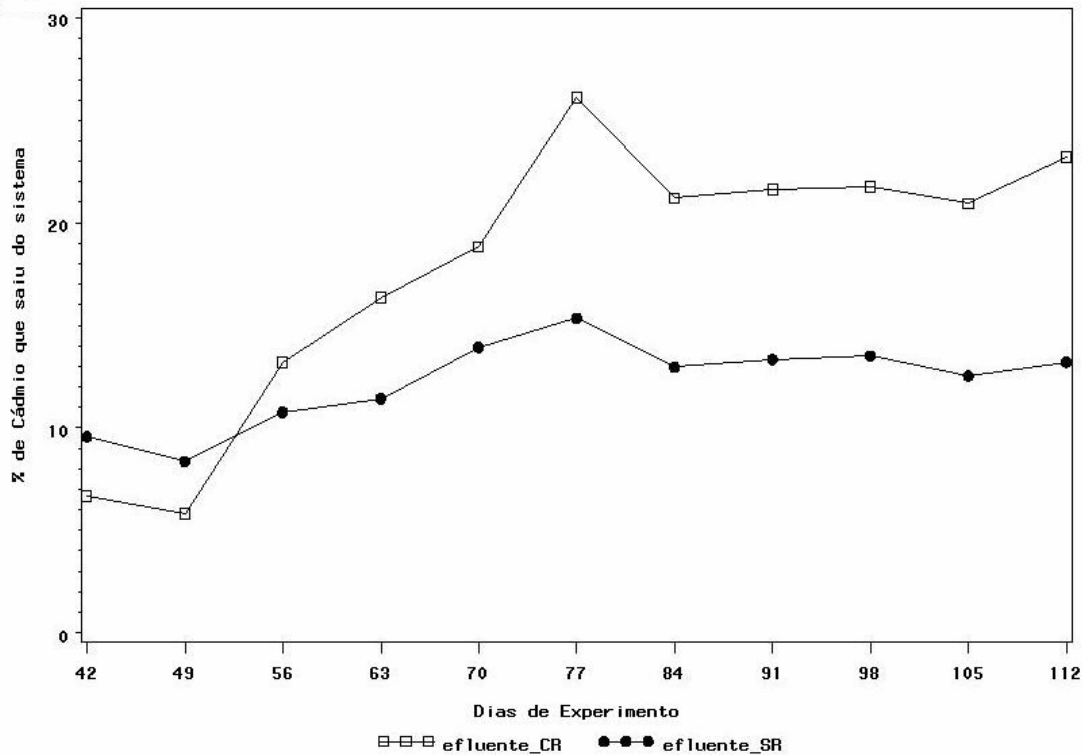


Figura 30 – Percentual do Cd aplicado que saiu junto com o efluente das colunas que continham camada de RCC (CR) e nas colunas que não continham camada de RCC (SR)

Acredita-se que na presença de cálcio na solução contendo o material orgânico ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$), tenha havido substituição desse elemento por Cd no complexo de retenção catiônica do RSU velho. Para MATOS et al. (1996), a presença de Ca^{2+} no solo, como íon competidor de cátions metálicos é motivo de discussão em diversos trabalhos científicos, que apresentam redução na adsorção do cádmio por competição com o cálcio.

Outra hipótese para a retenção de Cd e Zn é dada por Ladonin e Margolina (1997), citados por BERTONCINI (1997), que estudando interações entre ácidos húmicos e metais pesados demonstraram que a presença de cálcio em concentração menor que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ reduziu a adsorção de Zn e Cd. A explicação para este fato é que o cálcio ocupa as posições de troca não específicas, em detrimento destes metais. BROOKINS (1988) mostrou que, sob

altos valores de pH (8-12), o Cd pode associar-se ao CO_3^{2-} , formando CdCO_3 , com uma energia de ligação bastante forte ($160 \text{ kcal} \cdot \text{gwf}^{-1}$).

Um dos óxidos de maior abundância no RCC, o Na_2O (ÂNGULO et al., 2003) também pode ter influenciado na adsorção do Cd, já que aumento na concentração de Na no meio pode reduzir a adsorção de Cd (OMAE, 1984).

GARCIA (2003), utilizando-se de agentes co-precipitantes para a remoção de metais Cd, Cu e Pb de efluente de indústria de galvanoplastia, verificou remoção de 90% do Pb e 99,3% do Cu utilizando sulfato de alumínio, sob pH 7,0, e de 95% do Cd, sob pH 8,80. Ao usar sulfato de manganês (II) conseguiu a remoção de 98,3% de Pb e de Cu, sob pH próximo da neutralidade. MALAVOLTA (1994) mostrou que em casos de teores elevados de Cd ocorre precipitação por carbonatos e fosfatos, o que é facilitado sob condições de pH do solo mais alto. Como o fenômeno da co-precipitação pode ter ocorrido na camada de RCC, parte da remoção de íons metálicos em solução no percolado pode ter ocorrido em razão dessas reações.

Sob pH 7,5, o Cd isoladamente teve adsorção de 57,4%, em competição com Cu, Pb e Zn, a adsorção passou a ser de 55,8%, em vermicomposto de esterco bovino (LAMIM, 1995). SIQUEIRA (1988) encontrou percentual de retenção de 73,1% de Cd em ácidos húmicos, sob pH 6,5.

Para SIQUEIRA (1988), a adsorção de Cd foi diferente da adsorção de Cu, Pb e Zn nas mesmas condições experimentais. O Cd, quando estudado isoladamente, teve sua adsorção marcadamente aumentada quando o pH foi elevado de 4,5 a 6,0, por outro lado, a sua adsorção foi drasticamente reduzida na presença de Cu e Zn. Ainda segundo SIQUEIRA (1988), complexos de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos com Cu e Pb são bastante estáveis, enquanto o Cd e o Zn associam-se mais fracamente com estas substâncias.

A concentração média afluyente de Cd nas colunas de RSU foi de $0,462 \text{ mg L}^{-1}$ e os resultados obtidos de concentração efluente estão apresentados na Figura 31.

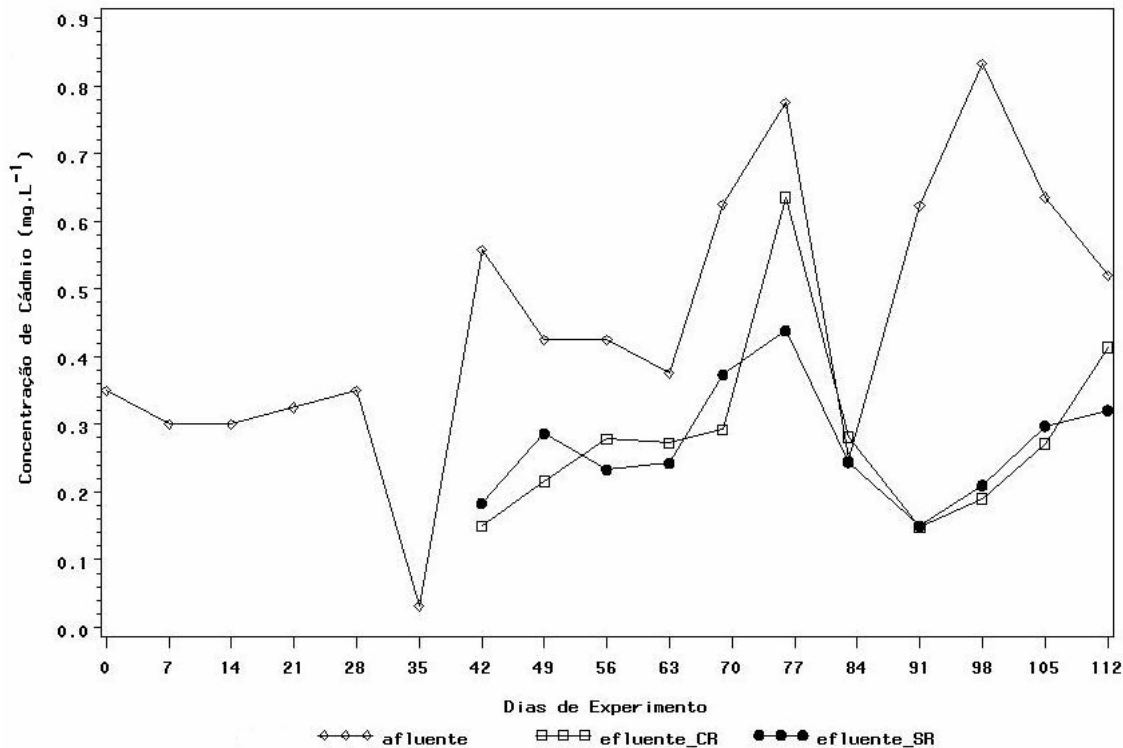


Figura 31 – Concentração de Cd (mg L^{-1}) no afluente e efluente nas colunas que continham camada de RCC (CR) e nas que não continham camada de RCC (SR)

O pH e a CTC são as propriedades do solo que mais citadas como sendo as que apresentam melhor correlação com a adsorção de cádmio nos solos (MATOS et al., 2001). Maior tendência para hidrolisar e maior eletronegatividade de Cu e Pb ajudam a explicar a maior afinidade destes para com os solos em relação ao Cd (PIERANGELI et al., 2004)

Tanto os resultados apresentados no Quadro 12 (78,23% do metal Cd retido no tratamento CR e 87,44% no SR) como os apresentados nas Figura 30 e 31 indicam melhor eficiência do tratamento sem a camada de resíduo de construção civil na retenção do metal cádmio, sendo o tratamento CR 10,29% menos eficiente em comparação ao SR, considerando-se a concentração desse elemento no efluente das colunas.

Os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 para padrões de lançamentos de efluentes ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$ para o Cd), não foram atendidos para o

metal cádmio, tendo ficado em média 40% acima do padrão limite para os dois tratamentos avaliados (CR: 0,29 mg L⁻¹ e SR: 0,27 mg L⁻¹). A concentração média do metal no afluente foi de 0,453 mg L⁻¹.

Zinco

O zinco foi o elemento que teve maior concentração no afluente enriquecido com coquetel multi-espécie: Cd (0,453 mg L⁻¹), Pb (1,518 mg L⁻¹), Cu (mg L⁻¹) e finalmente Zn (172,725 mg L⁻¹), representando o que ocorre normalmente em situações reais, onde o elemento apresenta concentrações bem maiores que a dos demais metais estudados neste experimento (Figura 32).

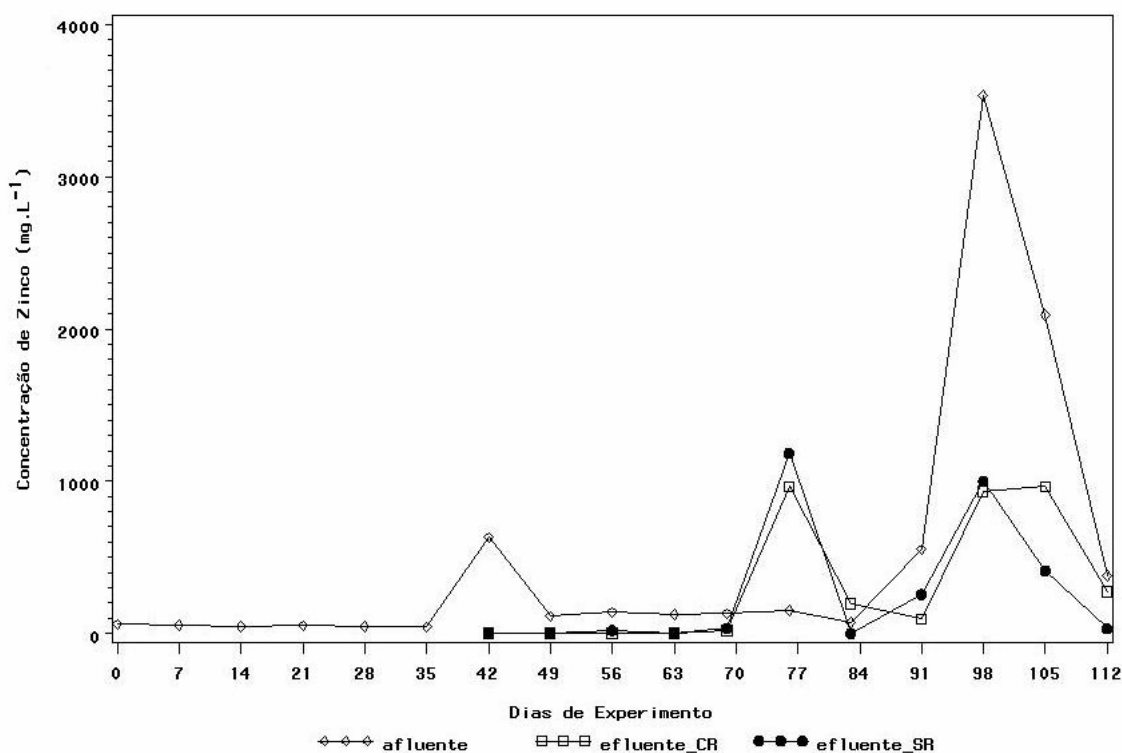


Figura 32 – Concentração de Zn (mg L⁻¹) no afluente e efluente nas colunas que continham camada de RCC (CR) e nas que não continham camada de RCC (SR)

O zinco merece especial atenção não só por apresentar elevada concentração nos RSU, mas principalmente por sua expressiva mobilidade.

Estudos de mobilidade têm demonstrado, no geral, que os metais Pb, Cr e Cu, quando dispostos sobre a superfície do solo, apresentam baixa mobilidade, enquanto Mn, Zn, Ni e Cd são relativamente mais móveis (FONTES e GOMES, 1993; MATOS et al., 1996; NASCENTES, 2003).

A concentração de zinco no efluente das colunas de RSU, submetidas aos dois tratamentos, ficou bastante estável até o 70º dia, ponto onde se iniciou acentuada mobilidade deste metal. É possível visualizar na Figura 32 que o pico de concentração afluente ocorrido no dia 42 só se refletiu nos efluentes a partir do 70º dia. Enquanto que o pico ocorrido por volta do dia 98 foi instantaneamente refletido. Tal comportamento pode ser indicativo de que a partir do dia 70 o Zn que estava retido ao afluente (pH 5,6) entrou em contato direto com o RSU velho (pH 7,9) e também com RCC (pH 9,3), e, ou, começou haver substituição do Zn retido nos sítios de adsorção por elementos com maior energia de ligação. Segundo LAMIM et al. (2001), a força de ligação relativa ao Zn depende da natureza da matéria orgânica, em função do pH. Torna-se importante ressaltar que o pH no efluente das colunas CR (Figura 21) sofreu incremento em uma unidade a partir do 84º dia.

O zinco, sob pH 6,0 apresentou, isoladamente, 97,2% de retenção em vermicomposto e 61,2%, sob pH 7,5. Quando em competição com Pb, Cd e Cu, sob pH 6,0, a retenção foi de 34,8%, 26,9%, sob pH 7,5 e 25,11% sob pH 9,0 (LAMIM et al., 1998). SIQUEIRA (1988) encontrou retenção de 92,0% do zinco em ácidos húmicos, em solução mono-espécie, sob pH 6,5.

Sob pH 7,5, a competição de Cd, Cu e Pb em suas misturas com o Zn fez com que ocorresse redução drástica (em quase 1/3) na adsorção deste metal. Reduções drásticas também foram observadas quando a competição ocorreu sob pH 9,0 (LAMIM et al., 1995).

OLIVEIRA (2003) avaliou a interação entre Zn e Cu em um solo calcário. Os resultados obtidos demonstraram que maior quantidade de Cu foi adsorvida em relação à de Zn, quando teores de Cu e Zn, na forma trocável, eram baixos. A adsorção do Zn foi proporcionalmente mais afetada pelo Cu do que o contrário.

Kerndorff e Schnitzer (1980), citados por SILVEIRA (2002), encontraram a seguinte seqüência de adsorção de metais pesados nos ácidos húmicos, sob pH 5,8: Pb > Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Mn. MOREIRA (2004) encontrou que a adsorção do Zn sofre interferência do Cu, causando dessorção do Zn por competição.

Estes resultados vão de encontro às observações feitas por Hue (1995) em OLIVEIRA e MATTIAZZO (2001) numa ampla revisão bibliográfica, de que o Zn, entre os metais pesados, é o que apresenta maior potencial de lixiviação, fato que também pode ser atribuído pela forma que o elemento se encontra numa ampla faixa de pH (0 - 7). Na forma de Zn^{2+} (35,15 kcal gwf⁻¹), na estreita faixa entre pH 7,5 e 8,0, pode formar $ZnCO_3$ e acima de pH 8,0 pode aparecer na forma de óxidos (ZnO e ZnO_2^{2-}) (BROOKINS, 1988).

Porém, não deve ser descartada, a possibilidade de dessorção do metal, tal como verificado por MATOS et al. (2003), haja vista que o Zn adsorvido à fração orgânica pode ser deslocado para a solução por cátions de maior afinidade pelo material orgânico, como, por exemplo, o Cu e o Pb. Tal fato pode ser observado na Figura 33, onde a partir do 70º dia, há uma aumento bastante expressivo no percentual de Zn que sai do sistema de recirculação.

A dessorção do metal Zn é um fenômeno que pode ser decorrente da competição entre os metais presentes na solução contaminante por sítios de troca, o que provoca um deslocamento dos cátions de baixa energia de adsorção (Zn), para a solução do solo (MATOS et al., 1999, 2003; NASCENTES, 2003).

Os limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 para padrões de lançamentos de efluentes (< 5 mg L⁻¹ para o Zn), não foram satisfeitos pelo efluente, tanto nos provenientes das colunas que continham a camada de RCC como nos que não a continham.

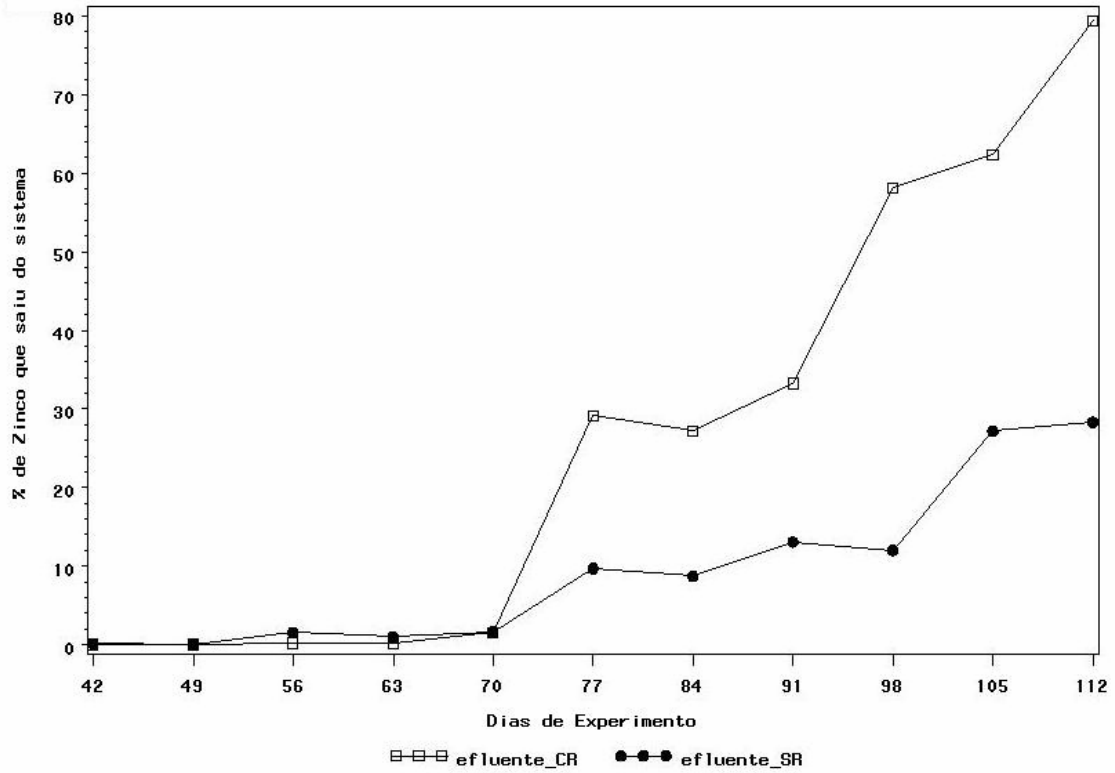


Figura 33 – Percentual do Zn aplicado que saiu junto com o efluente das colunas que continham camada de RCC (CR) e nas colunas que não continham camada de RCC (SR)

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no monitoramento do sistema entre os dias 28/06/2005 e 24/11/2005, pode-se concluir que:

- O resíduo da construção civil (RCC) proporcionou aumento no pH efluente das colunas de RCC apenas após cerca de 80 dias de recirculação do percolado, indicando apresentar, em decorrência de sua grande granulometria (tamanho entre 5 mm e 30 mm), lenta capacidade de reação com o meio;
- O resíduo sólido urbano (RSU) não atingiu a capacidade máxima de adsorção, indicando sua potencialidade em estar adsorvendo mais metais. Para os metais mais móveis (Cd e Zn) os melhores ajustes de isoterma de adsorção foram obtidos utilizando-se o modelo Tenkim. Os resultados obtidos de adsorção de Pb no RSU velho não proporcionaram ajustes de nenhum dos modelos de isoterma avaliados e para o Cu houve ajuste de modelo sigmoidal;
- À exceção de Cd e Zn, todas as outras variáveis avaliadas no efluente estiveram abaixo dos padrões da Resolução CONAMA nº. 357/2005, no que se refere ao lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores, mesmo estando as concentrações afluentes de metais 10 vezes maior do que a encontrada no percolado bruto e sendo as colunas de RSU avaliadas de apenas 2,1 m de altura, inferior ao que é normalmente encontrado em situações práticas de aterros sanitários;
- O sistema de tratamento com a recirculação de percolado de RSU novo em colunas de RSU velho, mostrou-se eficiente na remoção de poluentes, encontrando-se em conformidade com as exigências de órgãos ambientais. A camada de RCC mostrou-se importante para a melhoria geral da qualidade do percolado recirculado em colunas de RSU.

6. BIBLIOGRAFIA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Classificação de resíduos. NBR 1004, 1987.

ALCARDE, J.C. Corretivos da acidez dos solos. São Paulo: ANDA, 1992. 26p. (Boletim Técnico 6).

ALVES, N. M. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo vermelho-amarelo húmico e ácidos húmicos de origem comercial. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 1998. 83p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1998.

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. R. Bras. Ci. Solo, nov./dez. 2003, vol.27, nº.6, p.1003-1011.

ANGULO, S. C.; KAHN, H.; JOHN, V.; ULSEN, C. Metodologia de caracterização de resíduos de construção e demolição. In: VI Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil – materiais reciclados e suas aplicações. Inst. Bras. de Concreto – CT 2006, 2003, 14 p.

AMARAL, A. S. do; ANGHINONI, I. Alteração de parâmetros químicos do solo pela reaplicação superficial de calcário no sistema plantio direto. Pesq. agropec. bras., abr. 2001, vol. 36, nº 4, p.695-702.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo podzólico vermelho amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. Rev. Floresta e Ambiente, vol. 06, nº 1, 65-75, 1999.

ARAUJO, S. O. de. Caracterização de ácidos húmicos produzidos a partir de carvão vegetal de *Mimosa tenuiflora* e *Aspidosperma pyrifolium*. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal Viçosa, UFV, 2004, 60 p.

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

BARROS, H. L. Estudo de balanço hídrico em aterro sanitário por meio de lisímetros de grandes dimensões. 2004, 112 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

BATISTA JUNIOR, W. Desempenho de um sistema de lagoas de estabilização de percolados de um aterro sanitário em Cariacica – Espírito Santo. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia), UFV, 2003, 48 p.

BERTONCINI, E. I. Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, SP: ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1997. 90p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, 1997.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. 1982. Portaria nº 31 de 08 de Junho de 1982. Diário Oficial; Brasília, 14 de jun. de 1986, Seção I, 9. 10.790.

BROOKINS, D. G. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag. New York. 174 p. 1988.

CALACE, N.; LIBERATORI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. Environmental Pollution, Vol. 113, p. 331-339, 2001.

CARVALHO, A. L. Contribuição ao estudo da poluição de águas subterrâneas e subsuperficiais causada pela disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos – o caso do antigo lixão de Viçosa (MG). 2001, 129 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia Ambiental) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

CARVALHO, A. L. Efeitos da recirculação do percolado sobre a qualidade do efluente de lixo doméstico de diferentes idades. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal Viçosa, UFV, 2005, 115 p.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL E LIMPEZA PÚBLICA. Caracterização e estudo de tratabilidade de líquidos percolados de aterros sanitários. São Paulo, 1995. 66 p.

CFSEMG-COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais, 5ª aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359 p.

COPAM 10/1986 - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa nº. 10, MG, 1986.

COPAM 46/2001 - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa nº. 46, MG, 2001.

CONAMA 357/2005. 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.

CONAMA 20/1986 - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº. 20, de 18 de junho de 1986.

COSTA, E. D. Adsorção e competição de alguns metais por ácidos húmicos extraídos de um latossolo húmico da região de Araponga, Minas Gerais. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ..1991. 71p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1991.

COSTA, P. O. S. Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA. Rio de Janeiro, Tese (Mestrado em Geotecnia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC, 2002, 190 p.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. Rev. Brasileira de Eng. Agrícola e Ambiental, Vol. 05, nº. 2, 229-234, 2001.

DORNELLAS, M. A. S. de B.; ARROYO, P. A. - Métodos de remoção de cromo de águas residuais. vol. 2, cap. V. Métodos de Adsorção. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil. Disponível em <http://www.icp.csic.es>. Consultado em Maio, 2005.

EGREJA FILHO, F. B. Avaliação da ocorrência e distribuição química de metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ.1993. 176p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1993.

ELLIOT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. J. Environ. Qual., 15: 213-219. 1986

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes / Embrapa Solos, Embrapa Informática Agropecuária; organizador Fábio César da Silva. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370 p.

ERSES, S. A., ONAY, T. T. In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. Journal of Hazardous Materials B99, 159–175, 2003.

FERREIRA, J. A.; GIORDANO, G.; RITTER, E.; ROSSO, T.C.A.; CAMPOS, J.C.; LIMA, P. Z. M. Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: CD ROM: Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa, 2001.

FIALHO, I. L. Avaliação do vermicompoto como filtro para retenção de Cu, Ni e Zn de efluentes da indústria de galvanoplastia e sua aplicação no cultivo de alface. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, UFV, Viçosa, MG. 2003, 87 p.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, (18), 795-804. 2003.

GABAS, S. G. Avaliação da adsorção de cádmio e chumbo em solo laterítico por meio de extração seqüencial. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo – SP. 239p. 2005.

GARCIA, J. S. Otimização de misturas coagulantes para a remoção de Cd, Cu e Pb em sistema aquoso por precipitação. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ..2003. 63p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 2003.

GUIMARÃES, C. R. Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões. Tese (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal Viçosa, UFV, Viçosa, MG. 165 p. 2000.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA . Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2002. Página oficial do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (<http://www.ibge.gov.br>). Outubro de 2005

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

KHRAISHEH, M. A. M.; AL-DEGS, Y. S.; MCMINN, A. M. Remediations of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 99, 177–1845, 2004.

KIEHL, E. J. Fertilizantes orgânicos. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. 492p

JUNKES, M.B. Procedimento para aproveitamento de resíduos sólidos urbanos em municípios de pequeno porte. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina. 116 p. 2002.

LAMIM, A. P. B.; JORDAO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. *Quím. Nova*, 2001, vol. 24, nº 1, p. 18-23

LAMIM, A. P. B. Caracterização de turfa litorânea e estudo da adsorção competitiva de cádmio, cobre, chumbo e zinco. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ..1988. 118p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1995.

LAMIM, S. S. M.; JORDAO, C. P.; BRUNE, W. Caracterização química e física de vermicomposto e avaliação de sua capacidade em adsorver cobre e zinco. *Quím. Nova*, 1998, vol. 21, nº 3, p. 278-283.

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

L.N.C.E. Laboratório Nacional de Engenharia Civil – Caracterização quantitativa e qualitativa das águas lixivantes do aterro sanitário intermunicipal de Loures e Vila Franca de Xira. Relatório Final. Lisboa/Portugal: Depto de Hidráulica, 50p. 1994.

MACEDO, J. A. B. Águas e águas. Belo Horizonte. Ortofarma. 2004

MADUREIRA, A. J. V.; TORCHIA, C. B. Seminário sobre complexos: estabilização termodinâmica e cinética; cinética de substituição octaédrica e efeitos do campo ligante e velocidades de reação. UFMG, 2004, 11 p.

MALAVOLTA, E. Práticas de calagem. In: Seminário sobre corretivos agrícolas, Piracicaba, 21-29 ago. de 1983. Anais... Campinas. Fundação Cargill, p. 313-57, 1985.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994. 154p.

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

MATOS, A. T., BRANDÃO, V. S., NEVES, J. C. L., MARTINEZ, A. A. Removal of Cu and Zn from swine raising wastewater using organic filters. Environmental Technology. Publication Division Selper Ltd. Vol. 24, p. 171-78, 2003.

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. Transaction of the ASAE, American Society of Agricultural Engineers, V.42 (4), 1999, p. 903-910.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; JORDÃO, C. P.; MARTINEZ, M. A. Mobilidade e formas de retenção em Latossolo vermelho-amarelo. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, Vol. 20, p. 379-386, 1996.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilians soils. Environmental Pollution 111: 429-435, 2001.

MIALHE, L. G. Características de máquinas distribuidoras de calcário, de fabricação nacional. In: Simpósio sobre aplicação de calcário na agricultura.

Ipanema, 21-23 mai. de 1986. Anais... Campinas. Fundação Cargill, p. 41-61, 1986.

MONDELLI, G. Investigação geoambiental em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos utilizando a tecnologia de piezocone. São Paulo, 2004. 264 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

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

MOTA, S. Introdução à Engenharia Ambiental. ABES, Rio de Janeiro, 1997, 140 p.

NASCENTES, C. R. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. 2003, 131 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

OLIVEIRA, R. C. Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, UFLA, 2003

OLIVEIRA, S. Avaliação da qualidade da água subterrânea a jusante do depósito de resíduos sólidos municipais de Botucatu/SP – Determinação de alguns parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. Sci. agric., out./dez. 2001, vol. 58, nº 4, p. 807-812.

OMAE, S. Adsorção de cádmio em solo podzólico vermelho-amarelo orto, glei húmico da região do Vale do Ribeira, SP, e terra roxa estruturada, do município de Piracicaba, SP. Piracicaba: ESALQ/USP. 1984. 41p. Dissertação (Mestrado em

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

PANDOLFO, C. M. Efetividade de frações granulométricas de calcário na correção da acidez do solo. Dissertação (Mestrado em Solos) – Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 1988, 92 p.

PIERANGELI, M. A. P. Chumbo em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. Lavras, MG: UFLA, Impr. Univ..1999. 108p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Lavras, 1999.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Cadmium, copper, and lead adsorption and desorption in Oxisol samples pre-treated with phosphorus. R. Bras. Ci. Solo, 2004, vol. 28, nº 2, p. 377-384.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. R. Bras. Ci. Solo, vol. 25, p. 279-288, 2001.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Effect of pH on cadmium adsorption and desorption in Brazilian Oxisols. R. Bras. Ci. Solo, vol. 29, nº 4, p. 523-532, 2005.

QASIM, S.R.; CHIANG, W. Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Technomic Publ., Lancaster, 1994, 339 p.

QUIAN, X.; KOERNER, R. M.; GRAY, D. H. Geotechnical aspects of landfill design and construction. New Jersey: Prentice Hall. Upper Sadle River, 2002. 717 p.

RAUEN, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. S. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas. Quím. Nova, vol. 25, nº 6a, p. 909-913, 2002.

SILVA, F. A. N. Avaliação ambiental preliminar de antigas áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos do município de São Paulo. São Paulo, 2001. 104 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

SILVA, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. Rio de Janeiro, Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2002, 111 p.

SILVEIRA, M. L. A. Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido. Piracicaba, SP: ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2002. 181p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, 2002.

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

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. Quím. Nova, vol. 24, nº 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.