

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DE ATERRO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS NO MUNICÍPIO DE ARARAS, SP

Lucas Blanes de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo
Co-orientador: Geól. Carlos Frederico de Castro Alves

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2011/34)

TF
O48
LB.c

SÃO PAULO
2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
NO MUNICÍPIO DE ARARAS, SP

Lucas Blanes de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo
Co-orientador: Geól. Carlos Frederico de Castro Alves



MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2011 / 34)

DEDALUS - Acervo - IGC



30900030422

SÃO PAULO
2011

AGRADECIMENTOS

CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS
NO MUNICÍPIO DE ARARAS, SP

Lucas Blanes de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Antonio Bertolo
Co-orientador: Geól. Carlos Frederico de Castro Alves



MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2011 / 34)

Aluno:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Lucas Blanes de Oliveira", written over a horizontal line.

De acordo:

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Gomes", written over a horizontal line.

SÃO PAULO
2011

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reginaldo Bertolo pela orientação no trabalho de formatura.

A REGEA e toda sua equipe, pela disponibilidade do projeto, orientação e paciência por faltar tantos dias ao trabalho por causa do trabalho de formatura.

Aos meu pais pelo apoio durante todos estes anos de ensino básico, fundamental, médio e superior.

Aos amigos de infância Yuri, Felipe, Danilo, Bruno, Fernando e Moita.

Aos amigos da Geologia, pelos anos de convivência durante aulas, viagens de campo e festas de faculdade. Em especial aos amigos Intimus Geo, Zacarias, Merendah, Pixirica e Fymose pelos anos de convivência na república em que morei; à Chavaska, Cotoco, Istorada, Pau Mole, Sloty, Bobo e Mihang pelos ENEGEOs, viagens, encontros, ajuda e amizade que valeram a graduação; e à minha namorada Rebecca.

RESUMO

OLIVEIRA, L. B. **Caracterização hidrogeoquímica de aterro de resíduos sólidos no município de Araras, SP**. 2011. 56 p. Monografia de trabalho de formatura – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

O aterro de resíduos sólidos do Município de Araras, SP, teve suas atividades iniciadas em 1992. Em 2008 a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) interditou o aterro, totalizando dezesseis anos de deposição de resíduos cuja composição é principalmente lixo doméstico e entulho de construção civil. Estes resíduos foram depositados diretamente sobre o solo, sem haver nenhuma impermeabilização. O objetivo deste trabalho é analisar o impacto gerado pelo lixiviado dos resíduos nas águas subterrâneas da área de estudo. Para tanto, foram instalados e amostrados dezesseis poços de monitoramento de águas subterrâneas para análises químicas de diversos parâmetros usualmente observados em aterros, e os resultados dessas análises foram tratados com *softwares* como AquaChem e PHREEQC. Para o levantamento geofísico, foi utilizada a técnica do caminhamento elétrico para confecção de seções de resistividade. Para caracterização da geologia e hidrogeologia local, foram utilizados os dados prévios, reconhecimento de superfície e adicionado quinze sondagens à percussão. Os resultados obtidos mostraram que o principal impacto causado pelo lixiviado foi um elevado acréscimo na quantidade de matéria orgânica no aquífero, levando a sua oxidação e a consequente instalação de um ambiente redutor associado ao aterro. Este ambiente é responsável pelo aparecimento de amônio, sulfeto e um aumento das concentrações de ferro e manganês, a partir da solubilização de minerais presentes no substrato. Ao final dos trabalhos, concluiu-se que possivelmente a área de várzea alagada, adjacente ao aterro, é responsável pela oxidação acelerada da matéria orgânica, reduzindo o tamanho da pluma de contaminação, entretanto não é suficiente para impedir que substâncias mais recalcitrantes como o cloreto e o amônio atinjam o Ribeirão das Araras ainda que em concentrações inferiores aos limites estabelecidos por lei.

Palavras-chave: hidrogeoquímica, aterro de resíduos sólidos, lixiviado, Araras.

ABSTRACT

OLIVEIRA, L. B. **Hidrogeochemical study of a solid waste landfill in Araras, SP.** 2011. 56 p. Graduation work – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

The solid waste landfill in Araras, SP, started its activities in 1992. In 2008 CETESB (Company of Environmental Sanitation Technology) banned the landfill, totaling sixteen years of deposition of waste whose composition is mainly domestic waste and construction debris. These wastes were deposited directly on the ground, without having any waterproofing. The objective of this study is to analyze the impact of the leachate in the groundwater of the area. To this end, were installed and sampled sixteen monitoring wells for groundwater chemical analysis of various parameters usually observed in landfills, and the results of this analysis were treated with software such as AquaChem and PHREEQC. For the geophysical survey, the electrical profiling technique was used for making electric resistivity sections. To the geological and hidrogeological characterization, were used previous data, surface recognition and added fifteen percussion surveys. The results showed that the main leachate impact was the increase in the amount of organic matter in the aquifer, leading to its oxidation and subsequent installation of a reducing environment associated to the landfill. This environment is responsible for the appearance of ammonium sulfide and an increase in concentrations of iron and manganese from the solubilization of minerals present in the substrate. At the end of the work, it was concluded that possibly the wetland area, adjacent to the landfill, is responsible for the oxidation of the organic matter reducing the size of the contamination plume, however, is not enough to prevent elements such as ammonium and chloride to reach the Araras River, even in concentrations below limits established by law.

Keywords: hidrogeochemical, solid waste landfill, leachate, Araras.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO	4
ABSTRACT	5
1. INTRODUÇÃO	10
1.1. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	10
1.2. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. LIXIVIADO E SEUS MECANISMOS DE FORMAÇÃO.....	12
2.1.1. <i>Fases do Aterro</i>	13
2.1.2. <i>Composição do Lixiviado</i>	14
2.2. IMPACTO DO LIXIVIADO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	14
2.2.1. <i>Ambientes Geoquímicos</i>	14
2.2.2. <i>Componentes Biogeoquímicos</i>	17
2.3. ASPECTOS REGIONAIS DO MEIO FÍSICO	19
2.3.1. <i>Geologia Regional</i>	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. LEVANTAMENTO GEOFÍSICO DE ELETORRESISTIVIDADE	22
3.2. SONDAGENS À PERCUSSÃO	23
3.3. INSTALAÇÃO DE POÇOS DE MONITORAMENTO	23
3.4. COLETA DE AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	25
3.5. CONTROLE DE QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS	27
3.6. TRATAMENTO DOS DADOS E MODELAÇÃO GEOQUÍMICA.....	28
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	29
4.1. GEOLOGIA LOCAL.....	29
4.1.1. <i>Grupo Itararé</i>	29
4.1.2. <i>Formação Serra Geral</i>	30
4.1.3. <i>Aluvião</i>	30
4.1.4. <i>Depósito Tecnogênico</i>	31

4.2.	HIDROGEOLOGIA LOCAL.....	32
4.3.	LEVANTAMENTO GEOFÍSICO DE ELETORRESISTIVIDADE	34
4.4.	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	35
4.5.	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS COMPOSTOS QUÍMICOS.....	36
4.5.1.	<i>Parâmetros Físico-Químicos e Concentração de Sólidos Dissolvidos...</i>	37
4.5.2.	<i>Compostos Orgânicos e Oxigênio Dissolvido.....</i>	38
4.5.3.	<i>Componentes Iônicos</i>	41
4.5.4.	<i>Grupo do Nitrogênio.....</i>	48
4.5.5.	<i>Modelação Geoquímica.....</i>	50
4.6.	MODELO GEOQUÍMICO CONCEITUAL.....	52
5.	CONCLUSÕES	54
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Localização da área de estudo.....	11
Figura 2.1.	Esquema representativo das zonas redox formadas em um aquífero originalmente aeróbio impactado por um aterro em fase metanogênica e a distribuição das espécies químicas sensíveis às alterações nas condições redox (Christensen <i>et al.</i> 2001, adaptado).....	16
Figura 2.2.	Mapa geológico do município de Araras, SP, com a localização do Aterro Araras (modificado de CPRM, 2006).....	20
Figura 3.1.	Disposição do arranjo dipolo-dipolo utilizado no caminhamento elétrico.....	22
Figura 4.1.	Solo de alteração residual de rochas do Grupo Itararé, com estrutura sedimentar preservada (PM-110).	29
Figura 4.2.	Fragmentos de arenito do Grupo Itararé, marcando o topo rochoso (PM-105).	29
Figura 4.3.	Solo de alteração residual argiloso, formado pelo intemperismo de diabásios da Formação Serra Geral (SP-112 e SP-113).	30
Figura 4.4.	Ribeirão das Araras e os depósitos aluvionares formados junto às suas margens.....	31
Figura 4.5.	Aluvião argilo-arenoso observado próximo ao Ribeirão das Araras (PM-105).	31
Figura 4.6.	Aluvião argiloso com seixos na base, nas porções mais distais da várzea (PM-109).	31
Figura 4.7.	Resíduos encontrados no aterro.....	32
Figura 4.8.	Modelo esquemático dos aquíferos presentes na área de estudo.....	34

Figura 4.9. Gráfico de pH x ORP (mV) para os diferentes ambientes definidos.	37
Figura 4.10. Concentração de sólidos totais dissolvidos presentes nas amostras de água subterrânea, separadas em montante, interior e jusante do aterro.	38
Figura 4.11. Evolução das concentrações de oxigênio dissolvido e carbono orgânico dissolvido de montante para jusante. Gráfico em escala logarítmica.....	39
Figura 4.12. Evolução das concentrações de DBO e DQO de montante para jusante. Gráfico em escala logarítmica.	39
Figura 4.13. Diagrama de Piper das amostras de água subterrânea.	42
Figura 4.14. Diagrama de Piper representando a evolução horizontal da água subterrânea que passa sob o aterro, paralela ao fluxo subterrâneo.	43
Figura 4.15. Diagrama de Piper representando a evolução horizontal da água subterrânea de <i>background</i> , paralela ao fluxo subterrâneo.....	43
Figura 4.16. Evolução das concentrações de Fe e Mn dissolvidos, de montante para jusante.....	44
Figura 4.17. STD x Bicarbonato.....	47
Figura 4.18. STD x Sódio.....	47
Figura 4.19. STD x Potássio.	47
Figura 4.20. STD x Magnésio.....	47
Figura 4.21. STD x Cálcio.	47
Figura 4.22. STD x Cloreto.....	47
Figura 4.23. Cobalto x Manganês.	48
Figura 4.24. Bário x Manganês.	48
Figura 4.25. Evolução das concentrações de nitrato, nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal de montante para jusante. Gráfico em escala logarítmica.....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Principais reações de oxidação, redução e oxi-redução em águas subterrâneas impactadas por lixiviado. Matéria orgânica dissolvida está representada pelo composto CH ₂ O.....	15
Tabela 3.1. Localização e profundidade das sondagens à percussão. Datum: SAD 69, Zona 23K.	23
Tabela 3.2. Localização e aspectos construtivos dos poços. Datum: SAD 69, Zona 23K.	24
Tabela 3.3. Justificativa dos poços de monitoramento.	25
Tabela 3.4. Critérios de estabilização para coleta. Fonte: NBR 15.847 (ABNT 2010).....	26
Tabela 3.5. Parâmetros analisados.	26
Tabela 4.1. Valores utilizados para o cálculo de velocidades reais do fluxo subterrâneo.....	33

Tabela 4.2. Balanço iônico para as amostras de água subterrânea.....	36
Tabela 4.3. Razões DBO/DQO para as amostras do interior do aterro.	40
Tabela 6.3. Índices de saturação dos principais gases.	41
Tabela 4.5. Matriz de correlação dos principais componentes iônicos. Em vermelho, os coeficientes de correlação superiores a 0,90.....	46
Tabela 4.6. Índices de saturação dos principais gases observados em aterros de resíduos.	49
Tabela 4.7. Índices de saturação dos principais compostos. Em vermelho, índices negativos e em azul, índices positivos.	51
Tabela 4.8. Processos redox observados.....	53

APÊNDICES

APÊNDICE A – DESENHOS

- Desenho 01 – Localização dos pontos de medição de eletrorresistividade
- Desenho 02 – Localização dos poços de monitoramento de água subterrânea e pontos de sondagem à percussão
- Desenho 03 – Mapa Geológico
- Desenho 04 – Seções geológicas
- Desenho 05 – Perfis construtivos dos poços de monitoramento
- Desenho 06 – Perfis construtivos das sondagens à percussão
- Desenho 07 – Mapa potenciométrico
- Desenho 08 – Seções hidrogeológicas
- Desenho 09 – Seções geofísicas
- Desenho 10 – Mapa de isoconcentrações dos parâmetros físico-químicos da água subterrânea
- Desenho 11 – Mapas de isoconcentrações dos principais compostos da água subterrânea
- Desenho 12 – Seções de isoconcentrações dos principais compostos da água subterrânea
- Desenho 13 – Zonas redox

APÊNDICE B – SUMÁRIOS ANALÍTICOS

1. INTRODUÇÃO

Aterros de resíduos sólidos são espaços destinados à deposição final de resíduos gerados pela atividade humana. Neles são dispostos os mais variados tipos de resíduos, podendo ser de origem doméstica, industrial ou até de serviços de saúde. Apesar de serem usados em grande escala, a disposição adequada dos aterros é recente no mundo. Até a década de 1960, os resíduos eram dispostos com pouco conhecimento da hidrogeologia local, e poucas precauções eram tomadas a fim de proteger o meio ambiente (Kehew, 2001). No Brasil, aproximadamente 51% dos municípios ainda depositam seu lixo em vazadores a céu aberto (IBGE, 2010).

Um dos principais impactos causados por aterros de resíduos sólidos instalados de forma inadequada é a contaminação da água subterrânea, que ocorre quando o líquido lixiviado dos resíduos (gerados pela infiltração de água de chuva, por exemplo) atinge a água subterrânea. Esta água, alterada pelo lixiviado, passa por diversos processos biogeoquímicos, responsáveis pela geração de diferentes zonas redox no ambiente subterrâneo que, por sua vez, condicionam o comportamento de diversas substâncias oriundas do próprio lixiviado e outras que resultam da interação água subterrânea / lixiviado / substrato. Estas substâncias podem ser potenciais causadoras de riscos à saúde humana e receptores ecológicos.

Logo, o conhecimento e entendimento dos processos que ocorrem nas águas subterrâneas impactadas por lixiviados provenientes de resíduos sólidos e das substâncias geradas por estes processos é fundamental para a elaboração de planos e medidas de intervenção ambiental, visando a recuperação das áreas afetadas por estes aterros.

1.1. Objetivos e Justificativas

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de um modelo geológico e geoquímico conceitual para identificar e explicar as principais interações causadas pelo impacto dos líquidos lixiviados provenientes de aterro de resíduos sólidos, com a água subterrânea local.

Este projeto está sendo realizado simultaneamente ao projeto "Investigação Detalhada, Avaliação de Riscos e Plano de Medidas de Intervenção do Aterro de Resíduos Sólidos do Município de Araras, SP", executado pela empresa REGEA Geologia e Estudos Ambientais, sob coordenação do co-orientador do aluno, Carlos Frederico Castro Alves. Neste contexto, espera-se que o modelo geoquímico auxilie a avaliação de riscos e o planejamento das medidas de intervenção futuras.

A natureza e os resultados da investigação possuem, portanto, notável interesse do

ponto de vista científico e importante aplicabilidade do ponto de vista sócio-econômico. As tarefas relativas ao âmbito deste projeto de trabalho de formatura são fundamentais para o êxito do projeto como um todo.

1.2. Localização da Área

A área de estudo localiza-se na Estrada Municipal ARR-030, zona rural do município de Araras, SP. O acesso, da capital, pode ser feito através da Rodovia Anhaguera (SP-330) até Araras, seguindo pela Avenida Da. Renata, Avenida Prefeito Milton Severino e Avenida Orpheu Manenti. As coordenadas UTM correspondentes ao centro da área de estudo são: 7.527.400 m S e 260.850 m E (Datum SAD 69, zona 23K). A **Figura 1.1** apresenta a localização da área.

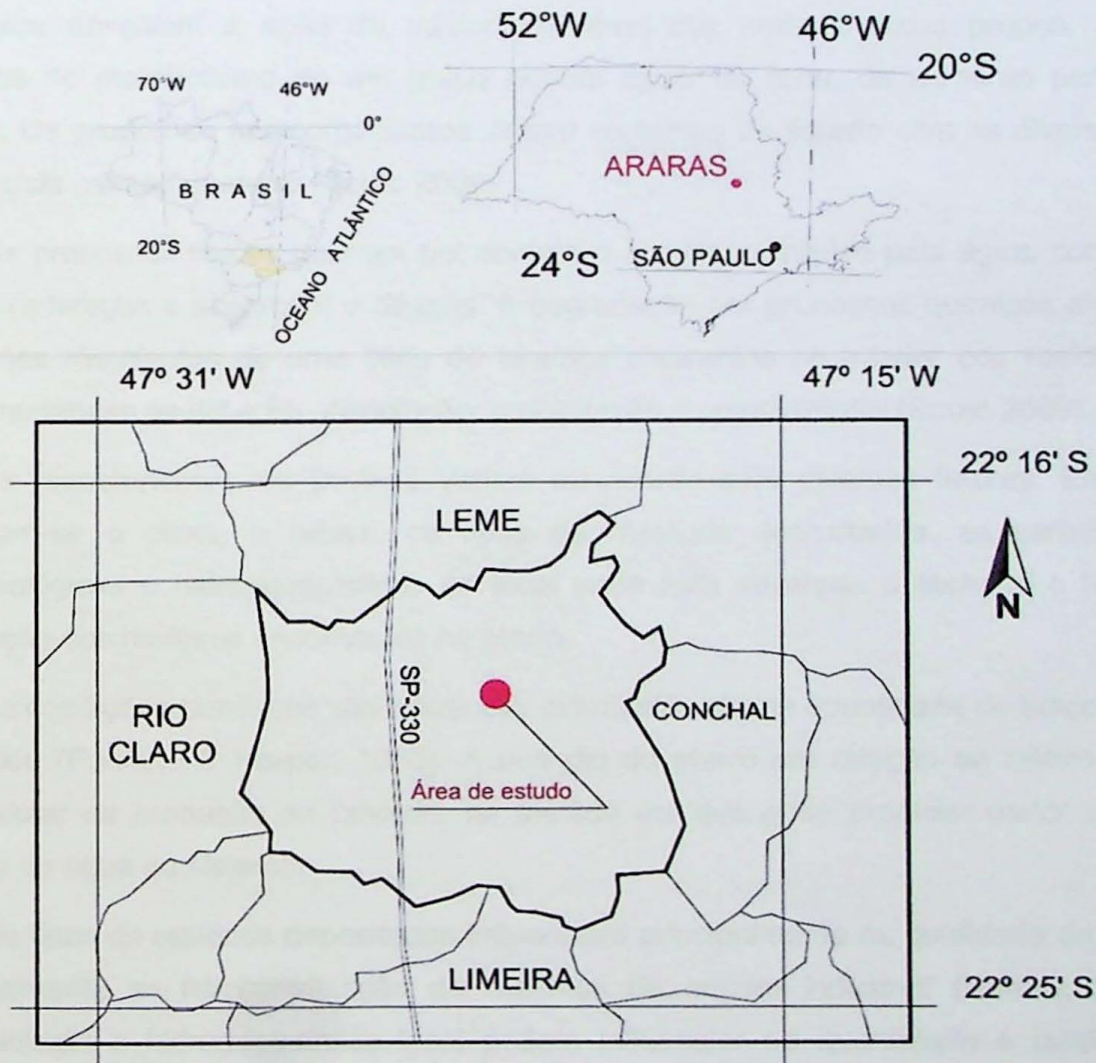


Figura 1.1. Localização da área de estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lixiviado e seus Mecanismos de Formação

O lixiviado formado em aterros de resíduos sólidos é o líquido resultante da mistura da água com os produtos da degradação dos resíduos. A maior parte desta água é proveniente da infiltração da água de chuvas, e uma pequena parcela é proveniente dos fenômenos físicos, químicos e biológicos atuantes nos resíduos. O termo chorume, como popularmente é chamado o lixiviado, se aplica somente a essa pequena parcela (Souto, 2009). O termo percolado, também muito utilizado, não se aplica para esta definição, uma vez que a percolação é a simples passagem de um líquido através de um meio poroso, sem implicar no arraste (lixiviação) de substâncias por esse líquido.

Dentre os processos atuantes nos resíduos presentes no aterro, destaca-se que os processos biológicos são os dominantes e muitas vezes regulam os demais. Estes processos envolvem a ação de microorganismos dos mais diversos grupos, onde os produtos do metabolismo de um grupo podem servir de fonte de alimento para outros grupos. Os grupos de microorganismos variam no tempo de acordo com as diversas fases pelas quais passam o aterro (Souto 2009).

Os processos físicos ocorrem por contato e arraste mecânico pela água, como os de sorção (adsorção e absorção) e difusão. A degradação por processos químicos envolve as alterações resultantes de uma série de eventos ocorrentes no interior dos resíduos, tais como mudanças de pH e Eh, dissolução, precipitação e complexação (Souto 2009).

As características do lixiviado variam de acordo com diversos fatores. Entre eles, destacam-se o clima, o relevo, os tipos de resíduos depositados, as características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas do local onde está instalado o aterro e o tempo de maturação dos resíduos encontrados no aterro.

As condições climáticas vão influenciar principalmente na quantidade de lixiviado que é produzido (Pohland & Harper, 1985). A posição do aterro em relação ao relevo também pode afetar na produção do lixiviado, na medida em que pode propiciar maior ou menor entrada de água no sistema.

Os tipos de resíduos depositados influenciam principalmente na qualidade do lixiviado, principalmente se há contribuição de resíduos de origem industrial (Kehew, 2001). A hidrogeologia e hidrogeoquímica local podem influenciar na quantidade e qualidade do lixiviado gerado em condições em que o aterro está situado abaixo do nível da água subterrânea, na medida em que existe uma importante contribuição de água do subsolo para o interior da massa de resíduos (Back & Baedecker, 1979a e 1979b).

O tempo de maturação influencia diretamente a qualidade e quantidade do lixiviado produzido por um determinado aterro. Para o entendimento dessas variações foram definidas diferentes fases no aterro. Cada fase marca uma mudança nos processos biogeoquímicos que se processam no interior do aterro.

2.1.1. Fases do Aterro

Diversos trabalhos têm sido elaborados para a melhor compreensão das fases do aterro ao longo do tempo e nas características dos lixiviados formados. Neste trabalho será considerada a divisão proposta por Pohland & Harper (1985) que dividem em cinco as fases do aterro. É importante salientar que existem divisões mais simples, que utilizam apenas três fases, desconsiderando períodos de transição, no intuito de simplificar a evolução do aterro para facilitar a operação de estações de tratamento, por exemplo.

As fases descritas no modelo de Pohland & Harper (1985) são as seguintes:

Fase I (Aeróbia): a água nos resíduos é acumulada e o oxigênio existente no sistema começa a ser consumido por bactérias aeróbias. Os principais processos biogeoquímicos atuantes nessa fase são a hidrólise e a degradação (Fanin & Roberts, 2006). Essa fase é normalmente curta, durando horas a dias.

Fase II (Transição): a redução de oxigênio inicia a instalação de um ambiente anaeróbio, gerando um aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e ácidos voláteis totais. A matéria orgânica presente nos resíduos é transformada em ácidos, álcoois e dióxido de carbono. Essa fase também é curta, durando dias a semanas.

Fase III (Acidogênese): com a falta de oxigênio a matéria orgânica e álcoois são transformados em ácido acético, hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono. Com a ausência de oxigênio pode ocorrer desnitrificação e a conseqüente formação de nitrogênio amoniacal. Ocorre a redução do sulfato (SO_4^{2-}) em H_2S , a formação de ácidos carboxílicos e redução do pH. A grande presença de ácidos eleva também os valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e DQO. Com a redução do pH ocorre a solubilização de numerosas espécies químicas no lixiviado. Essa fase pode durar meses a anos.

Fase IV (Metanogênese): microorganismos metanogênicos começam a produzir metano e dióxido de carbono através do consumo de ácido acético e hidrogênio. Os valores de DBO e DQO começam a baixar e o pH começa a aumentar uma vez que os ácidos passam a dar origem à gases (como o metano). O nitrogênio dissolvido continua a passar para a forma amoniacal. Com o aumento do pH, os metais pesados e demais substâncias inorgânicas que estavam em solução na fase anterior passam a precipitar, sendo

encontrados normalmente em menor quantidade no lixiviado. O tempo de duração da fase metanogênica varia de alguns meses a décadas.

Fase V (Maturação): esta fase ocorre depois que os materiais orgânicos são convertidos em metano e dióxido de carbono. O lixiviado tende a um pH em torno de 7 e ocorrem concentrações relativamente baixas de compostos orgânicos e inorgânicos.

Souto (2009) destaca que, ao longo dos anos de operação de um aterro, é comum a ocorrência de uma ou mais fases simultaneamente.

2.1.2. Composição do Lixiviado

Em aterros onde predominam resíduos domésticos, Christensen *et al.* (2001) agrupa as substâncias com potencial de contaminação presentes no lixiviado da seguinte maneira:

- Matéria orgânica dissolvida: expressa como demanda de oxigênio (DBO e DQO) e carbono orgânico total (COT) e dissolvido (COD), incluindo metano, ácidos orgânicos voláteis e compostos mais refratários.
- Macrocomponentes inorgânicos: Ca, Mg, Na, K, amônio (NH_4^+), Fe, Mn, Cl, SO_4^{2-} e HCO_3^{2-}
- Metais pesados: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn.
- Compostos orgânicos xenobióticos (XOCs): hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e clorados, entre outros, normalmente presentes em baixas concentrações.

Dentre as substâncias citadas acima, as principais encontradas nas águas subterrâneas impactadas por lixiviado são os macrocomponentes inorgânicos e matéria orgânica dissolvida. Lorah *et al.* (2009) utiliza principalmente análises de metano, carbono orgânico dissolvido, amônio, bicarbonato, cloreto, cátions maiores (Mg, K, Ca) e isótopos de N e H para estudo da evolução de plumas de lixiviado em aterro próximo à várzea.

2.2. Impacto do Lixiviado nas Águas Subterrâneas

2.2.1. Ambientes Geoquímicos

Os ambientes geoquímicos associados a um aterro de resíduos sólidos podem ser resumidos em: a montante do aterro, onde o aquífero não foi diretamente impactado pelo lixiviado, apresentando condições aeróbicas; sob o aterro e em suas proximidades imediatas, onde o aquífero é diretamente atingido pelo lixiviado e apresenta condições anaeróbicas devido ao total consumo do oxigênio pela oxidação da matéria orgânica; e a jusante do aterro, onde o impacto do lixiviado nas águas subterrâneas diminui conforme de

distancia do aterro, e um novo ambiente geoquímico se forma gradualmente, passando para um ambiente de transição até se tornar aeróbico novamente (Fetter, 1999).

Dentre os ambientes citados, os formados imediatamente sob o aterro e a jusante deste formam, de fato, uma sequência de zonas redox. De acordo com Christensen *et al.* (2001), o lixiviado proveniente do aterro normalmente é fortemente redutor, rico em matéria orgânica e amônio (NH_4^+), e infiltra na água subterrânea com uma grande capacidade de doar elétrons através de reações de redução. Os elétrons produzidos precisam ser assimilados por aceptores de elétrons.

Logo, as reações que geram as zonas redox no aquífero consistem na combinação de reações de oxidação e de redução. Considerando os processos de oxidação da matéria orgânica e presumindo que todos os aceptores de elétrons estejam presentes, o O_2 será usado primeiro, seguido pelo NO_3^- , Mn, Fe e SO_4^{2-} . Ao final, reações de metanogênese e fermentação dominam.

A **Tabela 2.1** adaptada de Christensen *et al.* (2001) mostra as principais reações de oxidação, redução e de oxi-redução. A **Figura 2.1**, também adaptada de Christensen *et al.* (2001), mostra um desenho esquemático da distribuição das zonas redox e o comportamento dos parâmetros observados no processo de oxidação da matéria orgânica.

Tabela 2.1. Principais reações de oxidação, redução e oxi-redução em águas subterrâneas impactadas por lixiviado. Matéria orgânica dissolvida está representada pelo composto CH_2O .

Espécie	Reação de oxidação
Carbono Orgânico Dissolvido	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Compostos Orgânicos Xenobióticos	$\text{CH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^-$
CH_4	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
NH_4^+	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$
Espécie	Reação de redução
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
NO_3^-	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Mn(IV)jas	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Fe(III)	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
Processos redox	Reações de oxi-redução
Metanogênese/ Mineralização da matéria orgânica	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Redução do sulfato/ Oxidação da Matéria Orgânica	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Redução do ferro/ Oxidação da Matéria Orgânica	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$
Redução do manganês/ Oxidação da Matéria Orgânica	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Denitrificação/ Oxidação da Matéria Orgânica	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
Respiração aeróbia	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Redução do CO_2	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
Oxidação do amônio	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
Oxidação do metano	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Christensen *et al.* (2001), adaptado.

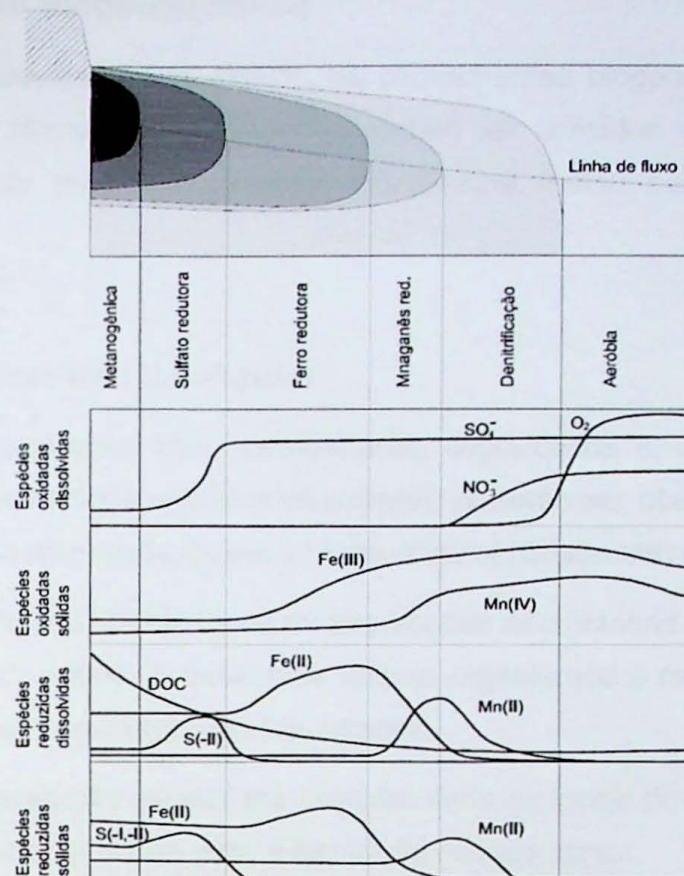


Figura 2.1. Esquema representativo das zonas redox formadas em um aquífero originalmente aeróbio impactado por um aterro em fase metanogênica e a distribuição das espécies químicas sensíveis às alterações nas condições redox (Christensen *et al.* 2001, adaptado).

Como pode ser observado na **Figura 2.1**, a sequência de zonas redox podem ser separadas em metanogênica, sulfato-redutora, ferro-redutora, manganês-redutora, de denitrificação e aeróbia. Estas zonas se tornam mais oxidantes com o distanciamento do aterro na mesma proporção em que ocorre a redução do carbono orgânico dissolvido.

Na zona metanogênica, os aceptores de elétrons tais como oxigênio, nitrato e sulfato são deplecionados a baixas concentrações e ocorre a formação de gás carbônico, metano, amônio e gás sulfídrico.

Com o distanciamento do aterro e retorno às condições oxidantes, o Fe e Mn se oxidam e precipitam; outros metais pesados podem ser imobilizados junto a esses minerais. O amônio se oxida e gera nitrato, o sulfato também é gerado por oxidação do enxofre.

É importante destacar que os processos de oxi-redução não ocorrem individualmente no tempo e espaço, podendo ocorrer dois ou mais processos simultaneamente (Bjerg *et al.*, 1995).

2.2.2. Componentes Biogeoquímicos

De acordo com Cristensen *et al.* (2001), os componentes biogeoquímicos presentes nas águas subterrâneas alteradas por lixiviados podem ser divididos em microbiológicos, matéria orgânica dissolvida, macrocomponentes inorgânicos, metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos.

2.2.2.1. Componentes Microbiológicos

Aquíferos não contaminados são, normalmente, oligotróficos e, com a chegada do lixiviado (reduzidor e rico em matéria orgânica dissolvida), poderão ser observadas mudanças dramáticas na composição da população microbiana original (Cristensen *et al.*, 2001).

Em aquíferos impactados por lixiviados as populações microbianas são dominadas por bactérias (Ludvigsen *et al.*, 1999). A densidade destes organismos é relativamente alta se comparada à encontrada em aquíferos não impactados.

A composição da população microbiana também varia ao longo das zonas redox, e se destaca como ferramenta fundamental para a formação dessas zonas.

2.2.2.2. Matéria Orgânica Dissolvida

A matéria orgânica dissolvida presente nos aquíferos é expressa por carbono orgânico total (COT) e dissolvido (COD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO).

Nos lixiviados, o COD compreende uma gama de parâmetros que cobre uma variedade de produtos de degradação orgânica indo desde ácidos voláteis a compostos fúlvicos e húmicos refratários. Sua concentração é diversas vezes maior do que em águas subterrâneas não impactadas (Cristensen *et al.*, 2001).

Os principais processos de atenuação da matéria orgânica nas plumas de lixiviado são a diluição e a degradação. A volatilização da matéria orgânica pode ocorrer na fase metanogênica do aterro, com a geração de metano (Cristensen *et al.*, 2001).

2.2.2.3. Macrocomponentes Iônicos

Os macrocomponentes iônicos, ou íons maiores, são representados pelos ânions e cátions encontrados em concentrações elevadas nos aquíferos. Estes componentes são cloreto, bicarbonato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, sódio, amônio, ferro e manganês.

Estes componentes, em geral, não são tóxicos. O amônio pode ser considerado um problema, por ser tóxico para a fauna e flora aquática. De acordo com Cristensen *et al.* (2001), os processos de atenuação dos íons maiores são a diluição, troca iônica, precipitação e processos de oxi-redução.

Dentre os ânions maiores, o cloreto se destaca por ser praticamente inerte, sofrendo apenas diluição. O bicarbonato apresenta elevadas concentrações, e são importantes na formação de complexos e precipitados juntos com outros íons maiores e alguns metais pesados. As concentrações de sulfato são normalmente baixas, já que é esperada a perda de enxofre na forma de gás sulfídrico.

Para os cátions, os processos de troca catiônica normalmente terão papel importante em sua atenuação, e são dominados pelas principais espécies químicas presentes no aquífero. Cálcio e magnésio podem ser influenciados por reações de precipitação e dissolução. É esperado que o amônio seja nitrificado ao entrar em ambientes mais oxidantes. O ferro e o manganês dependem das condições redox do ambiente, podendo precipitar em condições oxidantes, na forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos e carbonatos, ou solubilizar, em condições redutoras.

2.2.2.4. Metais Pesados

Segundo Christensen *et al.* (2001) as concentrações de metais pesados são baixas na maior parte dos lixiviados. Na fase metanogênica do aterro, esses metais são sujeitos a forte atenuação por sorção e precipitação.

No entanto, ao sofrerem complexação, os metais pesados adquirem maior mobilidade. A maior parte desses metais estão na fração coloidal (tamanho entre 0,001 e 0,45 μm) e em complexos orgânicos e inorgânicos.

Em relação a atenuação por sorção, esta ocorre principalmente em minerais argilosos, matéria orgânica, óxidos de ferro, manganês, alumínio e silício e calcita (Christensen *et al.*, 2001).

A precipitação dos metais pesados ocorre principalmente na forma de sulfetos e carbonatos. Sendo assim, é esperado que a maior parte dos metais não passem pela zona sulfato-redutora, já que eles estão em baixa concentração e mesmo baixas concentrações de sulfeto são suficientes para a precipitação dos metais pesados.

2.2.2.5. Componentes Orgânicos Xenobióticos

Os componentes orgânicos xenobióticos (XOCs) mais frequentemente encontrados em plumas de lixiviado são hidrocarbonetos aromáticos e halogenados. A atenuação destes compostos são causadas principalmente por diluição, sorção, degradação e volatilização.

2.3. Aspectos Regionais do Meio Físico

O município de Araras encontra-se inserido na Depressão Periférica Paulista, mais precisamente na Depressão de Mogi Guaçu (IPT, 1997).

O rio mais importante da área de estudo é o Ribeirão das Araras, que está inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu, sendo um afluente da margem esquerda do mesmo. Ele apresenta forte condicionante estrutural e, na área de estudo, apresenta padrão anastomosado, chegando a se ramificar em dois canais que se reencontram, formando uma barra arenosa entre eles.

Com relação às águas subterrâneas, a área de estudo insere-se no Aquífero Tubarão, localizado no centro-sudeste do estado, ocupando uma área de 20.700 km². Este aquífero compreende rochas do Grupo Itararé (unidade aquífera principal), Formação Aquidauana, Formação Tatuí, Formação Rio Bonito e Formação Palermo (DAEE, 2005).

2.3.1. Geologia Regional

A área de estudo está localizada na borda leste da Bacia do Paraná. Por se localizar na Depressão Periférica Paulista, são observadas na região unidades da porção basal da bacia.

Segundo Milani *et al.* (2007) a implantação da Bacia do Paraná ocorreu na forma de depressões alongadas intracratônicas de direção NE-SW, segundo a trama presente no Embasamento Cristalino. Esse autor divide a Bacia do Paraná em seis Supersequências: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). No município de Araras as rochas da Bacia do Paraná pertencem à Supersequência Gondwana I (rochas sedimentares) e Gondwana III (diabásios da Formação Serra Geral).

Segundo CPRM (2006) o município de Araras é caracterizado por diabásios da Formação Serra Geral, de idade Juro-Cretácea, e rochas sedimentares do Grupo Itararé (Permo-Carbonífero), Formações Tatuí (Permiano), Formação Irati (Permiano), Formação Corumbataí (Permo-Triássico) e Formação Pirambóia (Permo-Triássico). Secundariamente são observados aluviões associados aos principais corpos d'água da região. Estas unidades estão representadas na **Figura 2.2** (modificado de CPRM, 2006).