



BRUNA FERNANDA DE FARIA

**A INFLUÊNCIA DAS ÁREAS DE DISPOSIÇÃO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS DA CIDADE DE CAMPINAS, SP
NA QUALIDADE DAS ÁGUAS: DETERMINAÇÃO DE
METAIS EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO
SÍNCROTRON**

**CAMPINAS
2012**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

BRUNA FERNANDA DE FARIA

**A INFLUÊNCIA DAS ÁREAS DE DISPOSIÇÃO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS DA CIDADE DE CAMPINAS, SP
NA QUALIDADE DAS ÁGUAS: DETERMINAÇÃO DE
METAIS EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO
SÍNCROTRON**

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Silvana Moreira

Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil na área de Saneamento e Ambiente.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA BRUNA FERNANDA DE FARIA E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA.SILVANA MOREIRA.**

ASSINATURA DA ORIENTADORA

**CAMPINAS
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F225i Faria, Bruna Fernanda de
A influência das áreas de disposição de resíduos sólidos da cidade de Campinas, SP na qualidade das águas: determinação de metais empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron / Bruna Fernanda de Faria. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Silvana Moreira.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Aterro sanitário. 2. Fluorescência de raios X. 3. Radiação síncrotron. 4. Metais pesados. 5. Águas subterrâneas. I. Moreira, Silvana, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: The influence of the solid waste disposal areas in Campinas city, São Paulo state (BRAZIL) on water quality: determination of metals using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence

Palavras-chave em Inglês: Landfill, X-Ray fluorescence, Synchrotron radiation, Heavy metal, Water underground

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Doutora em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour, Denis Miguel Roston, Virgílio Franco do Nascimento Filho, Regina Cely Barroso

Data da defesa: 04-10-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

BRUNA FERNANDA DE FARIA

**A INFLUÊNCIA DAS ÁREAS DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DA CIDADE DE CAMPINAS, SP NA QUALIDADE DAS
ÁGUAS: DETERMINAÇÃO DE METAIS EMPREGANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM
RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

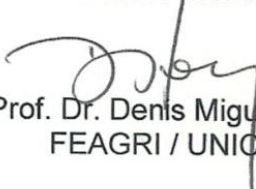
Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof.ª Dr.ª Silvana Moreira
Presidente-Orientadora/ FEC/UNICAMP



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
FEC/UNICAMP



Prof. Dr. Denis Miguel Roston
FEAGRI / UNICAMP



Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho
CENA/USP



Prof.ª Dr.ª Regina Cely Barroso
IF/UERJ

Campinas, 04 de outubro de 2012

Ao Marcinho pelo companheirismo, amor e compreensão.
À minha Mãe e pai (*in memoriam*) pela criação e ensinamentos.
E aos meus irmãos pela amizade.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Silvana Moreira pela orientação, amizade, dedicação e companheirismo durante toda a trajetória.

Aos amigos conquistados nessa jornada Felipe Canteras e Luciana Souza.

Ao engenheiro Alexandre do Departamento de Limpeza Urbana da prefeitura municipal de Campinas e aos profissionais da Tecam, Rogério e José Geraldo por todo apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de doutorado

Aos laboratórios de Saneamento e Ambiente e de Fluorescência de Raios X da FEC/ UNICAMP, pelo suporte na realização dos ensaios laboratoriais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) onde foram realizadas as medidas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

A todos aqueles que auxiliaram de alguma forma na conclusão desse trabalho.

RESUMO

FARIA, Bruna Fernanda. A influência das áreas de disposição de resíduos sólidos da cidade de Campinas, SP, na qualidade das águas: determinação de metais empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2012, 225f. Tese (Doutorado).

A grande geração de resíduos decorrente do acelerado crescimento populacional, da urbanização, do desenvolvimento industrial e de mudanças de hábitos de consumo da população trás como consequência diversos impactos ao ambiente e à saúde da população quando não gerenciados e destinados corretamente. Dentre as inúmeras formas de disposição final dos resíduos, os aterros sanitários são hoje os mais indicados às condições brasileiras, isso porque suas características construtivas permitem minimizar os impactos negativos do biogás e lixiviado produzidos. Entretanto, a garantia do confinamento dos poluentes oriundos dos aterros está ligada a sua construção e operação e quando mal construídos e/ou mal operados podem colocar em risco a qualidade do ar, da água subterrânea e águas superficiais. Diante disso, o objetivo principal deste trabalho foi analisar a concentração de metais pesados em amostras de água subterrânea, água superficial e chorume advindos de locais de disposição de resíduos sólidos da cidade de Campinas, SP – Aterro Delta, Aterro Parque Santa Bárbara e Lixão da Pirelli. As amostras foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron, que se apresenta como uma metodologia multielementar e não destrutiva. A fim de quantificar o teor de metais totais as amostras de água superficial passaram por extração ácida de acordo com a metodologia *EPA 200.8* e para quantificação dos metais dissolvidos as amostras foram filtradas. O

mesmo ocorreu com as amostras de chorume, no entanto, para quantificação do teor dissolvido foi utilizada a metodologia de extração EPA 3050B. No Lixão da Pirelli, as maiores concentrações de metais foram encontradas em um dos poços localizados à jusante do aterro (em relação ao fluxo de água subterrâneo) – o poço de monitoramento PM04, extrapolando o valor de intervenção estipulado pela CETESB. Para o Aterro Santa Bárbara num dos poços localizados à montante do aterro, as concentrações de Ni, Mn, Pb e Cr, excederam o valor máximo permitido. No Aterro Delta as concentrações de manganês foram mais altas nos poços localizados a jusante do aterro e em relação ao chumbo, mais de 50% dos poços analisados superaram o valor máximo permitido para águas subterrâneas. Em se tratando das águas superficiais localizadas nas proximidades dos aterros estudados, os metais que extrapolaram o valor máximo permitido pela legislação na maioria dos pontos analisados foram Mn, Cu e Pb. Em relação às amostras de chorume coletadas no Aterro Delta, as concentrações médias de Mn, Ni, Cu, Zn e Pb não excederam os valores máximos permitidos. Já no Aterro Santa Bárbara as concentrações médias detectadas de Mn, Cu e Zn ultrapassaram os limites permitidos, bem como ocorrido no Aterro Pirelli para o Mn.

Palavras-Chave: Aterro sanitário, fluorescência de raios X, radiação síncrotron, metais pesados, água subterrânea.

ABSTRACT

FARIA, Bruna Fernanda. The influence of the solid waste disposal areas in Campinas city, São Paulo state (BRAZIL) on water quality: determination of metals using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College. State University of Campinas. 2012, 225 f. Doctor Degree.

The great waste generation due to the accelerated population growth, urbanization and industrial developments and changes in consumer habits behind as a result many impacts to the environment and people's health if not properly managed and designed. Among the many forms of waste disposal, landfills today are best suited to Brazilian conditions, this because their construction allows minimizing the negative effects of landfill gas and slurry produced. However, the confinement of pollutants from landfills is linked to its construction and operation and when the construction and/or is wrong they can endanger air, groundwater and surface waters qualities. Thus, the main objective of this study was to analyze the concentration of heavy metals in samples of groundwater, surface water and slurry coming from solid waste disposal locations in the city of Campinas, SP – Delta, Santa Barbara and Pirelli Landfills. The samples were analyzed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence technique (SR-TXRF), which is a multi-element and non-destructive methodology. To quantify the total concentration of metal the surface water samples were submitted to an extraction acid procedure based on EPA 200.8 method and for the determination of dissolved contents of metals the samples were only filtered. The same procedure was applied to slurry for the determination of total concentrations,

however, to quantify the dissolved contents the extraction procedure used was EPA 3050B method. In Pirelli Landfill, the highest concentrations were observed in one of the wells located to downstream of the Landfill (in relation to the groundwater flux) – the monitoring well PM04, exceeding the intervention value defined by CETESB. For Santa Barbara landfill in one upstream monitoring well the concentrations of Ni, Mn, Pb and Cr, surpassed the maximum permissive values. The manganese in Landfill Delta showed to be higher in wells located downstream and 50% of the wells analyzed exceeded the maximum permissive value for groundwater samples. In the case of surface waters located in the vicinity of landfill sites, the metals that surpassed the maximum permissive values according the legislation in most of the points analyzed were Mn, Cu and Pb. For slurry samples collected in Delta Landfill, the average concentrations for Mn, Ni, Cu and Pb not exceeded the maximum permissive values during the period studied. Moreover for Santa Barbara the average concentration of Mn, Cu and Zn surpassed the permissive limits, as was observed for Mn in the Pirelli Landfill.

Keywords: Landfill, X-Ray fluorescence, Synchrotron radiation, Heavy metal, Water underground

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AXIL	<i>Analysis of X-Ray Spectra by Iterative Least Squares Fitting</i>
Be	Berílio
BG	<i>Background</i>
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH₄	Metano
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CO₂	Gás Carbônico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cps	Contagens por segundo
Cr	Cromo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
Cu	Cobre
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)
EM	Método Eletromagnético Indutivo
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio
H₂S	Gás sulfídrico
HNO₃	Ácido Nítrico
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica (<i>International Atomic Energy Agency</i>)

IBAM	Instituto Brasileiro de Administração Municipal
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
NH₃	Amônia
Ni	Níquel
OMS	Organização Mundial de Saúde
PEAD	<i>High density Polyethylene</i> (Polietileno de Alta Densidade)
PM	Poços de Monitoramento
PMC	Prefeitura Municipal de Campinas
PNSB	Plano Nacional de Saneamento Básico
PVC	Polyvinyl chloride (Cloreto de polivinila)
QXAS	<i>Quantitative X-Ray Analysis System</i>
RSS	Resíduos de Serviços De Saúde
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SANASA	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S.A.
SR-TXRF	<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron)
TXRF	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total)
USEPA	<i>United States Environment Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
VMP	Valor Máximo Permitido
WD-XRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda)
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X)

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 3.1 - Representação de uma ionização através de efeito fotoelétrico. Fonte: Tauhata <i>et al.</i> , 2003.	36
Figura 3.2 - Representação de uma transição eletrônica, resultando na emissão de um fóton de raio X característico. Fonte: Tauhata <i>et al.</i> , 2003.	36
Figura 3.3 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. Fonte: Nascimento Filho (1999).	40
Figura 3.4 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo em um material em um ângulo ϕ qualquer. Fonte: Nascimento Filho (1999).	42
Figura 3.5 - Geometria de excitação/detecção da EDXRF e da TXRF. Fonte: Nascimento Filho (1999).	43
Figura 4.1 - Classificação dos resíduos sólidos urbanos segundo a sua origem.	53
Figura 4.2 - Dinâmica dos metais pesados no solo. Fonte: Garcia & Dorronsoro, 2002.	60
Figura 4.3 - Esquema de construção e operação de um aterro sanitário (IPT/CEMPRE, 2000).	75
Figura 5.1 - Localização do município de Campinas, SP Fonte: (http://www.campinasvirtual.com.br/campinas_indicadores.html)	84
Figura 5.2 - Vista aérea do Aterro Delta A.	87
Figura 5.3 - Vista geral da região do Complexo DELTA.	88
Figura 5.4 - Remoção e transporte dos líquidos percolados acumulados nas lagoas da Estação de Tratamento de Chorume (desativada).	95

Figura 5.5 - Lixão da Pirelli.....	97
Figura 5.6 - Aterro Sanitário Santa Bárbara, em Campinas, SP.....	100
Figura 5.7 - Aterro Sanitário Santa Bárbara: Mapa de Iso-condutividade elétrica do terreno (profundidade de investigação: até 15m).....	104
Figura 5.8 - Aterro Sanitário Santa Bárbara: Mapa de Iso-condutividade elétrica do terreno (profundidade de investigação: até 30m).....	105
Figura 5.9 - Antigo Lixão da Pirelli. Mapa de isovalores de condutividade elétrica aparente normalizada (profundidade de investigação até 7,5m)	108
Figura 5.10 - Equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.	111
Figura 5.11 - Vista Geral dos equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.	111
Figura 5.12 - Poço de Monitoramento.	112
Figura 5.13 - Controle das variáveis físico-químicas para amostragem.....	112
Figura 5.14 – Anel de armazenamento de elétrons (CNPEM, 2012).....	117
Figura 5.15 - Suporte e amostra alocados para análise por SR-TXRF.	119
Figura 6.1 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico.	126
Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico.	127
Figura 6.3 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de água subterrânea por SR-TXRF.....	128
Figura 6.4 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de água superficial por SR-TXRF.....	128
Figura 6.5 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de chorume por SR-TXRF.	129
Figura 6.6 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.....	141
Figura 6.7 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.....	143
Figura 6.8 - Distribuição da concentração de cobre nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.....	144
Figura 6.9 - Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.	145
Figura 6.10 - Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.....	146

Figura 6.11 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.	160
Figura 6.12 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.	161
Figura 6.13: Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.....	162
Figura 6.14: Distribuição da concentração de cobre nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.	163
Figura 6.15 – Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.....	164
Figura 6.16 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.	173
Figura 6.17 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.	174
Figura 6.18 - Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.....	175
Figura 6.19 - Distribuição da concentração de cobre nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.	176
Figura 6.20 - Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.	177
Figura 6.21 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.	181
Figura 6.22 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.	182
Figura 6.23 - Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.	183
Figura 6.24 - Distribuição da concentração de cobre na água superficial dos aterros Delta, Pirelli e Santa Bárbara.	184
Figura 6.25 - Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.	185

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1 - Composição média do resíduo sólido urbano em alguns países (%).....	55
Tabela 4.2 - Variação da composição do resíduo sólido no município de São Paulo em (%).	56
Tabela 4.3 - Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora.	57
Tabela 4.4 - Exemplos de componentes e fontes metálicas do lixo.....	59
Tabela 4.5 - Concentrações tóxicas de metais pesados ou de risco à saúde estabelecidas por lei.	63
Tabela 4.6 - Níveis de chumbo encontrados em águas subterrâneas.	66
Tabela 4.7 - Efeitos do cádmio sobre a saúde.	68
Tabela 5.1 - Quantidade de resíduos orgânicos e recicláveis de Campinas, SP.	85
Tabela 5.2 - Resíduos encontrados no Lixão da Pirelli.....	98
Tabela 5.3 - Dados construtivos dos poços de monitoramento do Aterro Delta.....	102
Tabela 5.4 - Posição dos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara.	106
Tabela 5.5 - Informações dos poços de monitoramento do Lixão Pirelli.	109
Tabela 5.6 Condições experimentais no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	120
Tabela 6.1 - Concentração (mg.L ⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.	124
Tabela 6.2 - Concentração (mg.L ⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.....	124

Tabela 6.3 - Sensibilidade relativa experimental para série K por SR-TXRF (adimensional).	125
Tabela 6.4 - Sensibilidade relativa experimental para série L por SR-TXRF (adimensional).	126
Tabela 6.5 - Limite Mínimo de Detecção para o elemento Pb nas amostras de chorume para a técnica SR-TXRF.	129
Tabela 6.6 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência poluentes em água potável (<i>Drinking Water Pollutants</i>) medidos por SR-TXRF.....	130
Tabela 6.7 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência de lodo doméstico (NIST 2781) medidos por SR-TXRF.....	131
Tabela 6.8 - Concentração de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de agosto de 2009.	133
Tabela 6.9 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb determinados nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de março de 2010.....	134
Tabela 6.10 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb determinados nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de junho de 2010.....	137
Tabela 6.11 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb determinados nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de setembro de 2010.....	138
Tabela 6.12 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba determinados nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de janeiro de 2011.....	139

Tabela 6.13 – Concentrações e intervalos de confiança de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água superficial coletadas na área do Aterro Delta no mês de agosto de 2009, março, junho e setembro de 2010 e janeiro de 2011.	148
Tabela 6.14 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de agosto de 2009.	151
Tabela 6.15 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de março de 2010.	152
Tabela 6.16 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de junho de 2010.	154
Tabela 6.17 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de setembro de 2010.....	157
Tabela 6.18 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de janeiro de 2011.....	158
Tabela 6.19 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ba e Pb nas amostras de água superficial coletadas nas áreas do Aterro Santa Bárbara.	165
Tabela 6.20 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de agosto de 2009.....	168

Tabela 6.21 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de março de 2010.....	168
Tabela 6.22 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de junho de 2010.....	170
Tabela 6.23 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de setembro de 2010.....	170
Tabela 6.24 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de janeiro de 2011.....	171
Tabela 6.25 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de água superficial coletadas na área do Lixão Pirelli.....	178
Tabela 6.26 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de chorume coletadas no Aterro Delta e Santa Bárbara e, Lixão da Pirelli no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.	186
Tabela 6.27 - Média das concentrações de chorume em comparação com valores encontrados na literatura.....	188

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	29
2. OBJETIVOS.....	33
2.1 Objetivo Geral.....	33
2.2 Objetivos Específicos	33
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	35
3.1 Fluorescência de Raios X.....	35
3.1.1 Excitação dos elementos	37
3.1.2. Dispersão dos raios X	38
3.1.3. Detecção e medida dos raios X.....	39
3.2. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF).....	39
3.3. Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total.....	43
3.4. Limite de Detecção	46
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	49
4.1 Resíduos Sólidos.....	49
4.1.1 Definição	49
4.1.2 Classificação	51

4.1.3 Resíduo Sólido Urbano	52
4.2 Presença de Metais nos RSU	56
4.3 Efeitos toxicológicos dos metais no homem e ambiente	62
4.3.1 Cromo (Cr)	64
4.3.2 Chumbo (Pb).....	65
4.3.3 Cádmio (Cd).....	67
4.3.4 Cobre (Cu)	69
4.4 Sistemas de Disposição e Tratamento dos Resíduos Sólidos	70
4.4.1 Lixões ou vazadouros	70
4.4.2 Aterros Controlados	71
4.4.3 Aterros Sanitários.....	72
4.5 Degradação dos resíduos sólidos.....	76
4.5.1 Produção de Lixiviados	76
4.6 Trabalhos desenvolvidos utilizando a técnica de SR-TXRF	78
5. MATERIAIS E MÉTODOS	83
5.1 Caracterização da Área de Estudo	83
5.1.1 Resíduos sólidos na cidade de Campinas.....	84
5.1.2 Aterro Delta.....	87
5.1.3 Lixão Pirelli.....	96
5.1.4 Aterro Santa Bárbara	99
5.2 Escolha dos Pontos de Amostragem	101
5.2.1 Aterro Delta.....	101
5.2.2 Aterro Santa Bárbara	103
5.2.3 Lixão Pirelli.....	107
5.3 Águas Superficiais – Pontos de Amostragem	109

5.4 Coleta de Amostras – Procedimentos e Periodicidade	110
5.5 Preparo das amostras	113
5.5.1 Águas superficiais e subterrâneas	113
5.5.2 Chorume	114
5.6 Determinações por SR- TXRF das Amostras Líquidas	115
5.7 Águas Subterrâneas e Superficiais - Padrões de Referência.....	115
5.8 Análise Quantitativa por SR-TXRF	116
5.8.1 Linha de luz síncrotron	116
5.8.2 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	117
5.8.3 Arranjo experimental da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)	119
5.9 Determinação das intensidades fluorescentes.....	120
5.10 Análise quantitativa por SR-TXRF	121
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
6.1 Cálculo da sensibilidade relativa	123
6.2 Cálculo do Limite de Detecção.....	127
6.3 Validação da Metodologia	130
6.4 Concentrações dos metais detectados no Aterro Delta	131
6.4.1 Água subterrânea no Aterro Delta.....	132
6.4.2 Água superficial no Aterro Delta.....	147
6.5 Concentrações dos metais detectados no Aterro Santa Bárbara.....	149
6.5.1 Água subterrânea no Aterro Santa Bárbara	149
6.5.2 Água superficial no Aterro Santa Bárbara	164
6.6 Concentrações dos metais detectados no Lixão da Pirelli	166

6.6.1 Água Subterrânea no Lixão da Pirelli	167
6.6.2 Água superficial no Lixão da Pirelli.....	177
6.7 Síntese dos resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Mn e Pb nas amostras de água superficial – Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli	179
6.8 Resultados obtidos nas amostras de chorume – Aterros Delta e Santa Bárbara e, Lixão da Pirelli.....	185
6.8.1 Síntese dos resultados obtidos nas amostras de chorume – Aterro Delta, Aterro Santa Bárbara e Lixão da Pirelli	187
7. CONCLUSÕES.....	191
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
ANEXO 1 - Localização dos poços de monitoramento do aterro delta	206
ANEXO 2 - Localização dos poços de monitoramento do aterro Santa Bárbara	207
ANEXO 3 - Localização dos poços de monitoramento do lixão Pirelli	208
ANEXO 4 – Concentrações de S, K, Ca , Ti, Br e Sr nas amostras de águas subterrâneas e superficiais e, chorume para os Aterros Delta e Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.....	209

1. INTRODUÇÃO

A degradação acelerada das condições ambientais e a redução da qualidade de vida animal e vegetal, em decorrência das mudanças ambientais, são geralmente provocadas pela ação do homem.

Tais impactos ambientais são resultados do progresso e desenvolvimento acelerado que, juntamente com uma lógica cada vez mais consumista, provocaram um aumento na velocidade de consumo dos recursos naturais, tendo como consequência, o aumento da geração de lixo.

Os efeitos adversos dos resíduos sólidos municipais no ambiente e na saúde do indivíduo são reconhecidos por Pereira Neto (1999), Coelho (1994) e Lima (1995), que associam à má disposição final e falhas no sistema de coleta como os principais fatores geradores desses efeitos.

Na tentativa de amenizar os problemas decorrentes da má disposição final dos resíduos, inúmeras técnicas de processamento e deposição dos resíduos foram criadas e/ou alteradas ao longo da história. Porém, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – PNSB (IBGE, 2008), 50,8% dos municípios brasileiros ainda depositam seus resíduos em Lixões, que são locais que não asseguram a proteção do meio ambiente e saúde da população. Enquanto 22,5% tem o aterro controlado como destinação final e 27,7% o aterro sanitário (IBGE, 2008).

Em locais de disposição inadequada, o líquido resultante da degradação dos compostos presentes no lixo pode percolar pelo solo e alcançar as coleções hídricas superficiais ou até mesmo infiltrar-se no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e potenciais usos.

A composição físico-química dos líquidos resultantes da degradação depende de fatores como condições climáticas e pluviométricas e características do lixo e do solo da região. Dessa forma sua composição é bastante variável.

Esse líquido, também conhecido como chorume, pode conter diferentes compostos que dependendo da concentração que se encontram são considerados poluentes. Entre eles se destacam os metais tóxicos que, em sua maioria, são capazes acumular no ambiente e possibilitar seu transporte para diversos níveis tróficos da cadeia alimentar.

O chorume coletado nos tanques de captação dos aterros sanitários pode ser recirculado de volta ao aterro, coletado e tratado em estações de tratamento instaladas no local, ou ainda, transportado para estações de tratamento de esgoto externas, onde são geralmente submetidos à degradação biológica, e após tratamento, podem ser lançados, juntamente com o esgoto tratado, em corpos hídricos superficiais.

No entanto, as formas de tratamento acima citadas podem não ser efetivas frente à diversidade de compostos presentes no chorume e desta forma, o chorume pode ainda ser um efluente com grande potencial de poluição e/ou contaminação dos corpos hídricos.

Nesse contexto, considera-se importante o monitoramento constante da qualidade do chorume e também da qualidade das águas subterrâneas e superficiais, que em muitas cidades brasileiras são fontes de abastecimento para a população. A

A avaliação do nível de degradação destas áreas, pode fornecer informações para o desenvolvimento de projetos eficientes de proteção do solo, corpos hídricos e população potencialmente afetada.

Diante disso, este estudo teve como objetivo determinar as concentrações de metais no chorume e nas águas subterrâneas e superficiais, por meio da coleta de amostras líquidas nos três principais locais de disposição de resíduos sólidos utilizados pela cidade de Campinas, SP.

As concentrações de metais presentes nas amostras coletadas foram analisadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron. Esta técnica permite a determinação da concentração de vários elementos de modo simultâneo e sem a necessidade da destruição da amostra. Além disso, os limites de detecção, na faixa de partes por bilhão ou ng.mL^{-1} , permitem alcançar a sensibilidade analítica desejada para a comparação com os valores permitidos pelas legislações brasileiras.

A detecção de elementos potencialmente tóxicos, presentes geralmente em baixas concentrações, nas amostras de águas superficiais e subterrâneas é de extrema importância para o monitoramento ambiental, pois com isso pode-se adotar medidas de caráter preventivo.

Os resultados obtidos para água superficial foram comparados com a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

As concentrações de metais encontradas nas amostras de água subterrânea foram comparadas com os Limites de Intervenção estabelecidos pela CETESB na Decisão da Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005 que dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005.

E por fim, as concentrações de metais no chorume tiveram como parâmetros de comparação os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

2. OBJETIVOS

Os objetivos foram divididos em objetivos gerais e específicos.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi analisar as concentrações de metais em amostras de água subterrânea, de água superficial e de chorume advindos de locais de disposição de resíduos sólidos de Campinas, SP, empregando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Determinar a concentração de metais pesados na água subterrânea e superficial dos locais de disposição de resíduos;
- Determinar a concentração de metais pesados no chorume gerados nos locais de disposição de resíduos;

- Aplicar a técnica de SR-TXRF para quantificação de metais em amostras de água subterrânea, água superficial e chorume.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos sobre a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total.

3.1 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é baseada na emissão de radiação eletromagnética pelo átomo através do rearranjo eletrônico, essa técnica é fundamentada no efeito fotoelétrico. O Efeito Fotoelétrico é caracterizado pela transferência total da energia da radiação X a um único elétron orbital, geralmente da camada K ou L. Neste caso, o fóton de raio X desaparece e o elétron absorve toda a sua energia, conseguindo, assim, se libertar da força que o prendia ao átomo, como mostra a Figura 3.1.

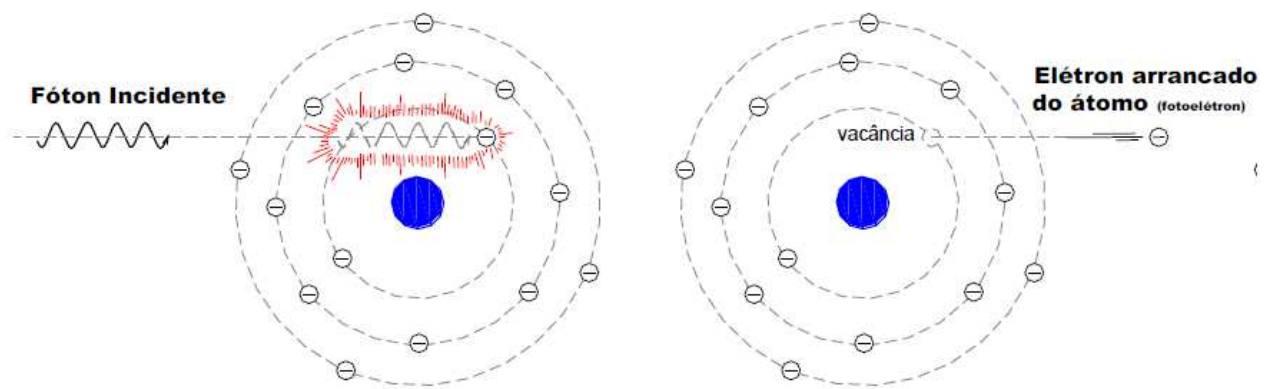


Figura 3.1 - Representação de uma ionização através de efeito fotoelétrico. Fonte: Tauhata *et al.*, 2003.

A vacância deixada pelo elétron ejetado será preenchida por elétrons de camadas mais externas, resultando na emissão de raios X característicos com energia bem conhecida (Figura 3.2).

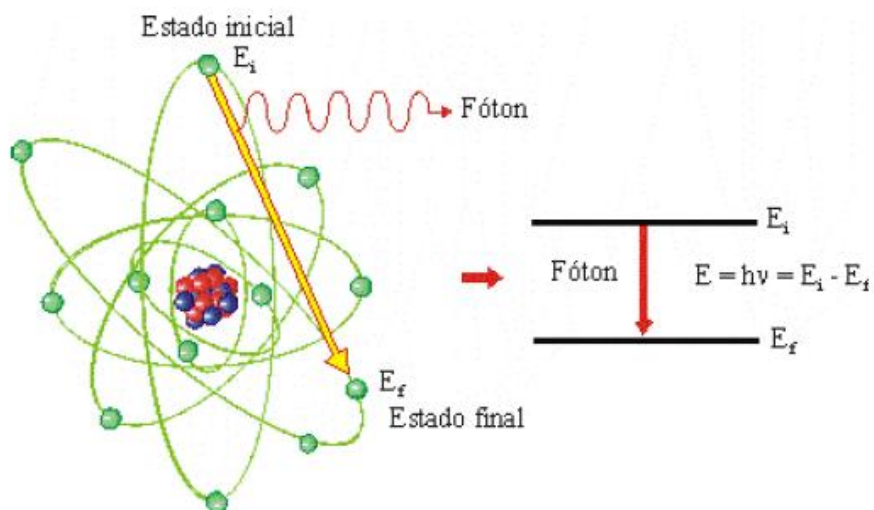


Figura 3.2 - Representação de uma transição eletrônica, resultando na emissão de um fóton de raio X característico. Fonte: Tauhata *et al.*, 2003.

Cada transição eletrônica constitui na perda de energia do átomo na forma de um fóton de raios X de energia bem determinada (característica), pois está ligada diretamente aos valores de energia dos níveis eletrônicos envolvidos, que são distintos para cada elemento da tabela periódica. Portanto, a energia do fóton de raios X pode ser utilizada para identificação do elemento emissor (LEDERER *et al.*, 1967 apud MORAES, 2004).

Além da identificação do elemento, a técnica de fluorescência de raios X também fornece informações quantitativas, pois a intensidade da radiação emitida está relacionada com a concentração do elemento (SKOOG *et al.*, 2002).

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação e/ou ionização dos elementos que constituem a amostra; dispersão dos raios X emitidos pela amostra e; detecção dos raios X emitidos.

3.1.1 Excitação dos elementos

A emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra pode ser feita através da excitação, que é a interação onde elétrons são deslocados de seus orbitais de equilíbrio e, ao retornarem, emitem a energia excedente sob a forma de raios X característicos.

A excitação da amostra pode ser realizada de vários modos: (1) por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; (2) por raios gama, partículas alfa e beta, emitidos por elementos radioativos; (3) por raios X gerados em tubos aceleradores e, (4) por aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz (radiação síncrotron).

Deste modo, as máquinas geradoras de raios X têm sido as mais utilizadas, mas em amostras com altos teores, têm-se empregado fontes radioativas. Dependendo da radiação gama emitida pelo radionuclídeo utilizado, pode-se enfocar uma faixa ou outra de elementos de interesse.

A radiação síncrotron, emissão de luz por elétrons acelerados relativisticamente, é a mais poderosa fonte de raios X disponível para pesquisas em geral. A circulação de corrente em anéis de armazenamento de alta energia emite feixes pulsados de luz tipicamente polarizados e de alta intensidade.

3.1.2. Dispersão dos raios X

No método de dispersão por comprimento de onda (WD-RXF), os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração.

Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens o alto custo de aquisição do equipamento e o inconveniente movimento síncrono entre o cristal difrator e o detector.

No caso da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X.

3.1.3. Detecção e medida dos raios X

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, normalmente são empregados os detectores proporcionais e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) na detecção dos raios X característicos, pois a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine as energias ou os comprimentos de onda dos vários raios X emitidos pela amostra.

O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), onde apresenta uma alta eficiência de detecção, enquanto que cristal cintilador é utilizado para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção.

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, os mais empregados são os detectores de Si(Li) e de Ge hiperpuro.

3.2. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, podem ocorrer dois fenômenos: a) **refração** onde o feixe penetra no material, ou b) **reflexão** onde o feixe é refletido pela sua superfície, em um ângulo emergência igual ao de incidência.

Para que a reflexão total ocorra, o ângulo de incidência deve ser menor que um determinado ângulo, denominado ângulo crítico ϕ_{crit} . Se o ângulo de incidência for igual ao ângulo crítico, o feixe monocromático passará paralelo à superfície do meio, como

mostra a Figura 3.3.

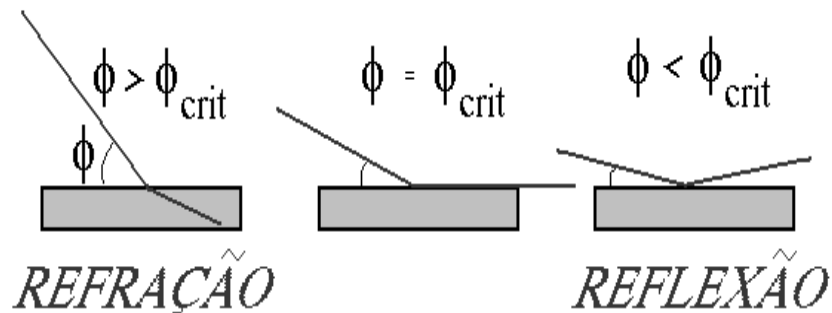


Figura 3.3 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.
Fonte: Nascimento Filho (1999).

Esse ângulo crítico é definido pela lei de Snell, e neste caso, a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$\Phi_{CRIT} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e \cdot h}{2\pi \cdot m}} \quad (3.1)$$

Onde:

Φ_{crit} = ângulo crítico, em radianos;

e = carga elétrica do elétron = $4,8 \cdot 10^{-10}$ ues;

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s;

E = energia da radiação (erg);

n_e = densidade eletrônica do material (elétrons.cm⁻³), e

m = massa do elétron = $9,11 \cdot 10^{-28}$ g.

A densidade eletrônica do material n_e é dada pela equação 3.2:

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (3.2)$$

Onde:

N_o = número de Avogrado = $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos.(átomos-g)⁻¹;

ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material, e

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol⁻¹).

Substituindo-se os valores constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ($1 \text{ keV} = 1,6 \cdot 10^{-12}$ erg), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos, mostrado na equação 3.3:

$$\Phi_{\text{CRIT}} = \frac{99,1}{E} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.3)$$

onde:

ϕ_{crit} = ângulo critico (minutos),

E = energia de radiação incidente (keV),

ρ = densidade do material (g.cm⁻³),

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula,

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol⁻¹).

Se um feixe policromático, contendo radiações desde zero até um valor máximo E_{max} , incidir sobre um material com um ângulo crítico ϕ_{crit} , os raios de energia E_{crit} , dada pelo inverso da equação 1, terá o sentido da interface, enquanto que as radiações de energia entre zero até este valor crítico sofrerão reflexão, e as de energia entre o valor crítico e o valor máximo sofrerão a refração como pode ser visualizado através da Figura 3.4.

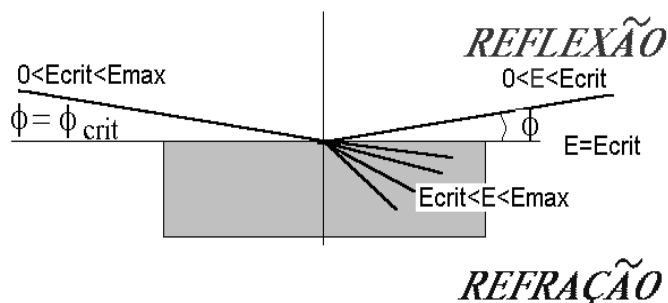


Figura 3.4 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo em um material em um ângulo ϕ qualquer. Fonte: Nascimento Filho (1999).

Na técnica de TXRF uma alíquota de 1 a 100 μL da amostra é pipetada e seca sobre um suporte refletor formando um filme fino, e excitada na geometria de reflexão total. Deste modo, o feixe incidente será totalmente refletido não adentrando no suporte, minimizando o espalhamento, e consequentemente reduzindo o *background*.

Na TXRF a distância entre a amostra e o detector está na faixa de 3 a 5 mm, enquanto na EDXRF essa distância é da ordem de 2 a 4 cm, como mostra a Figura 3.5. Desta forma na TXRF a eficiência de detecção dos raios X característicos é melhor que na EDXRF, maximizando a razão *pico/background*.

De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência quanto na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra.

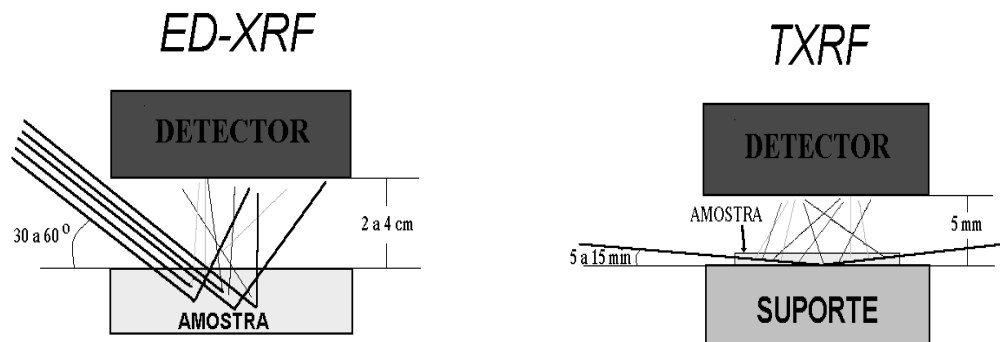


Figura 3.5 - Geometria de excitação/detecção da EDXRF e da TXRF. Fonte: Nascimento Filho (1999).

3.3. Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

Quando um feixe de raios X passa através da matéria ele sofre uma atenuação, ou redução na sua intensidade, devido a uma série complexa de interações com os átomos que constituem a amostra (SALVADOR, 2005).

O efeito de matriz é causado basicamente por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão por parte dos outros elementos que compõe a matriz amostral.

A absorção pode ser primária ou secundária. A absorção primária é decorrente da absorção de fótons da fonte de excitação, por todos os elementos da amostra, o que pode provocar uma sensível redução na intensidade da radiação disponível pela fonte primária para excitação do elemento de interesse, reduzindo a intensidade do

subseqüente processo de emissão. A absorção secundária está relacionada com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse por parte dos outros elementos presentes na amostra (JENKINS, R., 1988 apud NAGATA, 2001).

Na TXRF uma alíquota de 1 a 100 µL da amostra líquida *in natura* ou digerida é colocada no centro de um suporte de acrílico ou quartzo e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg a 10 µg, cobre um círculo de aproximadamente 5 mm de diâmetro, e está pronto para ser analisado. Devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação a correção para o efeito matriz não é necessária.

Desse modo, a análise quantitativa baseia-se numa relação simplificada entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação 3.4.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.4)$$

onde:

I_i = intensidade líquida dos raios X da linha característica K ou L do elemento i de interesse (cps.mL.µg⁻¹),

S_i = sensibilidade elemental do sistema para o elemento i (cps.mL.µg⁻¹),

C_i = concentração do elemento i na solução pipetada no suporte (µg.mL⁻¹).

Para corrigir as instabilidades do sistema, como flutuações no gerador de raios X, corrente (radiação síncrotron), emissão de raios X pelo ânodo, detecção dos raios X, e erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, etc deve-se adicionar um padrão interno à amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Os elementos a serem utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, ou estar presentes em baixas concentrações, e assim os

elementos Ge e Ga têm sido os mais utilizados para amostras de águas, e o Co e Y para outros tipos de amostras (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Utilizando a equação 3.4 podemos fazer a razão entre a intensidade do elemento i e o padrão interno Y.

$$\frac{I_i}{I_Y} = \frac{s_i \cdot C_i}{s_Y \cdot C_Y} \quad (3.5)$$

Da equação acima temos:

$$\frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y = \frac{s_i}{s_Y} \cdot C_i$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y \quad \text{e} \quad S_{R_i} = \frac{s_i}{s_Y} \quad (3.6)$$

Temos:

$$R_i = S_{R_i} \cdot C_i \quad (3.7)$$

onde:

R_i = contagem relativa;

I_i = intensidade do elemento i na amostra;

C_i = concentração do elemento i na amostra;

I_Y = intensidade do padrão interno (Y) na amostra;

C_Y = concentração do padrão interno (Y) na amostra;

s_i = sensibilidade do sistema para o elemento i;

s_Y = sensibilidade do sistema para o padrão interno Y, e

S_{Ri} = sensibilidade relativa para o elemento i.

Construindo-se um gráfico de $R_i \times C_i$, o coeficiente angular (S_{Ri}) da reta representará a sensibilidade relativa do elemento i.

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação 3.8:

$$C_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot \frac{C_Y}{S_{Ri}} \quad (3.8)$$

3.4. Limite de Detecção

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são melhores que os da fluorescência convencional, devido, principalmente, a três fatores: baixa intensidade do *background* sob os picos característicos; fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo, e; proximidade entre a amostra e o detector de raios X.

O limite de detecção para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm)

para oxigênio e 800 pg (16 ppb) para magnésio utilizando SR-TXRF (STRELI *et al.*, 1992).

Pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X. A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento i e à radiação de fundo (background= BG) naquela região i (FICARIS, 2004).

O limite mínimo de detecção LMD_i (cps=contagens por segundo) para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.9 (LADISICH *et al.*, 1993):

$$LMD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (3.9)$$

Considerando que:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_Y}{I_Y \cdot S_{Ri}} \quad (3.10)$$

E substituindo na equação 3.9 temos:

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \cdot \frac{C_Y}{I_Y S_{Ri}} \quad (3.11)$$

Onde: t = tempo de contagem, em segundos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a literatura básica sobre resíduos sólidos e suas formas de disposição final, metais pesados e trabalhos desenvolvidos aplicando a técnica de fluorescência de raios X.

4.1 Resíduos Sólidos

No presente trabalho, as terminologias lixo e resíduos sólidos serão usadas com o mesmo significado, embora, muitas vezes sua conceituação depara-se com diferentes abordagens, ora ligadas a questões técnicas de origem, composição e disposição, ora a questões econômicas e sociais de utilidade do lixo.

4.1.1 Definição

Há inúmeras definições para ‘resíduos’ e ‘lixo’. Sabe-se que a palavra ‘lixo’ vem do latim *lix* e significa cinzas, assim como o termo ‘resíduo’ *residuu* que determina tudo o que resta de certas substâncias, e o complemento “sólido” diferencia este tipo de dejetos dos resíduos líquidos e das emissões gasosas (Campinas, 1996).

Para Cintra (1994) a expressão ‘resíduos sólidos’ traz certa uniformidade de nomenclatura, pois outros graves problemas ambientais estão relacionados com resíduos líquidos e resíduos gasosos.

Lima (1995) define resíduo como o resto das atividades diárias humanas e fruto da industrialização crescente.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004) resíduos sólidos são:

“[...] resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resulta de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nessa definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia possível.”

Segundo a publicação do Instituto de Pesquisas Tecnológica (IPT), lixo ou resíduo é o resto de atividades humanas, consideradas pelos geradores como inútil, indesejável ou descartável (IPT/CEMPRE, 2000).

Para efeitos da Lei Estadual nº 12.300 (CETESB, 2006) que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos, resíduos sólidos são os materiais decorrentes de atividades humanas em sociedade, e que se apresentam nos estados sólido ou semi-sólido, como líquidos não passíveis de tratamento como efluentes, ou ainda os gases contidos.

No Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos publicado pelo Instituto Brasileiro de Administração Municipal – IBAM (IBAM, 2001), o lixo é, basicamente, todo e qualquer resíduo sólido proveniente das atividades humanas ou

gerado pela natureza em aglomerações urbanas, como folhas, galhos de árvores, terra e areia espalhados pelo vento, etc.).

Campbel (1991) define resíduo sólido como uma fonte potencial de matéria prima para alguém, no local errado e no tempo errado.

4.1.2 Classificação

É importante classificar os resíduos, pois em função dessa classificação serão elaborados os planos para seu correto gerenciamento e tomadas as decisões de forma a proteger o ambiente e garantir saúde e qualidade de vida à população e também aos trabalhadores diretamente envolvidos com o lixo.

Na literatura, observa-se que os resíduos sólidos podem ser classificados de várias maneiras, como por exemplo, segundo a natureza física (seco ou molhado), ou pelo grau de biodegradabilidade (putrescível ou não putrescível), ou ainda pela origem (domiciliar; comercial; público; serviços de saúde; portos, aeroportos, ferroviários e rodoviários; industrial; resíduo de ETE; resíduo de ETA; agrícola e entulho). A classificação em função do seu grau de periculosidade é bastante utilizada (perigosos e não perigosos).

De acordo com o risco apresentado, a NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica o resíduo sólido em:

- **Classe I (perigoso):** aquele que, em função de suas propriedades físicas químicas e infectocontagiosas, pode apresentar risco à saúde pública (provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças), ao ambiente (quando manuseado ou destinado de forma inadequada) e apresentar pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade; e,

- **Classe II (não perigoso):** aquele que não é perigoso. O resíduo classe II é subdividido em: **resíduo classe IIA (não inerte)**, que é aquele que tem propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, porém não se enquadra como resíduo classe I ou IIB; e, **resíduo classe IIB (inerte)**, que é aquele cujos constituintes dissolvidos em água ficam em concentrações abaixo dos padrões de potabilidade (exceto quanto a aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor), quando submetido a teste padrão de solubilização em água destilada.

Oliveira (1976) apresenta três diferentes classificações para resíduo sólido, sob:

- o ponto de vista sanitário: resíduo orgânico e inerte;
- o ponto de vista econômico: resíduo aproveitável, resíduo para a produção de composto (orgânico em geral), resíduo recuperável e resíduo inaproveitável (inorgânicos em geral); e,
- o ponto de vista de incineração: combustível e não combustível.

Outra importante forma de classificação do lixo é quanto à origem, ou seja, domiciliar, comercial, varrição e feiras livres, serviços de saúde e hospitalar, portos, aeroportos e terminais ferroviários e rodoviários, agrícolas e entulho.

O conhecimento da classificação do resíduo sólido é importante para determinar a melhor tecnologia para tratamento, aproveitamento ou destinação final do resíduo e ainda conhecer as possíveis fontes de contaminantes normalmente encontradas no lixo.

4.1.3 Resíduo Sólido Urbano

O termo Resíduo Sólido Urbano (RSU) é utilizado para referir-se aos resíduos gerados na área urbana de municípios e que devem ser gerenciados pela

administração pública, embora seja cada vez mais comum a participação do setor privado. Podem se constituir de diversos tipos, como os domiciliares, hospitalares, dos setores de comércio e serviços, serviços públicos (feiras livres, poda, varrição), entulhos etc. e industriais (ORTH & MOTTA, 1998).

De acordo com a Prefeitura Municipal de Campinas (PMC, 1996), o chamado lixo urbano pode ser identificado como:

- Lixo comercial: incluindo resíduos originários de atividades realizadas em escritórios, hotéis, lojas, cinemas, teatros, mercados, terminais, etc., composto basicamente de papéis, papelão e embalagens em geral.
- Lixo industrial: devido a sua diversidade e potencial risco à saúde pública, a coleta deste tipo de resíduo é responsabilidade da própria indústria, que deve fazer sua manipulação adequada através do tratamento correto ou reutilização dos resíduos.
- Lixo domiciliar: composto basicamente de restos de alimentos, embalagens plásticas, de metal de vidro, de papelão, jornais e revistas, originando-se das atividades de residências.

Schalch (1992), com base na NBR 10004 de 1987, apresenta uma forma de classificação dos resíduos em função da sua origem, como pode ser visto na Figura 4.1.

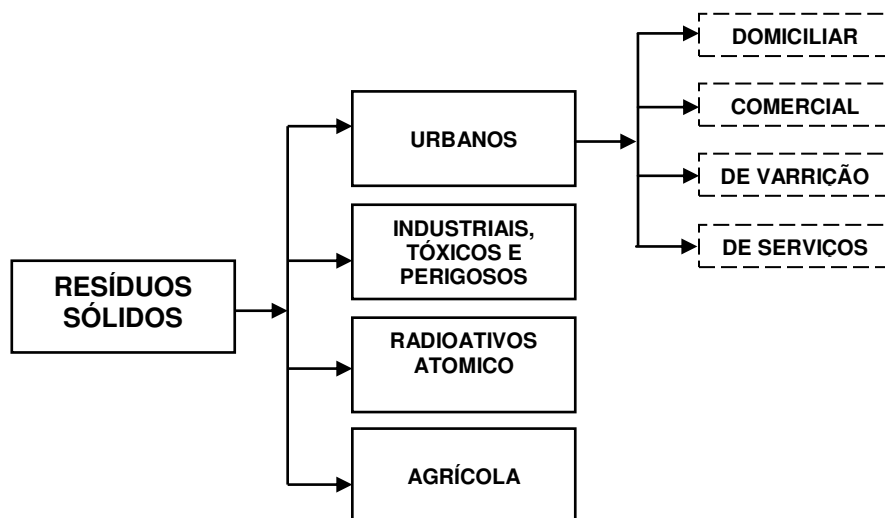


Figura 4.1 - Classificação dos resíduos sólidos urbanos segundo a sua origem.

4.1.3.1 Composição Geral

Segundo Lima (1995), a produção do resíduo sólido urbano é influenciada por muitos fatores, como, número de habitantes do local, área relativa de produção, variações sazonais, condições climáticas, hábitos e costumes da população, nível educacional, poder aquisitivo, tipo de equipamento de coleta, segregação na origem, sistematização da origem, disciplina e controle dos pontos produtores e pelas leis e regulamentações específicas.

A produção de resíduo está relacionada a dois fatores primordiais, que basicamente são o aumento populacional e a intensidade da industrialização. Como a curva de crescimento populacional é ascendente e a industrialização é diretamente ligada ao aumento da população e sofisticação dos hábitos da sociedade, pode-se concluir que a geração de resíduo sólido é um processo crescente (GROSSI e VALENTE, 2001).

Assim sendo, vale ressaltar que a componente econômica é uma das que mais influencia na quantidade e qualidade do resíduo sólido urbano (LIMA, 1995).

Esta influência pode ser notada quando se compara a composição do resíduo de países de mais desenvolvidos com a de países mais pobres. É interessante notar que nos países do primeiro mundo, a geração de resíduo passível de reciclagem é maior que nos países mais pobres e o desperdício é o menor possível (ORTH, 2002). Como prova disso, pode-se observar a composição porcentual média do resíduo sólido urbano em alguns países, mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição média do resíduo sólido urbano em alguns países (%).

COMPONENTES	ÍNDIA	MÉXICO	BRASIL	SUÉCIA	E.U.A	JAPÃO
Matéria Orgânica	78,0	54,4	52,5	33,0	-	-
Papel/Papelão	2,0	20,0	24,5	30,0	44,0	40,0
Plástico	1,0	3,8	2,9	6,0	10,0	7,0
Metal	0,1	3,2	2,3	5,0	7,0	2,5
Vidro	0,2	8,2	1,6	7,0	5,0	1,0
Outros	18,7	10,4	16,2	19,0	34,0	49,5

Fonte: Baseado em IPT/CEMPRE (2000).

Corroborando com esta idéia, Philippi Júnior e Aguiar (2005) destacam que a composição do resíduo sólido é resultado, entre outros fatores, dos padrões de consumo, dos reflexos do modo de vida adotado em cada comunidade e das atividades econômicas ali realizadas. Os autores ressaltam que a quantidade de resíduo sólido doméstico gerada por habitante é maior nas cidades maiores e também nas regiões e países mais desenvolvidos. Ressaltam ainda que, isso se deve, entre outros fatores, à maior circulação de mercadorias, ao maior consumo de embalagens descartáveis, à rápida obsolescência de objetos e equipamentos.

Na Tabela 4.2 é mostrada a variação de composição média, em porcentagem, do resíduo sólido domiciliar no município de São Paulo nos últimos setenta anos, onde nota-se uma redução no teor de matéria orgânica, enquanto o material inorgânico potencialmente reciclável sofreu um significativo aumento. Para Orth (2002), o aumento deste material no resíduo urbano, propicia melhores retornos econômicos para a operação de unidades de reciclagem.

Tabela 4.2 - Variação da composição do resíduo sólido no município de São Paulo em (%).

COMPONENTES	1927	1947	1965	1969	1972	1989	1990	1993	1998
M.O.	82,5	76,0	76,0	52,2	47,6	55,00	47,4	64,43	69,5
Papel/Papelão	13,4	16,7	16,8	28,2	25,9	17,00	29,6	14,43	18,8
Plástico	-	-	-	1,9	4,3	7,50	9,0	12,08	22,9
Metal e lata	1,7	2,2	2,2	7,8	4,2	3,25	5,3	3,24	3,0
Vidro	0,9	1,4	1,5	2,6	2,1	1,50	4,2	1,10	1,5
Trapo e couro	1,5	2,7	3,1	3,8	4,3	-	3,0	4,52	3,0

Fonte: Proema e São Paulo apud IPT/CEMPRE (2000)

4.2 Presença de Metais nos RSU

Duffus (2002), em uma publicação técnica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), discute as inúmeras definições e os vários empregos do termo metal pesado pela comunidade científica, neste, ele relata cerca de vinte e cinco diferentes definições descritas na literatura para o termo. Algumas definições baseiam-se na densidade atômica, outras no peso ou número atômico, nas propriedades químicas e ainda na toxicidade do elemento.

De acordo com o Conselho Proteção do Ambiente e Patrimônio da Austrália e Nova Zelândia (EPHC) (ANZECC/ARMCANZ, 2000) os termos “metais pesados”, “metais tóxicos”, “metais traço”, “elementos traço” e ainda “constituintes traço” têm sido utilizados como sinônimos na literatura, referindo-se a elementos (nem sempre metais) nos sistemas aquáticos, de alto potencial toxicológico e associados à poluição.

Adriano (1986), Povinelli (1987) e Egreja Filho (1993) definem metais pesados como um grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g.cm^{-3} .

É comum o termo metal pesado ser associado à metal tóxico e poluente destacando-se o zinco, cobalto, níquel, prata, mercúrio, chumbo, cromo, cádmio e manganês. No entanto, embora alguns sejam tóxicos ou não essenciais aos organismos como, por exemplo, Cd, Hg, Pb, outros podem ser micronutrientes essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) para o desenvolvimento de plantas e animais, quando em concentrações não excessivas (MALAVOLTA, 1994).

Quando considerado seu potencial de poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: não-crítico; tóxico e muito tóxico (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora.

TOXIDADE	ELEMENTOS
Não crítico	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si
Tóxico	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al
Muito tóxico	Be, Co, Ni, Zn, Cu, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Fonte: Forster e Wittmann (1983), McBride (1994) e Oliver, (1997).

No ambiente, os metais podem advir dos fertilizantes, pesticidas, da combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento, da contaminação pelos resíduos urbanos e industriais e também da incineração dos mesmos.

De acordo com o IPT (2000), 2,3% dos resíduos domiciliares brasileiro correspondem a metais, sendo que no município de São Paulo este percentual atinge

os 3%, dos quais 2% são metais ferrosos (produtos gerados de ligas de ferro, aço etc.) e 1 % não-ferroso (Al, Zn, Cu, Pb etc.).

Entre as principais fontes de metais no lixo destacam-se as embalagens, principalmente alimentícias e, em menor quantidade, metais provenientes de utensílios e equipamentos descartados (utensílios domésticos, eletrônicos, esquadrias, peças de geladeira, fogão etc.) (IPT, 2000).

Metais pesados como chumbo, mercúrio, cádmio, arsênico, cromo, zinco, manganês, entre outros, estão presentes em diversos tipos de resíduos levados para aterros sanitários municipais e incineradores, podendo ser encontrados nos seguintes materiais: lâmpadas, pilhas galvânicas, baterias, resto de tintas, resto de produtos de limpeza, óleos lubrificantes usados, solventes, embalagens de aerossóis, resto de amálgama utilizado em consultórios odontológicos, materiais fotográficos e radiográficos, embalagens de produtos químicos, pesticidas, fungicidas e inseticidas, componentes eletrônicos descartados isoladamente em placas de circuitos impressos, resíduo de produtos farmacêuticos, medicamentos com prazo de validade vencidos, lataria de alimentos, aditivos alimentares e plásticos descartados (WHO, 1988; WHO, 1992; WHO, 1995).

A contaminação por metais pesados apresenta um amplo espectro de toxicidade que inclui efeitos neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos (MUÑOZ, 2002; TEIXEIRA & BIDONE, 1999).

Ezaki (2004) lista uma grande variedade de resíduos com componentes metálicos e substâncias contendo metais que são descartados no lixo domiciliar, como mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Exemplos de componentes e fontes metálicas do lixo.

COMPONENTE DO LIXO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA/CONTEÚDO DE METAIS	CARACTERÍSTICA
Lata de alumínio	Al; 1%Mg; 0,4%Fe, 0,2% silicone; 0,15%Cu	Embalagem de bebida; 1 latinha pesa 14,5 g
Pilhas secas/comuns Zn-Mg ou Zinco-carvão Outras: Li; Zn-Ag	Zn metálico(ânodo); Grafite(cátodo) coberto de carvão em pó, MnO ₂ e Mn(OH); Pasta úmida: ZnCl ₂ ; NH ₄ Cl, H ₂ O, amido; 0,01% Hg; 0,2%Pb; 0,015% Cd;	Correspondem a 80% das pilhas produzidas no Brasil Pasta interna corresponde a 40% da pilha
Pilha alcalina Alcalina-Mn	Zn poroso (ânodo); Grafite(cátodo); Pasta úmida: KOH; ZnCl ₂ ; H ₂ O, amido, MnO ₂ ; 0,025% Hg	Correspondem a 20% das pilhas produzidas no Brasil
Cosméticos	Zn	
Bateria de celular	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	
Sucata eletrônica		
Sist. computador e TV	Au, Ag, Cu (metais preciosos)	
Tubos de monitores	Pb	
Circuitos de placas PC	Cr, Cd, Ag	
Lâmpadas Fluorescentes	Hg ²⁺ , Mn ²⁺	

Fonte: Adaptado de Ezaki (2004).

Os metais contidos nos resíduos dispostos inadequadamente podem ser percolados por meio do chorume – líquido resultante da decomposição dos resíduos – e infiltrar-se no solo e ainda alcançar o lençol freático, contaminando a água subterrânea. Essa contaminação pode ter consequências de difícil controle e solução.

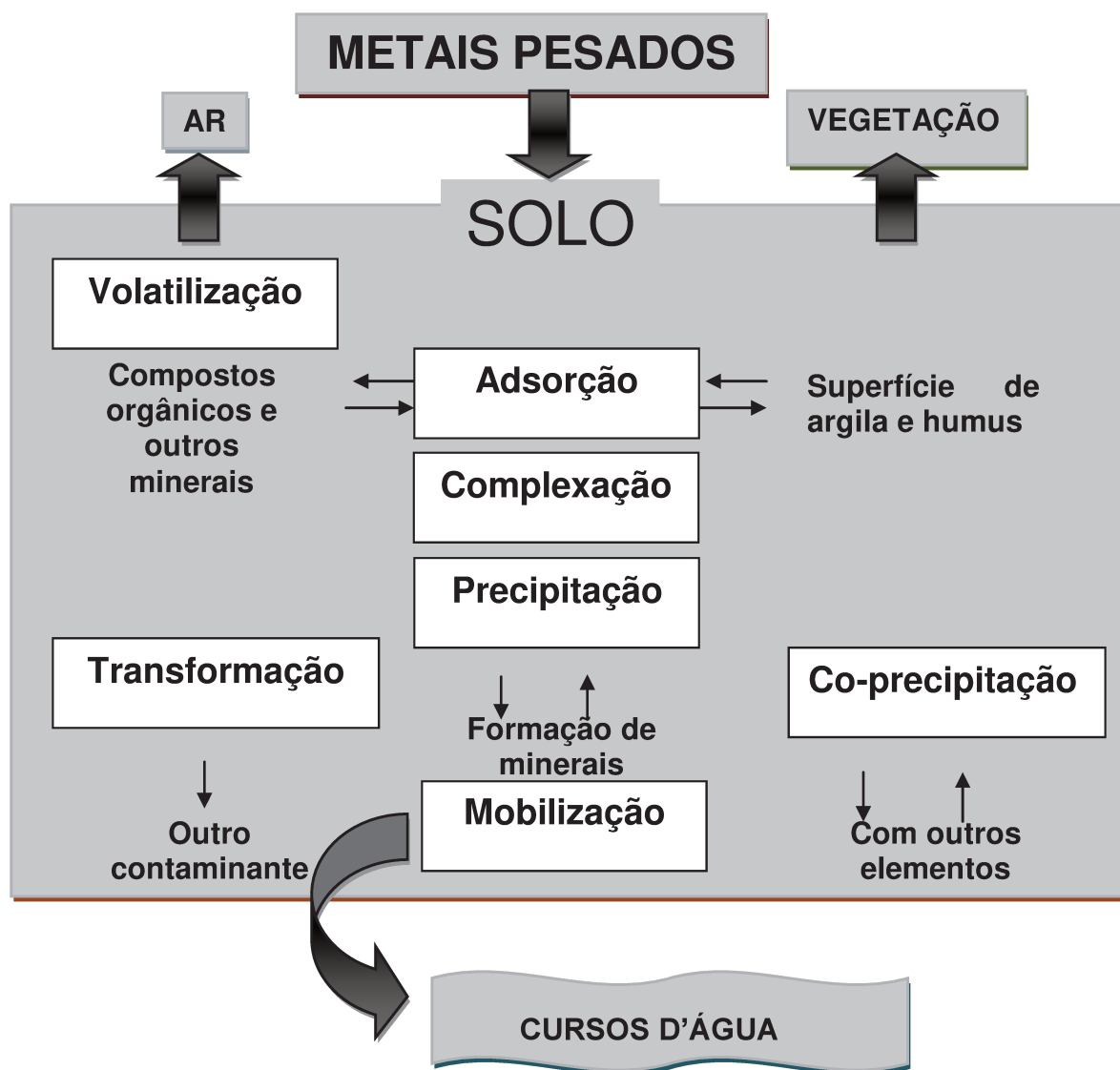


Figura 4.2 - Dinâmica dos metais pesados no solo. Fonte: Garcia & Dorronsoro, 2002.

Os metais pesados que são incorporados ao solo podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte. Como pode ser visto na Figura 4.2 (GARCIA & DORRONSORO, 2002) os metais podem ficar retidos no solo, seja dissolvidos em solução ou fixados por processos de adsorção, complexação e precipitação. Também podem ser absorvidos pelas plantas e, assim, serem incorporados às cadeias tróficas; ou também podem passar para a atmosfera por volatilização ou mover-se para águas superficiais ou subterrâneas (MUÑOZ, 2002).

Segundo o National Research Council (1990) (citado em CORREA *et al.*, 2003) são oito os processos que afetam o transporte de contaminantes miscíveis em água:

- Sorção - retenção de parte do contaminante pelas partículas de solo (mais significativa para solos com CTC – Capacidade de Troca Catiônica acima de 10 meq/100g);
- Decaimento radioativo – declínio irreversível da atividade radioativa (só passa a ser relevante quando a meia-vida do elemento radioativo é menor ou igual ao tempo de retenção do contaminante no meio poroso);
- Dissolução / precipitação - reações devido à liberação de elementos da fase sólida ou remoção de contaminantes com a precipitação no meio poroso (processo verificado nos solos tropicais, com a dissolução de ferro e alumínio e a retenção de metais pesados);
- Ácido / base - reações envolvendo a transferência de prótons de H^+ (tem importância no controle do processo de dissolução e precipitação de contaminantes, especialmente dos metais);
- Complexação - combinação de ânions e cátions na forma de novos elementos;
- Hidrólise - reação de compostos orgânicos halogenados com íons da água;
- Oxidação / redução - reações envolvendo a transferência de elétrons. Segundo os autores, esse mecanismo tem importância no controle da precipitação dos metais, relevantes para mensuração da capacidade de confinamento dos solos tropicais, na condição de solos de base de aterros sanitários.

- Biodegradação - reações controladas por microrganismos, bastante importante nos mecanismos de atenuação de compostos orgânicos e no encapsulamento de metais ou outros compostos tóxicos;

Korte *et al.* (apud MCLEAN & BLEADSON, 1992) avaliaram a mobilidade de 11 metais adicionados em solução com pH 5,0 a solos, simulando condições anaeróbias de aterro. Dentre os metais, o Pb e o Cu foram os menos móveis; Zn, Cd e Ni apresentaram mobilidade moderada e Hg(II) mostrou-se muito móvel. Solos com textura mais fina (argilosos, siltosos) com pH mais elevado, apresentam melhor atenuação de metais em relação a solos arenosos e/ou com pH baixos.

O metal pesado chumbo apresenta comportamento cumulativo nos solos, devido sua baixa solubilidade e mobilidade, estando acessível à cadeia alimentar. Apresenta-se em baixas concentrações nas soluções de solo natural.

O Pb associa-se principalmente a argilominerais, óxidos de Mn, hidróxidos de Fe e Al e possui grande afinidade à matéria orgânica, a sulfetos e sulfatos. Em solos com pH elevado pode precipitar como hidróxidos, fosfatos ou carbonatos, bem como favorecer a formação de organo-complexos de Pb (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992).

4.3 Efeitos toxicológicos dos metais no homem e ambiente

O crescimento industrial atrelado ao crescimento populacional tem cada vez mais inserido em seus produtos substâncias difíceis de gerenciar, sendo muitas vezes compostas por componentes metálicos.

Estes 'novos produtos' podem muitas vezes não ser enviados aos aterros sanitários, que são obras capazes de evitar a contaminação do solo e da água. Estes

podem ter como destino locais clandestinos e rios, provocando com isso inúmeros impactos negativos.

Dentre os metais pesados, o mercúrio, chumbo, cádmio, cromo, zinco e manganês são os mais estudados e sua ingestão em doses elevadas ou mesmo a exposição crônica, quando os limites de toxicidade são ultrapassados, podem acarretar processos patológicos no homem (EZAKI, 2004).

A Tabela 4.5 mostra as concentrações máximas permitidas na água potável, água de rios e no solo, no Brasil.

Tabela 4.5 - Concentrações tóxicas de metais pesados ou de risco à saúde estabelecidas por lei.

	Pb	Ni	Cu	Cr	Fonte
Água potável ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	70	2000	50	Portaria 2.914 – Minist. Saúde (2011)
Água de rios ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	25	9	Cr total 50	Resolução CONAMA 357 (classe 1 e 2)
Solo agrícola (mg kg^{-1})	180	70	200	150	
Solo residencial (mg kg^{-1})	300	100	400	300	Valores Orientadores (Intervenção) no Estado de São Paulo, CETESB (2005).
Solo industrial (mg kg^{-1})	900	130	600	400	
Água Subterrânea ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	20	2000	50	

4.3.1 Cromo (Cr)

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, solos, poeiras e névoas vulcânicas (ATSDR, 2008). No ar atmosférico, as concentrações de cromo encontradas são menores que $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ e em água não contaminada, os valores estão na faixa de $1,0\mu\text{g}/\text{m}^3$. Quase todo cromo hexavalente existente no meio ambiente é proveniente de atividades humanas (SILVA & PEDROZO, 2001).

As principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente são (ATSDR, 2008; WHO, 1988):

- emissões decorrentes da fabricação de cimento;
- construção civil (advindo do cimento);
- soldagem de ligas metálicas;
- fundições;
- lâmpadas;
- lixo urbano e industrial;
- incineração de lixo;
- fertilizantes, e
- etc.

Nesses processos ou fontes de contaminação, o cromo aparece nas formas trivalente, hexavalente e elementar, sendo que o cromo trivalente é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo da glicose, gorduras e proteínas. Já o cromo hexavalente está classificado pela CERCLA – The Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability (1997) em 16º lugar na lista de substâncias perigosas (SILVA & PEDROZO, 2001).

Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrintestinais e carcinogênicos. Os cutâneos são caracterizados

por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras (OGA, 1996).

A mortalidade por câncer pulmonar tem sido associada à exposição ocupacional ao cromo hexavalente (FLORA, 2000).

4.3.2 Chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal pesado de cor cinza azulada, com número atômico igual a 82, e massa atômica relativa e densidade iguais a 207,19 unidades de massa atômica (1 uma = $1,6605402 \cdot 10^{-27}$ kg) e $11,34 \text{ g.m}^{-3}$, respectivamente. Seu ponto de fusão é a $327,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o de ebulição se encontra a $1749 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

É um metal relativamente abundante na crosta terrestre, com uma concentração média de 10 a $20 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, sendo as emissões vulcânicas, o intemperismo geoquímico e as névoas aquáticas as suas maiores fontes naturais (WHO, 1995).

Flegal *et al.* (1987) apud WHO (1995) estimaram em cerca de $0,02 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ a concentração natural de chumbo em águas superficiais. ALLARD (1995) apresenta alguns níveis de chumbo encontrados em águas subterrâneas por diferentes autores, que variam consideravelmente, indicando possivelmente uma relação com a composição do solo e da rocha inalterada (Tabela 4.6).

A produção de chumbo no Brasil refere-se exclusivamente a fontes secundárias, ou seja, a partir da recuperação do metal de sucatas e rejeitos (PALIELLO & CHASIN, 2001).

Tabela 4.6 - Níveis de chumbo encontrados em águas subterrâneas.

CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	REFERÊNCIA
0,1 – 1	LODEMANN, BUKENBERGER, 1993
5 – 124	BRINKMANN, 1974
<10	MATTHESS, 1974
1,5	FORSTNER, MULLER, 1975
0,06 – 120	BOWEN, 1979
5,1 – 6,3	MAYER <i>et al</i> , 1980
0,3 – 3,0	CRERAR <i>et al</i> , 1981,
<10	AASTRUP <i>et al</i> , 1982
0,05 – 0,5	BORG, 1984
<0,1 – 1,4	AASTRUP, EK, 1987
<0,1	NORDBERG, 1988
0,02 – 0,3	LEDIN <i>et al</i> , 1989

Fonte: Ezaki, 2004

No homem, o Pb interfere em funções celulares, principalmente através da formação de complexos com ligantes do tipo S, P, N e O. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados críticos para o Pb, devido a desmielinização e à degeneração dos axônios, prejudicando funções psicomotoras e neuromusculares, tendo como efeitos: irritabilidade, cefaléia, alucinações. O chumbo também contribui para o aparecimento de anemia sideroblástica (SILVA e MORAES, 1987 apud DUARTE e PASQUAL, 2000), altera os processos genéticos ou cromossômicos, inibindo reparo de DNA e agindo como iniciador e promotor na formação de câncer (LARINI, 1987; NRIAGU, 1988; OGA, 1996 apud DUARTE e PASQUAL, 2000).

Em níveis elevados, o chumbo pode diminuir o tempo de reação, causando fraqueza nos dedos, pulsos ou tornozelos e, possivelmente afetando a memória, além de danificar o sistema reprodutivo masculino. O chumbo pode causar uma anemia e desordem do sangue, visto que interfere em diferentes sistemas de enzimas: inativando algumas enzimas ou inativando metais essenciais (ATSDR, 1999).

Em se tratando das fontes de contaminação ambiental, a contribuição antropogênica é predominante frente às emissões naturais (ATSDR, 1993), tendo as atividades de mineração e fundição do chumbo primário e secundário importante contribuição. É importante lembrar que o impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo (WHO, 1995), podendo ainda se depositar nos lagos, rios e oceanos.

Outra forma de atingir águas superficiais é através do escoamento superficial urbano, sendo encontrado principalmente na forma indissolúvel, que consiste em partículas coloidais ou partículas grandes insolúveis de carbonato de chumbo, óxido de chumbo, hidróxido de chumbo ou outros compostos de chumbo incorporados em outros componentes de matérias particuladas lixiviadas do solo (ATSDR, 1993).

A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem, gera fontes riquíssimas de elementos metálicos, sendo o lixiviado oriundo destes processos ricos em metais (GROSSI, 1993).

4.3.3 Cádmio (Cd)

O cádmio é um metal do grupo IIB da tabela periódica, que foi descoberto por Strohmeyer em 1817, associado ao carbonato de zinco. Este elemento é relativamente raro, ocorrendo na crosta terrestre em concentrações de 0,1 a 0,2 mg.kg⁻¹ (TOMAZELLI, 2003).

Na indústria, o cádmio pode ser aplicado em recobrimento do aço e ferro por se tratar de um elemento resistente à corrosão, como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC), em pigmentos para plástico e vidro, em baterias de níquel-cádmio e ainda em ligas (CARDOSO e CHASIN, 2001).

Inúmeros estudos do efeito do cádmio surgiram após o desastre acontecido em 1962, em Toyama no Japão, quando o cádmio, procedente de uma exploração mineira, contaminou as plantações de arroz da localidade, desencadeando uma série de transtornos na população exposta, como dor lombar, mialgia das extremidades inferiores, deformações do esqueleto e osteoporose com fraturas múltiplas (WHO, 1992).

Tabela 4.7 - Efeitos do cádmio sobre a saúde.

SISTEMA	EFEITO
Respiratório	Inalação por um período longo a baixas concentrações leva o decréscimo da função pulmonar e enfisema. Bronquite crônica, fibrose progressiva e danos alveolares que levam a enfisema e doença pulmonar.
Cardiovascular	Aumento da pressão arterial. Há estudos conflitantes sobre o aumento da pressão (sistólica ou diastólica). Aumento de doenças cérebros-vasculares.
Hematológico	Exposição oral e inalação causam anemia em animais e seres humanos, devido à redução da absorção do ferro.
Sistema Esquelético	Debilitação dos ossos, com aparecimento de osteoporose e/ou osteomalícia, dor óssea, principalmente com indivíduos com uma alimentação deficiente, provavelmente relacionada às perdas de cálcio.
Hepático	Exposição oral e inalação em seres humanos acumulam cádmio no fígado, mas não existem evidência de danos ao fígado a baixas concentrações. Em animais expostos a altas concentrações verificam-se danos (necrose de hepatócitos, alterações metabólicas)
Renal	Danos nos tubos proximais renais e, como conseqüência, não reabsorção por filtração de proteínas de baixo peso molecular, principalmente β 2-microglobulina e eliminação via urinária. Há também excreção de proteínas de maior peso molecular.

Fonte: Cardoso e Chasin, 2001.

4.3.4 Cobre (Cu)

O cobre é um metal marrom-avermelhado e nobre, como o ouro e a prata, é o primeiro elemento do Grupo IB da tabela periódica. Possui elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, resistência à corrosão e capacidade de se amalgamar.

Trata-se de um elemento essencial para todas as formas de vida em baixas concentrações, porém, altos níveis deste mineral tem sido associados a sintomas gastrointestinais, como diarreia, dor abdominal, náusea e vômito (PIZARRO *et al.*, 1999).

Na indústria, o cobre possui ampla aplicação (GUNTHER, 1998 apud PEDROSO e LIMA, 2001), tais como: ligas, manufatura de fios condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha, tubulações industriais e para linhas de serviço, manufatura de moedas, inseticidas, fungicidas, algicidas e desinfetantes, baterias, eletrodos e pigmentos.

Como visto a presença em ambientes aquáticos pode ser atribuída à processos naturais e processos antrópicos, especialmente pelo lançamento de efluentes industriais, lixiviação de solos agrícolas e também pelo grande volume de líquidos percolados gerados pelos depósitos de resíduos domésticos e industriais.

No ambiente os metais podem se encontrar em sua forma total ou biodisponível, que é a porção da substância ingerida que é absorvida e utilizada pelo organismo. A forma em que um elemento metálico é encontrado no ambiente é determinante quanto ao efeito que irá exercer sobre a comunidade.

4.4 Sistemas de Disposição e Tratamento dos Resíduos Sólidos

No século XXI, o crescimento acentuado da população e das atividades industriais tem como consequência o aumento do descarte de resíduos sólidos, que podem gerar problemas ambientais.

No Brasil, as formas de disposição final comumente adotadas são aquelas em que os resíduos são aterrados sem tratamento prévio: lixão, aterro controlado e aterro sanitário.

4.4.1 Lixões ou vazadouros

O depósito de resíduos sólidos a céu aberto, conhecidos como lixão ou vazadouros, é uma forma de deposição desordenada sem controle sobre tipo, volume ou periculosidade do que é descarregado no mesmo. Neste tipo de disposição, não há também a compactação ou cobertura dos resíduos, propiciando a poluição do solo, água e ar, além da proliferação de vetores de doenças. Tal forma de disposição está relacionada à liberação de odores desagradáveis e à poluição das águas subterrâneas e superficiais, devido à infiltração do lixiviado, líquido de elevado potencial poluente, ácido e com possível presença de outros contaminantes como metais pesados.

Trata-se de práticas muito comuns de disposição final de resíduos no Brasil, sendo muitos os municípios brasileiros que depositam resíduos a céu aberto.

De acordo com o censo realizado sobre saneamento em 2008, mais de 50% dos municípios brasileiros depositam seus resíduos a céu aberto (IBGE, 2008).

4.4.2 Aterros Controlados

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT – NBR8849, 1985) o aterro controlado é uma:

“Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) no solo, sem causar danos ou riscos a saúde pública, e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar seus resíduos sólidos (RS), cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho.”

Este tipo de disposição minimiza o impacto ambiental, uma vez que ocorre a compactação e promove a cobertura do resíduo, porém, o solo não é impermeabilizado e nem sempre possui sistema de drenagem dos líquidos percolados, captação de gases formados pela decomposição da matéria orgânica além de não seguir critérios técnicos de escolha de área de implantação. Com isso, estes aterros tornam-se fontes potenciais de contaminação do ar, do solo e das águas subterrâneas.

A disposição final dos resíduos coletados em pequenas comunidades é, em geral, realizada em valas ou trincheiras, utilizando-se de técnicas basicamente de terraplenagem e, após a disposição, os resíduos são cobertos com solo diariamente. Essa forma de disposição é mais adequada que a feita nos “lixões” a céu aberto.

Bosco (2008) afirma que aterros em valas e em trincheiras sem impermeabilização inferior podem ser uma alternativa aos sistemas de pequenos municípios, pressupondo que o ambiente seja capaz de absorver e diluir a poluição gerada pontualmente e em pequeno volume.

4.4.3 Aterros Sanitários

O aterro sanitário é uma forma de disposição final de resíduos sólidos urbanos no solo, dentro de critérios de engenharia e normas operacionais específicas, proporcionando o confinamento seguro dos resíduos, evitando danos ou riscos a saúde pública minimizando os impactos ambientais (BENVENUTO, 2004; BIDONE, 1999; MUÑOZ, 2002).

De acordo com a NBR 8419/92 da ABNT aterro sanitário é definido

“como a técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, sendo os impactos minimizados. É um método que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se for necessário.”

Para a CETESB (2005) aterro sanitário é um processo utilizado para a disposição de resíduos sólidos no solo, particularmente o lixo domiciliar, que fundamentado em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, permite uma confinação segura, em termos de controle da poluição ambiental e proteção ao meio ambiente.

Bosco e Abreu (2000) afirmam que o conceito de aterro sanitário vem evoluindo concomitantemente ao de disposição de resíduos. A tendência atual é definir aterro sanitário como sendo uma forma de disposição de resíduos sólidos no solo, particularmente resíduos sólidos urbanos, que, fundamentada em critérios engenharia e normas operacionais específicas permite o confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública, minimizando os impactos ambientais (IPT, 1995 e ABNT 1984).

Distinguem-se assim os aterros sanitários de outras formas de disposição de resíduos sólidos urbanos, como lixões e aterros controlados.

Lima (1988) apud Teixeira (1993), afirma que aterro sanitário é também, um método de tratamento de resíduos sólidos, pois há redução da carga orgânica e conversão de biomassa em materiais ou substâncias mais estáveis às ações de espécies decompositoras, ou seja, nos aterros ocorrem processos capazes de bio-estabilizarem a matéria orgânica e inclusive metais pesados.

Para garantir o que os resíduos não causem danos ao ambiente, diversas obras de engenharia são responsáveis por confinar os resíduos e líquidos provenientes da sua decomposição nos aterros sanitários.

De forma geral, o projeto deve prever a coleta do escoamento superficial, o controle da erosão superficial, a garantia da integridade das camadas impermeáveis e drenantes, o alívio das pressões artesianas sob o aterro, a estabilidade da massa de resíduos, a coleta e o tratamento do percolato e do biogás, a prevenção e a eliminação de odores, o controle da proliferação de vetores, o encerramento com integração paisagística e o monitoramento geotécnico e ambiental, até mesmo após o fechamento (BOSCOV, 2008).

Os poluentes que põem em risco a saúde da população, fauna, flora, o ar e as águas podem ser advindos dos resíduos ou de produtos secundários decomposição. O percolato ou chorume, efluente da massa de resíduos resultante da percolação de águas de precipitação e da própria decomposição dos resíduos, pode atingir as águas superficiais e o nível d'água subterrâneo, formando uma pluma de contaminação. A água subterrânea contaminada pode alcançar poços de água para abastecimento ou irrigação, ou ainda, pelo ciclo hidrológico, as águas superficiais, como lagos e cursos d'água (BOSCOV, 2008).

Além da água, a vegetação do local também pode ser poluída por sucção pelas raízes, ou por aderência às folhas de metais e outras substâncias tóxicas. Animais que

se alimentam da vegetação local podem sofrer elevação do teor de certas substâncias nos tecidos e no sangue, com eventuais consequências deletérias à descendência e à cadeia alimentar.

Visando proteger águas subterrâneas e o subsolo deve-se revestir a superfície do terreno com camada impermeável e diminuir a geração do percolado, utilizando para isso a cobertura impermeável, a compactação dos resíduos, além ainda da coleta das águas superficiais.

A cobertura impermeável tem ainda outra função, que é restringir o escape de gases resultantes da decomposição dos resíduos. Sob este sistema deve haver um sistema de drenagem que conduza os gases até os drenos verticais, pelos quais os gases sobem e atingem a superfície do aterro, onde são tratados ou aproveitados para a geração de energia (BOSCOV, 2008).

Outros critérios são indicados por pesquisadores (SIMÕES, 2000; BISORDI *et al.*, 2004; BENVENUTO, 2004) para a construção de aterros sanitários, entre eles podem ser citados:

- distâncias mínimas de 500 m de núcleos residenciais,
- 200 m de corpos hídricos,
- 20 km de aeroportos,
- 3 m do lençol freático,
- distanciamento viável sob o ponto de vista econômico-ambiental da área de geração de resíduos,
- disponibilidade de material argiloso para cobertura,
- vegetação rasteira ou de pequeno porte e;
- zoneamento ambiental compatível.

A Figura 4.3 apresenta um esquema de um aterro sanitário com os diversos sistemas de controle ambiental e as etapas de operação.

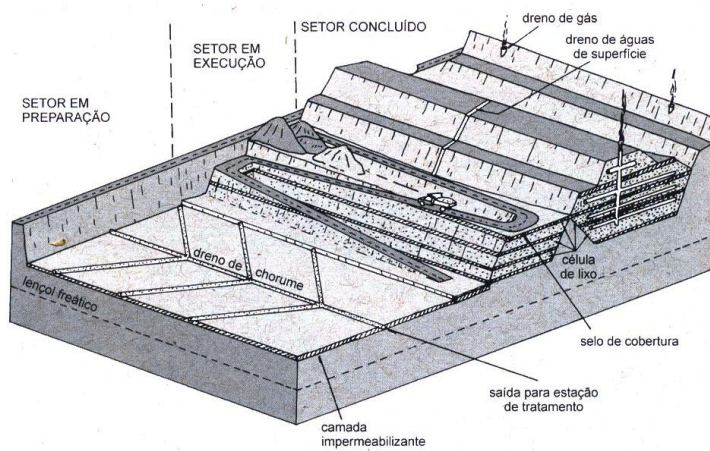


Figura 4.3 - Esquema de construção e operação de um aterro sanitário (IPT/CEMPRE, 2000).

Para Oliveira (1998) a proteção do meio ambiente, contra as conseqüências adversas da disposição de resíduos, é um importante problema da atualidade e envolve duas questões fundamentais. A primeira é a análise da migração de contaminantes, a partir dos locais onde os resíduos são dispostos. A segunda é a garantia de estabilidade dos locais usados para disposição dos resíduos

Casagrande (2006) afirma que mesmo obedecendo a critérios de implantação e proteção, os impactos ambientais potenciais de um aterro são múltiplos, e a produção de chorume pode ser considerada a mais problemática, em função da sua composição extremamente variável e do grande volume produzido diariamente e por vários anos, o que requer medidas específicas de tratamento de modo a reduzir o seu potencial poluidor na natureza.

4.5 Degradação dos resíduos sólidos

O processo de degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos é um fenômeno constituído essencialmente pela superposição de mecanismos *biológicos* e *físico-químicos*, catalisados pelo fator água, presente nos resíduos pela umidade inicial e pela águas das precipitações que ocorrem quando estes estão dispostos em aterro sanitário (PROSAB, 2003). Como resultado deste processo há liberação de gases e compostos dissolvidos, que são chamados gás de aterro e chorume, respectivamente.

4.5.1 Produção de Lixiviados

Os lixiviados são definidos como os líquidos provenientes de três fontes principais: umidade natural dos resíduos sólidos, água de constituição dos diferentes materiais que sobram durante o processo de decomposição e o líquido proveniente de materiais orgânicos pelas enzimas expelidas pelas bactérias (REICHERT, 2000 apud CASTILHOS Jr *et al*, 2003).

O processo de percolação em aterros sanitários é definido como a quantidade de água que excede a capacidade de retenção da umidade do material alterado representado pelos resíduos sólidos (Tchobanoglous *et al*, 1993 apud CASTILHOS Jr *et al*, 2003). Neste sentido, os lixiviados são resultados do processo de infiltração da água pela cobertura do solo de um aterro sanitário.

Ele pode ser considerado como um efluente complexo que geralmente contém compostos orgânicos (ácidos orgânicos, substâncias húmicas, solventes, alcoóis, fenóis, compostos aromáticos, pesticidas, entre outros), metais potencialmente tóxicos (Cd, Zn, Cu, Pb) e muitos outros íons (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , S_2 , HCO_3^- , etc.). A composição do chorume varia em função do tipo de solo utilizado como cobertura dos resíduos, do tipo de lixo depositado, das condições climáticas, da época do ano e da

hidrogeologia e idade do aterro. Chorume de aterros antigos são caracterizados por possuírem uma grande quantidade de moléculas orgânicas persistentes, altos índices de Demanda Química de Oxigênio (DQO), amônia e alcalinidade e baixas biodegradabilidade e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (MORAES & BERTAZZOLI, 2004).

De acordo com Cintra *et al* (2002) pouco se conhece acerca da qualidade do chorume proveniente dos aterros sanitários existentes no Brasil. Na realidade, poucos sistemas de disposição de lixo podem ser denominados como aterros sanitários, prevalecendo os conhecidos “lixões” ou quando muito, aterros controlados. Este fato, aliado à falta de pesquisas mais profundas sobre o tema no Brasil, implica no desconhecimento das características qualitativas médias do chorume advindo dos sistemas típicos de disposição de lixo doméstico existentes.

Muñoz (2002) analisou amostras de solo, água, chorume e vegetais na área do Aterro Sanitário de Ribeirão Preto-SP, detectando presença de Hg, Cu, Pb, Cd, Mn, Zn e Cr por espectrofotometria de absorção atômica.

Nascimento (2002) e Hypolito & Nascimento (2004) estudaram a influência de um Aterro Sanitário de São José do Rio Preto (SP) associado ao Córrego da Anta, constatando a ausência de vida no meio aquático, possivelmente associada aos efluentes lançados nas águas superficiais. Detectaram-se metais pesados nas águas subterrâneas, acima dos limites permitidos pela legislação brasileira, além da contaminação de solo nos arredores do aterro.

Paschoalato *et al.* (2002) monitoraram a presença de metais em águas subterrâneas no aterro sanitário de Ribeirão Preto, SP no período de janeiro de 2000 a janeiro de 2002. As análises foram realizadas por espectrometria de absorção atômica e os resultados obtidos mostraram a ocorrência de alterações em termos de concentração de alguns metais quando comparados à legislação para água potável do Ministério da Saúde.

Pessanha, (2011) avaliou a qualidade da água subterrânea no entorno do aterro Sanitário do município de Visconde do Rio Branco, MG e obteve concentrações acima do valor máximo permitido (Resolução CONAMA 396/08) para os elementos Pb, Cr, Mn e Ni associando tal fato ao incorreto manejo do lixo e a presença de fontes pontuais de contaminação dentro da massa de resíduos.

Um trabalho realizado nas águas subterrâneas do aterro municipal no estado de Lagos, na Nigéria indicou a presença Cu ($0,02 \pm 0,04 \text{ mg.L}^{-1}$), Fe ($4,23 \pm 6,4 \text{ mg.L}^{-1}$), Pb ($2,4 \pm 3,3 \text{ mg.L}^{-1}$) e Co ($1,03 \pm 1,1 \text{ mg.L}^{-1}$) em concentrações acima dos limites admissíveis recomendados pela Organização Mundial de Saúde (0,5, 0,1, 0,01 e $0,0002 \text{ mg.L}^{-1}$). O estudo concluiu que as fontes de água subterrânea no raio de 2 km de um aterro estão vulneráveis ao efeito do aterro, se não forem devidamente protegidas (OYEKU, ELUDYOIN, 2010).

Outro estudo desenvolvido na área do aterro sanitário da cidade de Cuiabá, no estado de Mato Grosso detectou alta condutividade elétrica através de um levantamento geofísico realizado pelo método de Radar de Penetração no Solo (GPR – *Ground Penetrating Radar*), fornecendo fortes indícios de que o subsolo encontrava-se contaminado. Tal contaminação fora confirmada por investigação direta nos poços de monitoramento próximo às células de resíduos, onde amostras das águas subterrâneas foram analisadas e apresentaram parâmetros de coliformes, cor, turbidez, ferro, chumbo e manganês superiores aos padrões estabelecidos pela Portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde (SANTOS *et al*, 2009).

4.6 Trabalhos desenvolvidos utilizando a técnica de SR-TXRF

Nesse item serão apresentados alguns trabalhos que utilizaram a técnica de XRF e suas variantes para a detecção de metais pesados em diferentes matrizes.

A técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) tem se desenvolvido nos últimos anos e é aplicada principalmente na análise de elementos traços na faixa de ppb, em amostras líquidas de pequeno volume (da ordem de microlitros), e tem aplicação em diversas áreas, como no monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, ou seja, tem aplicação em várias áreas (SIMABUCO, 2000b apud FICARIS, 2004).

Na área ambiental SIMABUCO e MATSUMOTO (2000) aplicaram a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF) para determinar elementos traço em amostras de água de chuva de quatro locais diferentes da cidade de Campinas. O elemento Ga foi utilizado como padrão interno e, os limites de detecção alcançados são da ordem de 29 ng.mL^{-1} para enxofre a $1,3 \text{ ng.mL}^{-1}$ para zinco e cobre.

Matsumoto (2001) analisou amostras de material particulado atmosférico e de águas superficiais (chuva e rio) coletados na cidade de Campinas. Foi utilizada a técnica analítica da fluorescência de raios X, nas duas variantes, dispersiva em energia (ED-XRF), com tubo de raios X, para a análise de água de rio e, reflexão total (TXRF), com radiação síncrotron, para a análise de material particulado e água de chuva. Este estudo mostrou que o nível de concentração de material particulado na atmosfera é satisfatório, enquanto que os rios apresentaram indícios de contaminação por alguns elementos.

MOREIRA, *et al.* (2005) avaliaram a absorção de metais provenientes do esgoto doméstico aplicado através de um sistema de irrigação por sulcos. Para isto uma cultura de milho foi submetida a dois diferentes tratamentos: irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento vegetativo as plantas coletadas foram divididas em duas partes: grãos e folhas. Estas diferentes partes foram submetidas a procedimento de digestão em sistema aberto e a seguir analisadas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Observou-se que

a concentração de metais nas plantas submetidas à aplicação com efluente foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água.

A contaminação das águas subterrâneas por metais pesados, no Aterro Pirelli, localizado no município de Campinas, SP foi avaliada por MOREIRA, *et al* (2006) empregando a SR-TXRF. As concentrações dos elementos Mn, Fe, Ba e Pb foram superiores aos respectivos valores máximos permitidos. Nos poços de abastecimento da UNICAMP a concentração de Cr foi de 0,467 mg.L⁻¹, superior ao valor máximo permitido que é de 0,050 mg.L⁻¹.

Utilizando a SR-TXRF, SALVADOR *et al* (2004) determinaram a presença de metais pesados em exemplares das espécies vegetais da família *Amaranthaceae*: *Alternanthera brasiliana* e *Pfaffia glabrata*. Alguns elementos como P, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Pb foram detectados em todas as amostras e o limite de detecção variou de 0,315(Cu) a 121,4(P) µg.g⁻¹.

Anéis de crescimento de *Caesalpinia peltophoroides* ("Sibipiruna") foram utilizados como biomonitores da poluição ambiental por VIVES *et al* (2006). As amostras foram coletadas na cidade de Piracicaba, SP e analisadas pela metodologia de SR-TXRF para identificar e quantificar os elementos nutricionais e toxicológicos de importância nas amostras de madeira. Na maioria das amostras foram quantificados P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba e Pb.

CANTERAS, (2011) analisou quantitativamente as frações fina e grossa do material particulado coletado na cidade de Limeira, SP. Empregando a SR-TXRF foi possível quantificar 16 elementos: S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb. Foram empregadas análises estatísticas multivariadas (análise dos componentes principais e análise de *cluster*) para agrupar os elementos de acordo com suas similaridades, e a partir disso, definir as possíveis fontes emissoras de poluentes. Na fração fina do material particulado a principal fonte de emissão foi a poeira do solo, responsável por 79% da formação do material particulado. As emissões veiculares

contribuíram com 13% e, as emissões industriais representaram 8%. Para a fração grossa a fonte principal de emissão foi a ressuspensão do solo contribuindo com 57% na formação do material particulado, seguida da emissão veicular, com 30% e finalmente a industrial, com apenas 13%. Os perfis das assinaturas das fontes de emissão veicular, queima de óleo combustível e da poeira do solo foram comparadas com perfis apresentados por outros autores e de forma geral apresentaram uma boa concordância.

Com o objetivo de obter informações sobre os níveis de metais pesados em águas subterrâneas, FICARIS (2004) analisou amostras de água de poços de monitoramento de aterros como o Aterro Pirelli em Campinas e o Aterro Sanitário Bandeirantes em São Paulo; e em alguns poços de abastecimento cadastrados pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) na região metropolitana de Campinas, que são, em sua maioria, poços de abastecimento industrial.

As comparações feitas para o Aterro Pirelli mostram que, apesar da diminuição das concentrações de alguns elementos, ainda há valores acima do máximo permitido para elementos que representam risco à saúde como Ba e Pb, o que era esperado para um aterro que recebeu durante anos vários tipos de resíduo sem nenhum tipo de controle.

Os resultados obtidos para o Aterro Sanitário Bandeirantes mostram que, mesmo existindo controle no aterro, o elemento Pb foi detectado em 9 poços de monitoramento, sendo que em 4 deles apresentava valores acima do VMP. Nos poços de abastecimento, no caso da UNICAMP, elementos como Cr ($237 \mu\text{g.L}^{-1}$) e Pb ($13 \mu\text{g.L}^{-1}$) não eram esperados, face a isto, torna-se necessário o monitoramento destes poços para verificar se estes elementos continuarão a ser detectados com valores acima dos permitidos. Para os outros poços de abastecimento analisados, localizados na região metropolitana de Campinas, elementos não esperados como Cr e Pb foram detectados. Foram observados 15 poços com valores acima do permitido para o elemento Pb, e sua presença é freqüente nos poços analisados.

FAZZA (2007) avaliou a qualidade das águas e as concentrações de metais presentes na água e nos sedimentos, em dois importantes mananciais da cidade de Limeira, os ribeirões Graminha e Águas da Serra, cujas nascentes estão na zona urbana da cidade. As determinações de metais foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Nas amostras de água dos dois mananciais e para ambos os períodos amostrados (seco e úmido) as concentrações de Al e Fe foram superiores aos limites máximos permissíveis estabelecidos pela legislação vigente. Os elementos Zn e Cu apresentaram o mesmo comportamento. Para o Cr e Ni apenas alguns pontos de amostragem apresentaram valores acima dos limites permitidos. No ribeirão Águas da Serra os valores foram superiores ao permitido para todos os pontos exceto pra dois pontos no período seco, enquanto que para o ribeirão Graminha os resultados foram superiores para quatro pontos no período úmido.

Nas amostras de sedimento o elemento Cu ultrapassou o valor estabelecido pela legislação em ambos os mananciais. Os valores para Pb nas amostras de sedimento também foram ultrapassados para todas as amostras do ribeirão Águas da Serra e em alguns pontos do Graminha. Os resultados obtidos para Cr foram excedidos em três pontos no período úmido e em dois pontos no período seco para o ribeirão Águas da Serra e, no ribeirão Graminha, apenas no período seco os valores para dois pontos foram excedidos. Para Ni e Zn em apenas alguns pontos foram observados valores acima do permitido.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será caracterizada a área de estudo, apresentada as metodologias de coleta das amostras e as extrações ácidas utilizadas, e ainda os pontos de amostragem estudados.

5.1 Caracterização da Área de Estudo

A cidade de Campinas-SP está localizada na região sudeste do Brasil, no interior do Estado de São Paulo, como demonstrado na Figura 5.1. Geograficamente está situada nas coordenadas latitude S 22° 53'20" e longitude W 47° 04' 40" a 680 m de altitude (CIATEC, 2010). Possui 795 km² de área total e 1.080.113 habitantes de acordo com censo realizado em 2010 (IBGE, 2010).



Figura 5.1 - Localização do município de Campinas, SP Fonte: http://www.campinasvirtual.com.br/campinas_indicadores.html

5.1.1 Resíduos sólidos na cidade de Campinas

De acordo com o plano diretor da cidade, os resíduos sólidos se dividem em resíduos domésticos, hospitalares, industriais, de entulhos e de podas de árvores. Os resíduos domésticos representam a maior parcela dos resíduos gerados na cidade e a sua coleta é responsabilidade do poder público. A operação deste serviço envolve duas diferentes fases: a coleta e o tratamento/disposição final.

Através de um consórcio de empresas, com contrato de terceirização, os serviços de limpeza urbana essencial e complementar são realizados em toda área do município, compreendendo coleta, transporte e destinação final de resíduos, além da manutenção de áreas verdes, varrição e coleta seletiva.

Para os resíduos da construção civil, a coleta e transporte dos resíduos gerados ficam por conta das empresas prestadoras deste tipo de serviço (caçambeiros), que destina a maior parte deste material aos “bota fora” e uma pequena parcela na unidade de britagem de entulho operada pela própria prefeitura municipal.

O manejo dos resíduos industriais, conforme determina a legislação estadual, bem como o código municipal de limpeza urbana (Lei nº. 7.058, de 8/7/1992, e Decreto nº. 11.510, de 29/4/1994), é de responsabilidade de seus geradores, independentemente de sua classificação, devendo estes providenciar a sua coleta, transporte, tratamento e destino final.

A série histórica representada na Tabela 5.2 demonstra o total de resíduos orgânicos coletados, oriundos da coleta domiciliar, e dos materiais recicláveis, oriundos da coleta seletiva, no decorrer dos últimos 9 anos. Os totais estão expressos em toneladas/ano.

Tabela 5.1 - Quantidade de resíduos orgânicos e recicláveis de Campinas, SP.

COLETA DOMICILIAR [ton]									
2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
-	248.534	248.522	230.671	233.671	236.507	249.502	254.300	267.300	154.835
COLETA SELETIVA [ton]									
2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
3350	3.084	2640	2612	3432	4093	3743	3933	4365	4080

* Total coletado no ano de 2009 refere-se ao período de janeiro a agosto.

Fonte: Campinas, 2010

A seguir alguns dados referentes aos resíduos sólidos da cidade de Campinas (Campinas, 2010):

- Média de peso de resíduos domiciliares: 850 toneladas por dia;
- Média de lixo per capita de Campinas: aproximadamente 0,750 kg/habitante/dia;
- Média de peso de Resíduos Sólidos de Saúde (RSS) coletados:

- 110 toneladas/mês de resíduos de grandes geradores (hospitais);
- 40 toneladas/mês de resíduos de pequenos geradores (farmácias, clínicas, consultórios, postos de saúde e similares);
- Média de lixo de varrição da área central da cidade: 2 toneladas/dia.
- Média de ruas varridas no município: 480 quilômetros/dia
- Média de material reciclável coletado: 510 toneladas/mês
- Média de óleo vegetal comestível coletado: 4.700 litros/mês
- Média de resíduos especiais coletados (pilhas, baterias e lâmpadas): 1,5 toneladas/mês
- Média de pneus inservíveis recebidos no Ecoponto: 12.000 pneus/mês
- Média de resíduos recebidos no Aterro Delta A: 28.000 toneladas/mês
- Média de resíduos recebidos para compostagem: 70 toneladas/mês

Em se tratando da disposição final dos resíduos da cidade de Campinas, a cidade teve, em 1972, seu primeiro local de destinação dos resíduos o “Lixão da Pirelli”, cujo objetivo era de recuperação da topografia do local. A deposição desordenada de lixo no local levou à poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas da área, que foi desativada em 1984. A massa de lixo depositada foi coberta superficialmente com solo em espessura que variou de 10 a 60 cm. Durante nove anos não foram tomadas medidas para recuperação da área que ainda contou com a ocupação parcial da mesma por famílias, que passaram a morar na própria área do lixão (PMC, 1996).

A partir do ano de 1984, os resíduos passaram a ser depositados no aterro sanitário Santa Bárbara que recebeu aproximadamente 1.260.000 toneladas, em uma área de 420.000 m². O aterro contou com um sistema de aproveitamento do biogás gerado que visava o abastecimento da frota de caminhões da coleta do lixo municipal, mas devido a fatores políticos e administrativos, o projeto foi encerrado. O adensamento populacional nas áreas próximas ao aterro, pela inexistência de medidas restritivas à ocupação e ao uso do solo, ocasionou forte pressão popular para o fechamento do aterro, que ocorreu em setembro de 1992 (PMC, 1996).

Com o encerramento aterro Santa Barbara, foi implantado em caráter emergencial o aterro sanitário Delta A em setembro de 1992.

5.1.2 Aterro Delta

O Aterro Sanitário Delta pertence à prefeitura municipal de Campinas e está localizado na Região Centro-Oeste do Município de Campinas, cujas coordenadas geográficas são 22°54'57"S, 47°8'50"W, próximo à Rodovia dos Bandeirantes, em uma área entre a faixa de domínio da estrada de ferro da FERROBAN (ex-FEPASA) e o Córrego Piçarrão.

Possui uma área de 52 hectares, sendo 26 destinados à disposição de resíduos. Praticamente todo o resíduo sólido urbano depositado no aterro Delta é proveniente de Campinas. O município possui 100% de coleta dos resíduos e atualmente cerca de 27.000 toneladas de resíduos são depositadas por mês no aterro sanitário.



Figura 5.2 - Vista aérea do Aterro Delta A.

A bacia do rio Capivari, na qual se localiza o aterro, apresenta degradação ambiental, principalmente pelo grande volume de esgotos que recebe, além de atividades predatórias de retirada de argila e de areia, em áreas de mata ciliar (PMC, 1996).

5.1.2.1 Caracterização do entorno

A micro-região onde está situada a gleba utilizada para operação do Aterro Sanitário DELTA pertence a uma pequena porcentagem de área predominantemente rural do município. Seu entorno imediato é marcado pela presença de áreas destinadas a pastagens, agricultura, chácaras de recreio, pequenos sítios com atividades agrícolas de subsistência, áreas de reflorestamento de eucaliptos, alguns fragmentos de vegetação esparsos e algumas aglomerações urbanas.

A Figura 5.3 apresenta uma vista aérea do Aterro e da ocupação de seu entorno.



Figura 5.3 - Vista geral da região do Complexo DELTA.

As pastagens, predominantes na paisagem da área do Complexo Delta, estão presentes na região em porções de terreno que possuem propriedades rurais (sítios e fazendas). Em áreas fora de atividade, o pasto é relativamente mais alto. Este padrão de pastagens predominantes é interrompido por campos antrópicos, diminutas vegetações de várzea, plantio de eucaliptos e algumas edificações caracterizadas como sedes de propriedades.

Os aglomerados urbanos mais próximos são definidos pelos bairros Santa Bárbara e Fazendinha, situados a cerca de 2000 metros do Aterro Sanitário DELTA na direção Norte. Os bairros Santa Bárbara e Fazendinha caracterizam-se como áreas residenciais de ocupação horizontal, de média-baixa densidade e médio padrão, não apresentando características de favela ou subhabitação.

5.1.2.2 Operação do aterro

O aterro Delta é gerenciado pelo município de Campinas, por meio do Departamento de Limpeza Urbana. O aterro é operado pelo consórcio de empresas privadas, denominado “TECAM”.

A coleta é realizada com caminhões com caçamba compactadora. Em certas regiões a coleta é diária, em outras, é alternada no período diurno e noturno. A TECAM realiza coleta seletiva no município de porta em porta e por meio de pontos de entrega voluntária. A coleta é realizada de 1 a 2 vezes por semana e são utilizados 5 caminhões compactadores, com capacidade de transportar 2 toneladas cada um por viagem, e 2 caminhões do tipo gaiola.

Existem centrais de triagem instaladas no município, operadas por cooperativas e incubadoras. A operação de triagem é realizada de acordo com as seguintes etapas: coleta - pesagem - descarga nas cooperativas – triagem primária - mesas de separação (triagem secundária) - prensagem - estocagem - comercialização.

O município de Campinas realiza no próprio local do aterro a compostagem dos seguintes tipos de resíduos: (1) restos de podas e jardinagem, que são coletados nas ruas do município; (2) resíduos provenientes do CEASA (Centrais de Abastecimento) de Campinas, que são removidos por um caminhão compactador e; (3) lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) – Piçarrão SANASA – Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S.A., empresa municipal de saneamento básico da Prefeitura de Campinas.

Esses resíduos são homogeneizados antes de serem espalhados nas pilhas de compostagem, que são constantemente revolvidas para manter a temperatura e umidade adequadas ao processo. Como resultado, obtém-se um composto orgânico (condicionador de solo) que é destinado aos canteiros, praças e munícipes da cidade.

Os resíduos de serviços de saúde (RSS) são tratados em sistema de microondas instalado no próprio aterro e o resíduo final resultante deste processo é disposto no aterro.

5.1.2.3 Aspectos geomorfológicos

O local utilizado pelo Aterro Sanitário Delta, do Complexo Delta, situa-se nos domínios das rochas pertencentes ao Subgrupo Itararé, integrantes da seqüência estratigráfica da Bacia Sedimentar do Paraná.

A área do Complexo DELTA está situada na bacia do Córrego Piçarrão (ou do Castelo), em relevo de Colinas Médias, segundo subdivisão proposta pelo IPT (1981). O sistema de Colinas Médias apresenta topos aplainados e vertentes com perfis convexos a retilíneos. O padrão de drenagem é sub-retangular, vales abertos a fechados com planícies aluviais interiores restritas.

As maiores altitudes encontradas neste relevo são da ordem de 670 m, com amplitudes de 80 m. As declividades dos terrenos variam entre 4 e 10% nos setores próximos à cumeeira da encosta existente na área hoje ocupada pelo aterro e entre 15 e 25% em suas vertentes. A drenagem é considerada como de alta a média densidade com padrão dendrítico e vales fechados.

Os rios Capivari, Jundiaí e Atibaia constituem os principais elementos da hidrografia que drenam a região no sentido Sudeste a Noroeste. A área é drenada no sentido Sudoeste pelo Córrego Piçarrão.

5.1.2.4 Aspectos geológicos e geotécnicos

A região de implantação do Complexo DELTA encontra-se nos domínios das rochas pertencentes ao Subgrupo Itararé, constituído basicamente por sedimentos permocarboníferos, de ambiente deposicional glacial, natureza clástica, representados por arenitos finos silto-argilosos e siltitos argilo-arenosos, que se apresentam capeados por uma camada pouco espessa de solos coluvionares e/ou aluvionares junto aos vales.

A principal litologia aflorante na área do Aterro Sanitário DELTA A consiste de siltitos e argilitos subordinados a arenitos finos que se intercalam em camadas de espessuras milimétricas a centimétricas, com coloração creme, amarelo, marrom esbranquiçados, exibindo estratificação plano paralela.

O topo rochoso, constituído por siltitos argilo-arenosos, foi definido a profundidades que variam de 8 a 10 metros pelas investigações geológico-geotécnicas realizadas por ocasião da implantação do empreendimento.

Os materiais inconsolidados de cobertura apresentam-se pouco evoluídos, com espessuras máximas que variam entre 3 e 4 m. O perfil de intemperismo, a partir da

superfície, apresenta solos coluvionares de natureza argilo-arenosa (1 m de espessura), solos residuais maduros de natureza argilo-siltosa (2-3 m de espessura) e solos de alteração de rocha ou saprolitos, de textura argilosa a argilo-siltosa, e com espessura bastante variada.

Os solos de alteração de rocha ou saprolitos guardam as estruturas originais da rocha mãe. São identificadas pelo menos duas famílias de fraturas verticais que se apresentam abertas e revestidas por hidróxidos de ferro e óxidos de manganês, sugerindo constituírem-se em caminhos de percolação de água.

5.1.2.5 Aspectos hidrográficos e hidrogeológicos

A região do Complexo DELTA está situada na bacia do Córrego Piçarrão (ou do Castelo) e é drenada no sentido Oeste pelo Rio das Cobras, afluente de margem direita do Córrego Piçarrão.

Os terrenos onde se encontram o Aterro Sanitário DELTA correspondem às vertentes da margem esquerda do Rio das Cobras. Já as vertentes da margem direita correspondem aos terrenos onde se pretende implantar o Aterro Sanitário DELTA 1B.

A rede de drenagem situada a montante da região do Complexo DELTA, encontra-se organizada em sub-bacias que compõem uma grande bacia de contribuição, que se estende em superfície além dos limites da Ferroban (divisa Leste do Complexo DELTA) e mesmo da faixa de domínio da Rodovia dos Bandeirantes, situada ainda mais à montante.

Os cursos d'água que compõem a bacia de contribuição que alimenta a área do Complexo DELTA convergem para uma região plana, com características de zona de acumulação, com níveis d'água aflorantes ou subaflorantes, e baixos gradientes hidráulicos. A diferença de cotas desta região plana em relação ao Córrego Piçarrão,

situado a uma distância aproximada de 500 metros a jusante da gleba do Complexo DELTA é inferior a 5,0 metros. Este perfil hidrográfico dificulta a drenagem natural e favorece uma condição de saturação constante dos terrenos.

A área da gleba do aterro apresenta um interflúvio constituindo duas sub-bacias que são utilizadas na disposição dos resíduos. Os fluxos subterrâneos se desenvolvem a partir do divisor de águas, situado na elevação topográfica onde se encontra a entrada do aterro, em direção à várzea aluvionar onde hoje se encontra o canal de drenagem no limite norte da área do aterro (rio das Cobras), tendo como direção predominante o sentido do Córrego Piçarrão (Oeste).

Com base nos estudos e nas investigações executadas por ocasião do EIA/RIMA, verificou-se que nas partes altas do terreno, o nível d'água encontrava-se a mais de 55 m de profundidade.

Os ensaios de permeabilidade realizados na área indicaram que a condutividade hidráulica no setor onde predominam as rochas do subgrupo Itararé apresenta uma variação entre $1,5 \times 10^{-4}$ cm/s e $8,7 \times 10^{-5}$ cm/s, com média de $3,1 \times 10^{-4}$ cm/s. Na porção mais baixa do terreno, correspondente ao domínio dos sedimentos aluvionares, as condutividades variaram entre $1,6 \times 10^{-4}$ cm/s e $9,8 \times 10^{-5}$ cm/s, com média de $1,8 \times 10^{-4}$ cm/s.

A exploração de águas subterrâneas na região é feita, em geral, de forma totalmente aleatória e sem respeitar as limitações apresentadas pelo aquífero. Os poços tubulares apresentam profundidades variando de 150 a 450 metros e vazões entre 0,6 a 36 m³/h.

Suas águas são classificadas quimicamente como bicarbonatadas sódicas, secundariamente cálcicas, com pH entre 4,8 e 9, e resíduo seco de 20 a 420 mg.L⁻¹. A água proveniente de zonas profundas do aquífero Itararé, além de 350 metros de profundidade, apresenta um comprometimento da qualidade em algumas localidades,

devido à maior concentração de sais dissolvidos, por consequência do longo período de percolação no aquífero.

5.1.2.6 Sistemas de proteção

A impermeabilização do solo do aterro é realizada por meio de argila compactada de 1 metro de espessura com grau de compactação de 95% e coeficiente de permeabilidade $k=10^{-7}$ cm/s (SÃO PAULO, 1996).

Nas camadas de base mais recentes há manta impermeável de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) de 2 mm de espessura. A cobertura do topo é realizada com uma camada de solo de 40 cm de espessura.

O chorume produzido no aterro é captado por meio de drenos verticais e horizontais no interior do mesmo. Embora existam no aterro instalações para o tratamento de chorume por meio da técnica de lodo ativado (sistema biológico), o mesmo encontra-se desativado, e o chorume vem sendo encaminhado para a ETE Piçarrão da SANASA. A quantidade de chorume produzido e tratado é de aproximadamente 200 m³ por dia, sendo seu transporte realizado por meio de caminhões tipo esgota fossa, como pode ser visto na Figura 5.4.



Figura 5.4 - Remoção e transporte dos líquidos percolados acumulados nas lagoas da Estação de Tratamento de Chorume (desativada).

Existem 110 drenos de captação de biogás distribuídos pelo aterro. Os drenos são instalados desde o fundo do aterro até, aproximadamente, 1 metro acima da superfície. Além desses drenos na vertical, existe ainda tubulação horizontal por toda a extensão do aterro.

A operação do aterro é realizada 7 dias por semana, 24 horas por dia e segue uma seqüência de etapas na deposição do lixo. Primeiramente, após a entrada do caminhão de coleta no aterro, é feita a pesagem do mesmo em uma balança onde é contabilizada a quantidade de carga contida e registrado o tipo de resíduo.

Em seguida, o caminhão destina-se à área denominada frente de descarga, onde despeja o lixo, que é posteriormente compactado por tratores com esteiras que se deslocam sobre o lixo. Quando a célula atinge o tamanho desejado é, então, aplicado o material de cobertura.

O Aterro conta com os seguintes sistemas de controle ambiental:

- sistema de drenagem superficial;
- sistema de drenagem e remoção de percolados;
- sistema de drenagem de gases;
- sistema de impermeabilização inferior;

O monitoramento ambiental do Aterro Sanitário Delta, verificado por meio da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, é baseado na interpretação dos resultados das análises físico-químicas e microbiológicas de amostras de águas coletadas nos poços de monitoramento localizados em diversos pontos do aterro.

5.1.3 Lixão Pirelli

A área do antigo local de disposição de resíduos da PIRELLI (Figura 5.5), localizada à Avenida John Boyd Dunlop s/no, Satélite Íris, (Coordenadas: 22°56'37"S 47°8'26"W) no município de Campinas, SP, foi utilizada no período de 1974 a 1984 como depósito de resíduos diversos (industriais, domésticos e hospitalares), sem controle ou técnicas de aterramento. Uma parte desta área foi utilizada também para infiltração de resíduos líquidos por meio de valas (*"lagos de infiltração"*) (CONTROLE TÉCNICO, OPERACIONAL E AMBIENTAL ANTIGO ATERRO PIRELLI, 2009).

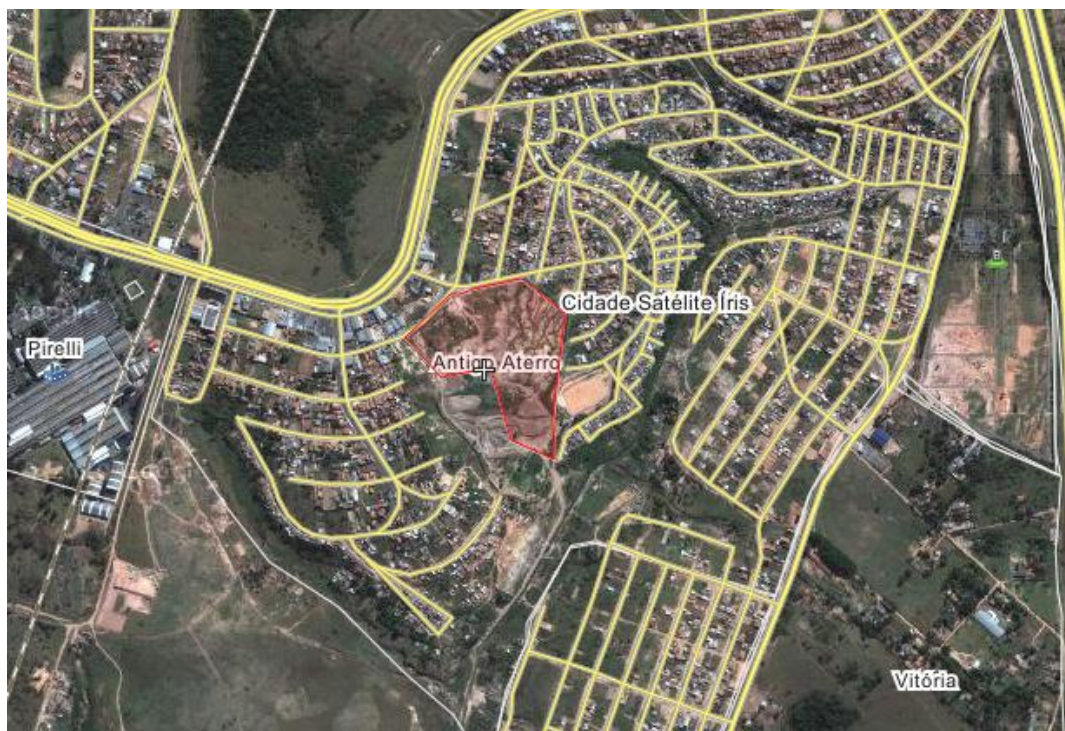


Figura 5.5 - Lixão da Pirelli.

A Tabela 5.2 apresenta um resumo geral dos resíduos encontrados no Aterro (CONTROLE TÉCNICO, OPERACIONAL E AMBIENTAL ANTIGO ATERRO PIRELLI, 2009).

O local do antigo Lixão da PIRELLI localiza-se em área de relevo suave onde afloram arenitos do Sub-Grupo Itararé e constitui uma área de recarga do sistema Aquífero Tubarão. Este sistema aquífero tem uma espessura total estimada em 100 a 120 m, assentando-se diretamente sobre o Embasamento Cristalino pré-Cambriano.

A profundidade do lençol freático no local, segundo os estudos realizados em 1994 pela empresa CSD/GEOKLOCK – Geologia e Engenharia Ambiental Ltda. (CSD/GEO), variava entre 2,00 e 18,00 m, chegando a atingir a base do antigo aterro.

A principal drenagem, representada por um córrego que corta a área, tem sua nascente a montante do aterro, recebendo águas e esgotos provenientes das residências existentes.

Tabela 5.2 - Resíduos encontrados no Lixão da Pirelli.

TIPOS DE RESÍDUOS	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	PRINCIPAIS CONTAMINANTES
Resíduos Industriais	Odores de natureza orgânica e inorgânica; plásticos de uso industrial; borracha; pano com óleo; resinas; papel; papelão; sacos plásticos; ferro; corantes; madeira; produtos químicos; líquidos; areia de fundição; couro; metais	Cádmio; cianeto; ferro; fenóis; manganês; óleos; corantes; tintas; sabões; enxofre; etc.
Resíduos domésticos	Sacos plásticos; panos; madeira; vidros; frascos; plásticos; metais.	Matéria orgânica; resíduos sólidos.
Resíduos Hospitalares	Seringas; agulhas descartáveis; radiografias; embalagem de medicamentos; frascos de soro.	Restos de remédios; frascos contaminados; materiais sólidos

Na porção mais baixa do aterro foi identificada uma saída de percolado, vindo a escoar para uma pequena drenagem até unir-se com o córrego. Estas águas seguem até desaguar no Rio Capivari, num percurso aproximado de 1.600 metros.

Estudos de caracterização de risco ambiental realizados em outubro e novembro de 1994 pela empresa CSD/GEOKLOCK e que abordaram de forma abrangente as consequências ambientais da utilização da área designada como Aterro PIRELLI, durante o período de 1974 a 1984, constataram contaminação das águas subterrâneas devido à infiltração de percolados provenientes do aterro, e das águas superficiais do córrego a jusante do aterro, que também recebia despejos de esgotos domésticos de residências próximas.

A infiltração de líquidos percolados contaminados ocasionou a contaminação das águas subterrâneas, principalmente por sais e nutrientes (cloreto, compostos nitrogenados) e matéria orgânica proveniente da decomposição dos resíduos domésticos, além de compostos orgânicos sintéticos de origem industrial, incluindo cloreto de metileno, clorofórmio e hidrocarbonetos de petróleo. Dentre os compostos orgânicos, os fenóis, cloreto de metileno, clorofórmio e tricloroetileno apresentavam concentrações acima dos padrões de referências empregados.

A contaminação identificada encontrava-se concentrada em pontos definidos e de distribuição espacial variada, porém limitada à área do antigo Aterro PIRELLI.

5.1.4 Aterro Santa Bárbara

O Aterro Sanitário Santa Bárbara, que pode ser visto na Figura 5.6, situa-se em área urbanizada, no local denominado bairro Santa Bárbara, no município de Campinas. A área utilizada pelo aterro estende-se entre a calha do Córrego Piçarrão e a rodovia SP-340, que liga Campinas à Monte-Mor.



Figura 5.6 - Aterro Sanitário Santa Bárbara, em Campinas, SP.

Atualmente o aterro produz cerca de 200 mil litros de chorume por mês (5 litros por minuto) que são recolhidos por um sistema de drenagem e encaminhados a ETE SANASA.

5.1.4.1 Hidrogeologia

A Formação Itararé integra o Sistema Aqüífero Tubarão, que é caracterizado pela intensa intercalação de lentes e camadas de materiais de granulometria variada, o que lhe atribui uma condição extremamente heterogênea. A produtividade deste Sistema Aqüífero é de moderada a baixa, refletindo-se nas vazões médias predominantes, entre 3 a 30 m³/h. Suas águas classificam-se quimicamente como bicarbonatadas sódicas, secundariamente cálcicas, com pH entre 4,8 e 9.

O nível freático regional é determinado pelo nível de base dos cursos d'água presentes, sendo que os fluxos subterrâneos se desenvolvem em direção ao sistema de drenagem local, que se caracterizam como os coletores secundários da descarga subterrânea. O exutório principal do aquífero livre na região do aterro é o Córrego Piçarrão.

5.2 Escolha dos Pontos de Amostragem

Neste trabalho, foram estudados os três locais utilizados como áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos de Campinas: o Lixão da Pirelli, Aterro Santa Bárbara e Aterro Delta.

O presente estudo visa identificar a presença de metais pesados com valores de concentração acima dos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais nas águas superficiais, subterrâneas e chorume decorrente da presença do aterro.

As amostras foram coletadas em poços de monitoramento e água superficial em pontos a montante e a jusante da localização do aterro. Tal coleta foi feita em parceria com a empresa contratada pelo Consórcio TECAM para execução dos serviços de “Controle Técnico Operacional e Ambiental” nos locais de disposição em questão. Houve também a coleta de amostras de chorume dos aterros com o intuito de caracterizar tal líquido e verificar uma possível contaminação das águas por este.

5.2.1 Aterro Delta

Águas Subterrâneas - Poços de Monitoramento: para o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas foram analisados poços de monitoramento nas áreas

adjacentes ao aterro, sendo 2 (dois) poços a montante e o restante a jusante no sentido da água subterrânea do aterro Delta.

Águas Superficiais - Pontos de Amostragem: foram definidos 2 (dois) pontos de amostragem das águas superficiais da bacia hidrográfica que contém o aterro, um à montante do aterro, no sentido do escoamento superficial, e um ponto a jusante.

A localização dos poços de monitoramento e pontos de coleta de amostras de águas superficiais encontra-se indicada no **ANEXO 1**.

Tabela 5.3 - Dados construtivos dos poços de monitoramento do Aterro Delta.

POÇO	PROFUNDIDADE (m)	POSIÇÃO RELATIVA AOS FLUXOS SUBTERRANEOS
PM01B (*)	22,42	Montante
PM101 (*)	12,05	Montante
PM102	7,57	Jusante
PM103	10,85	Jusante
PM105B	14,25	Jusante
PM106B	5,9	Jusante
PM107	6,08	Jusante
PM108	8,04	Jusante
PM112	3,64	Jusante
PM113	3,74	Jusante
PM114	4,82	Jusante
PM115	5,64	Jusante

(*) Poço de monitoramento – Montante

5.2.2 Aterro Santa Bárbara

A localização dos poços de monitoramento e dos pontos de amostragem de águas superficiais que compõem a rede básica de monitoramento baseou-se na análise e interpretação das investigações geológicas para caracterização do meio físico e da direção dos fluxos subterrâneos preferenciais e nos dados e resultados existentes e disponíveis dos estudos hidrogeológicos e campanhas de amostragem e monitoramento anteriormente realizados.

Foram utilizados os resultados do levantamento geofísico realizado em Junho de 2002 na área do Aterro, que utilizou o método eletromagnético indutivo (EM) para se determinar a distribuição de condutividades elétricas no terreno e identificar zonas de anomalia, possivelmente correlacionáveis à presença de contaminantes em subsuperfície. Os mapas de isovalores de condutividade elétrica aparente para profundidades até 15m e até 30m são apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

Pode-se identificar nas figuras a presença de duas zonas de anomalias de alta condutividade elétrica, que apresentam redução global em profundidade, coincidindo com a posição dos taludes do Aterro e estendendo-se em direção ao Córrego Piçarrão (porção S da área) e para W, em direção à Rua Álvaro Fonseca da Costa.

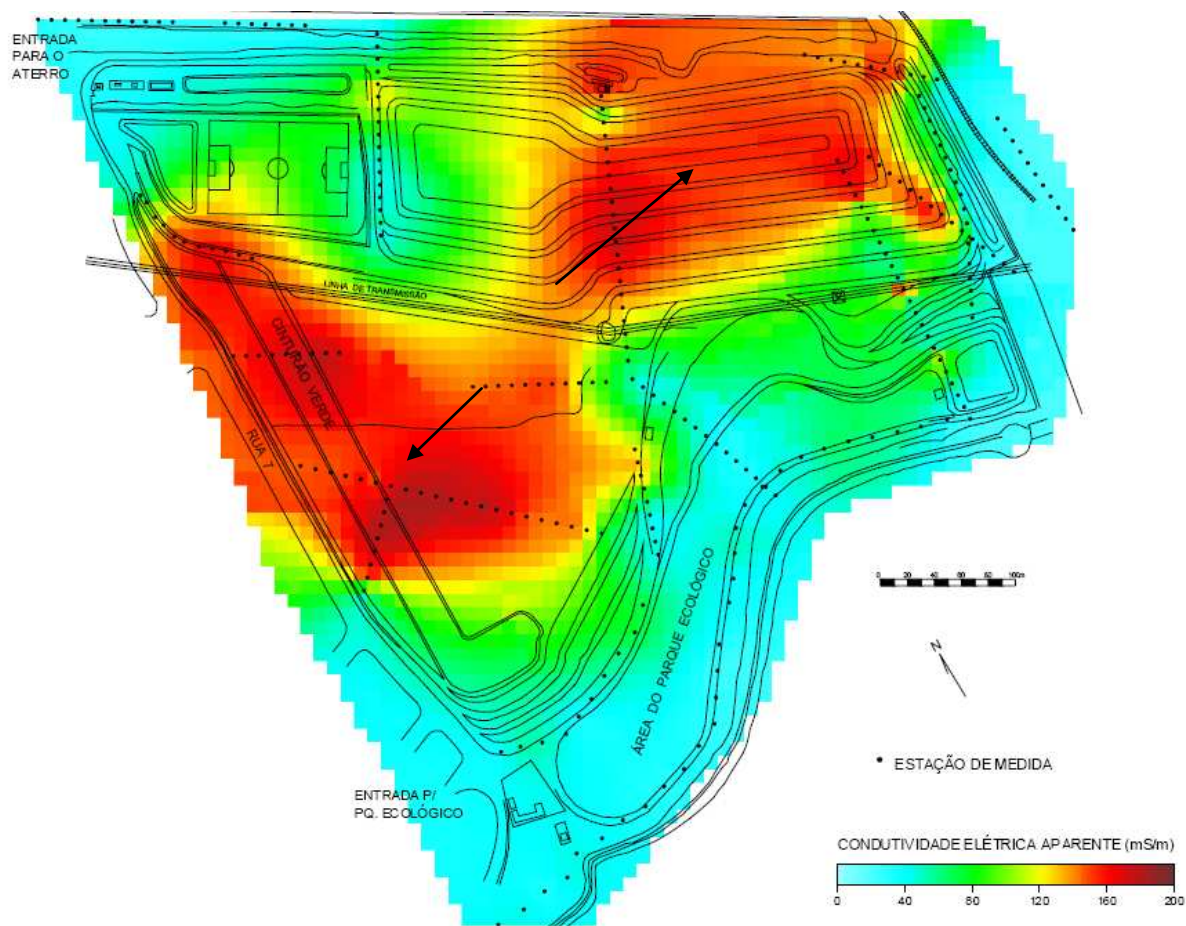


Figura 5.7 - Aterro Sanitário Santa Bárbara: Mapa de Iso-condutividade elétrica do terreno (profundidade de investigação: até 15m)¹.

¹ Levantamento geofísico utilizando o método Eletromagnético Indutivo (EM) no Aterro Sanitário de Santa Bárbara - Município de Campinas, SP. GEO-RADAR Levantamentos Geofísicos, Junho de 2002.

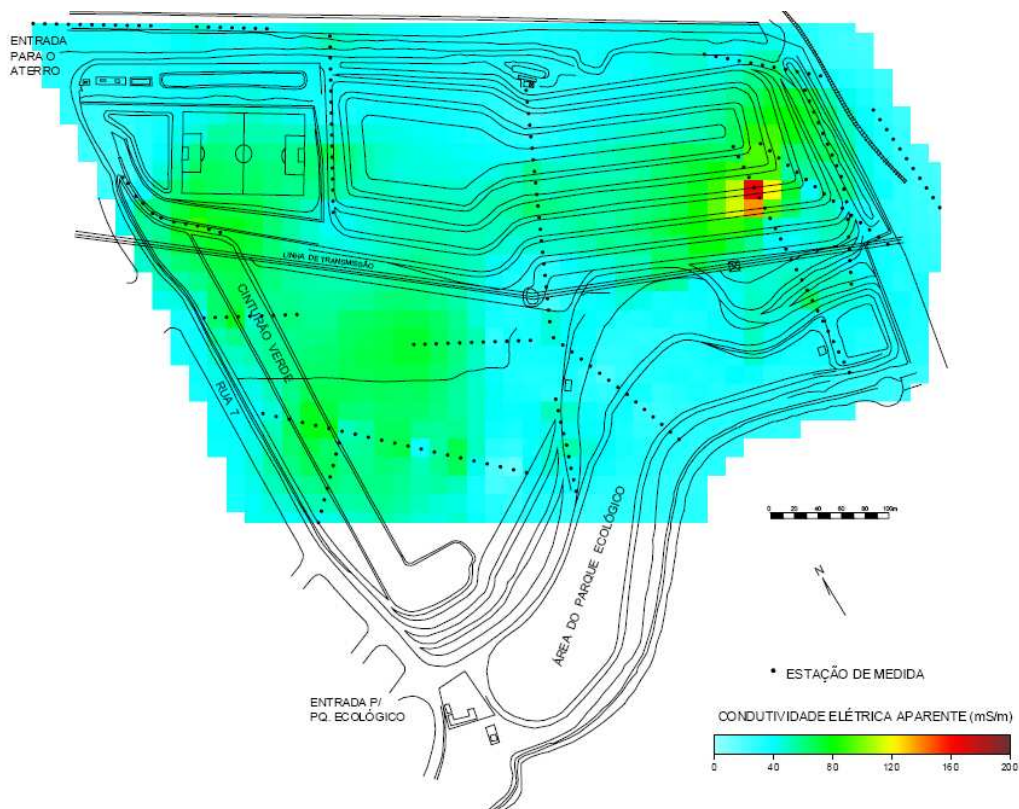


Figura 5.8 - Aterro Sanitário Santa Bárbara: Mapa de Iso-condutividade elétrica do terreno (profundidade de investigação: até 30m)².

Montante: Os poços de monitoramento PM 11(Montante-Oeste) e PM31 correspondem aos poços de monitoramento de montante (“branco”), em relação ao fluxo das águas subterrâneas e constitui o ponto que representa a qualidade das águas subterrâneas sem a influência do aterro.

Jusante: Os poços PM 24, PM17, PM33, PM35, PM36 e PM37 correspondem aos poços localizados à jusante do empreendimento, em relação ao fluxo das águas subterrâneas, e permitem identificar eventuais alterações na qualidade ambiental das águas subterrâneas decorrentes da existência do aterro.

²Levantamento geofísico utilizando o método Eletromagnético Indutivo (EM) no Aterro Sanitário de Santa Bárbara - Município de Campinas, SP. GEO-RADAR Levantamentos Geofísicos, Junho de 2002.

Os poços de jusante estão posicionados transversalmente ao fluxo das águas subterrâneas, distribuídos ao longo da largura de deslocamento de uma eventual pluma de contaminação proveniente do aterro.

Tabela 5.4 - Posição dos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara.

POÇO	PROFUNDIDADE (m)	POSIÇÃO RELATIVA AOS FLUXOS SUBTERRANEOS
PM11(*)	22,0	Montante
PM16	18,0	Jusante
PM17	18,0	Jusante
PM24	22,2	Jusante
PM31(*)	8,0	Montante
PM33	5,0	Jusante
PM35	5,0	Jusante
PM36	5,0	Jusante
PM37	10,0	Jusante

(*) Poços de montante

Águas Superficiais - Pontos de Amostragem: foram definidos 2 (dois) pontos de amostragem das águas superficiais, estes foram distribuídos espacialmente com base no sentido do fluxo do Córrego Piçarrão, que faz limite com a área de jusante do aterro.

- O ponto de amostragem de montante, denominado AS-01, corresponde às águas do Córrego Piçarrão coletadas a montante do aterro.
- E o ponto de amostragem de jusante denominado AS-02, corresponde também às águas do Córrego Piçarrão, coletadas cerca de 300 metros a jusante do aterro.

A localização dos pontos de amostragem de água superficial e dos poços de monitoramento encontra-se indicados no ANEXO 02.

5.2.3 Lixão Pirelli

Águas Subterrâneas – Poços de Monitoramento

A distribuição espacial dos poços de monitoramento que compõem a rede básica de monitoramento do lixão foi definida com base nos resultados das investigações geológicas, geofísicas e hidrogeológicas da região onde se encontra o aterro e no comportamento da superfície piezométrica, que condiciona a orientação dos fluxos de escoamento das águas subterrâneas.

Investigações geofísicas realizadas em Outubro de 2002 constataram valores mais elevados de condutividade na porção centro-oeste do Aterro, com ampla distribuição espacial, conforme observado na Figura 5.9, correspondente ao mapa de isovalores de condutividade elétrica para a profundidade de investigação até 7,5 m (GEO-RADAR, 2002). Estas anomalias (em vermelho) estão relacionadas ao resíduo disposto em subsuperfície à pequena profundidade.

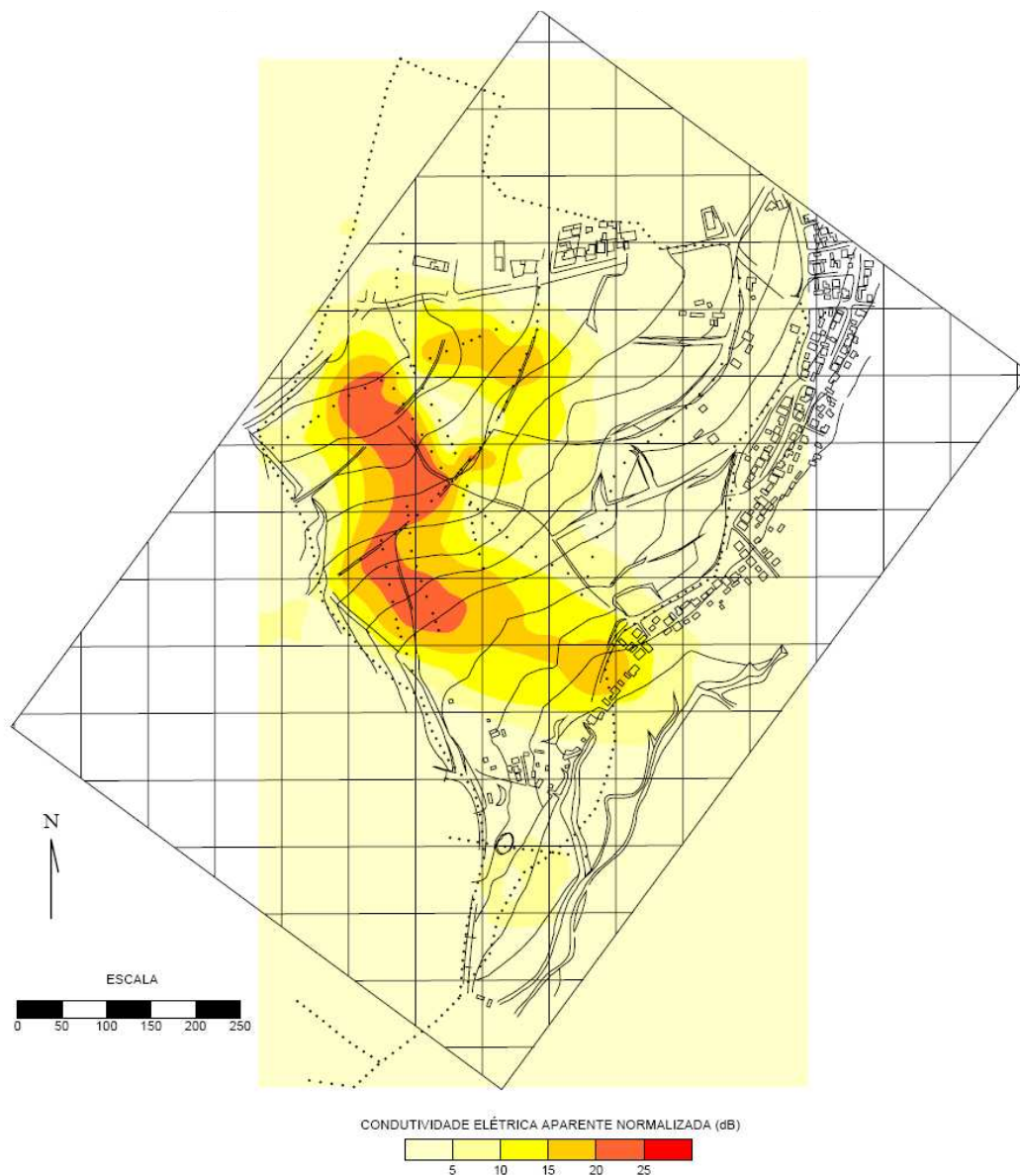


Figura 5.9 - Antigo Lixão da Pirelli. Mapa de isovalores de condutividade elétrica aparente normalizada (profundidade de investigação até 7,5m)³

³ Levantamento geofísico utilizando o método Eletromagnético Indutivo (EM) no Aterro Sanitário de Santa Bárbara - Município de Campinas, SP. GEO-RADAR Levantamentos Geofísicos, Outubro de 2002

Tabela 5.5 - Informações dos poços de monitoramento do Lixão Pirelli.

POÇO	PROFUNDIDADE (m)	POSIÇÃO RELATIVA AOS FLUXOS SUBTERRANEOS
PM50	40,0	Montante
PM57	20,2	Jusante
PM58	17,72	Jusante
PM04	22,75	Jusante

O poço de monitoramento PM-50 corresponde ao poço de monitoramento situado na área a montante do antigo Aterro PIRELLI em relação à direção predominante dos fluxos subterrâneos.

Os poços PM-57 e PM-58 correspondem aos poços localizados na área de jusante do Aterro, em relação à direção predominante dos fluxos subterrâneos. Estes poços permitem identificar as eventuais alterações na qualidade das águas subterrâneas decorrentes da presença dos resíduos dispostos na área do antigo Aterro.

5.3 Águas Superficiais – Pontos de Amostragem

A distribuição espacial dos pontos de amostragem das águas superficiais foi definida com base na localização da área do antigo Aterro PIRELLI em relação à orientação dos fluxos de escoamento das coleções hídricas existentes.

Foram utilizados dois pontos de amostragem das águas do Córrego situado nas proximidades da área do antigo Aterro (mesma bacia hidrográfica): um a montante da área do antigo Aterro (AS-01 - amostra de montante); e o outro a aproximadamente 100 m a jusante (AS-02 - amostra de jusante).

As localizações dos pontos de amostragem de água superficial e dos poços de monitoramento do Lixão da Pirelli estão indicadas no ANEXO 03.

5.4 Coleta de Amostras – Procedimentos e Periodicidade

As amostragens se iniciaram em 2009 e se encerram em 2011, tendo sido realizadas coletas nos meses de agosto de 2009, março, junho e setembro de 2010 e janeiro de 2011.

As amostragens obedeceram à metodologia e aos procedimentos para a coleta de amostras de águas para análise estabelecidos no "*Guia Técnico de Coleta e Preservação de Amostras de Água*", editado pela CETESB.

Para coleta de água subterrânea foi utilizado o método de "*Baixa Vazão*" ou "*Low Flow*". Trata-se de uma metodologia desenvolvida pela *USEPA*, realizada de forma bastante suave e lenta, garantindo máxima representatividade da amostra, qualidade, baixa turbidez e o mínimo de rebaixamento do nível d'água.

Esse método consiste em extrair água de um poço de monitoramento através de bombas específicas, onde sua vazão é controlada (de acordo com a produção do poço) a fim de minimizar a perturbação no lençol freático durante a amostragem. Durante a extração da água, diversos parâmetros são monitorados (pH, temperatura, oxigênio dissolvido, potencial redox e condutividade). Quando os mesmos são estabilizados, significa que a água que está sendo retirada é representativa do aquífero, indicando então que a água pode ser coletada.

As Figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13 mostram os equipamentos utilizados para amostragem pelo método de baixa vazão.

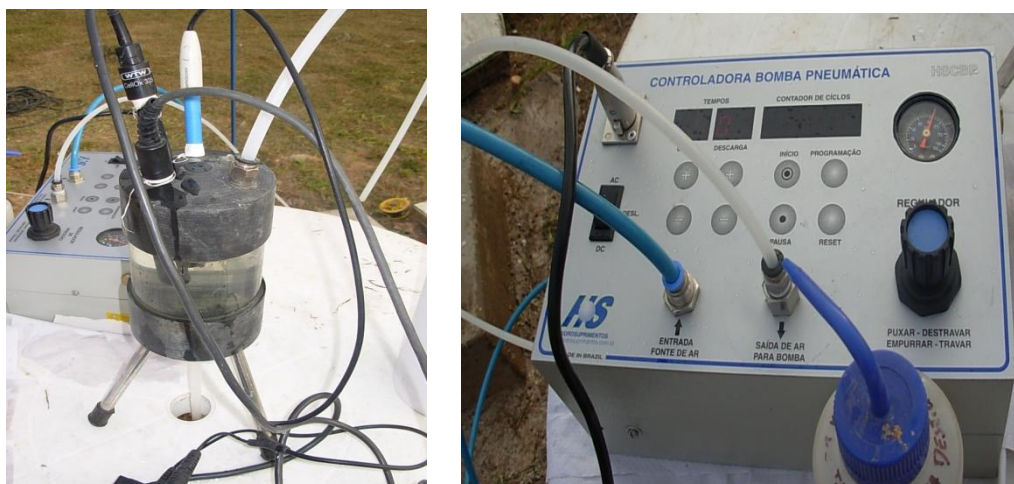


Figura 5.10 - Equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.



Figura 5.11 - Vista Geral dos equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.



Figura 5.12 - Poço de Monitoramento.



Figura 5.13 - Controle das variáveis físico-químicas para amostragem.

Todas as amostras coletadas foram acidificadas com ácido nítrico (HNO_3) até atingir $\text{pH} = 2$ e posteriormente mantidas sob refrigeração a $4\text{ }^\circ\text{C}$ até o momento da análise (APHA, 2005).

5.5 Preparo das amostras

O preparo das amostras foi realizado no Laboratório de Saneamento (Labsan) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas.

5.5.1 Águas superficiais e subterrâneas

Para se determinar a concentração de metais que se apresentam dissolvidas, as amostras de água subterrânea e de água superficial foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo, em filtro de membrana de éster de celulose de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ de porosidade e 47 mm de diâmetro, fabricado pela Millipore®, visando assim a eliminação da matéria em suspensão.

Com o intuito de se determinar o teor dissolvido de metais, após filtragem da amostra, adicionou-se $100\text{ }\mu\text{L}$ do elemento Ga, e procedeu-se as metodologias descritos no item 5.7.

Também foi analisada a concentração de metais totais. Para isso a metodologia de digestão escolhida foi o Método USEPA 200.8 (USEPA, 1994), desenvolvido pela *Environment Protection Agency* (EPA).

Neste procedimento adiciona-se $2,0\text{ mL}$ de ácido nítrico ($\text{HNO}_3 - 1:1$) e $1,0\text{ mL}$ de ácido clorídrico ($\text{HCL} - 1:1$) a um Erlenmeyer contendo 50 mL de amostra

previamente acidificada e refrigerada. Em seguida leva-se o Erlenmeyer à chapa de aquecimento antecipadamente ajustada a uma temperatura de, aproximadamente, mas não superior a 85 °C, tomando sempre o cuidado de não deixá-lo ferver. É necessário que esta chapa aquecedora esteja localizada em uma capela de exaustão.

Aguarda-se, aproximadamente, 2 horas para se reduzir o volume de 50 mL a cerca de 20 mL. Como referência, utiliza-se aí, um Erlenmeyer contendo 20 mL de água, servindo como guia para verificar o volume alcançado.

Em seguida, a solução é esfriada a temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, ajustando-se então seu volume final.

5.5.2 Chorume

Com o intuito de analisar a concentração dos metais ambientalmente disponíveis para a fase líquida, as digestões das amostras de chorume foram feitas de acordo com o método USEPA 3050 B (USEPA, 1996).

O método consiste em adicionar 10 mL de HNO₃ 1:1 (volume) a 25 mL de amostra. Em seguida, deve-se aquecer até 95 °C, mantendo o refluxo por 15 minutos e retirar a amostra do aquecimento. Após a amostra atingir temperatura ambiente adiciona-se 5 mL de HNO₃ concentrado. Aquece-se novamente a 95 °C mantendo o refluxo por 30 minutos e retirar a amostra do aquecimento.

Após a amostra atingir temperatura ambiente, adicionar 2 mL de água deionizada e desmineralizada, 10 mL de H₂O₂ (30% em volume) e aquecer a 95 °C mantendo o refluxo por 2 horas.

Finalmente o material resultante deve ser completado para o volume final de 100 mL.

5.6 Determinações por SR- TXRF das Amostras Líquidas

Para a análise por SRTXRF das amostras líquidas o procedimento foi o seguinte: retira-se a alíquota de 1000 μL de cada amostra e transfere-se para tubos Eppendorf®, em seguida adiciona-se 100 μL de uma solução de Ga com concentração igual a 102,5 mg.L^{-1} usando-o como padrão interno. Após esta etapa, é necessário que se agite os tubos para assegurar a homogeneização. Em seguida, pipeta-se 5 μL desta amostra já digerida e acrescida do padrão interno sobre um suporte de Lucite (Perspex) deixando-o secar sob lâmpada infravermelha de 250 watts.

Para cada amostra foram feitas triplicatas, e estas armazenadas em placas de Petri.

As amostras preparadas foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP, na linha experimental de XRF, em condições de reflexão total.

5.7 Águas Subterrâneas e Superficiais - Padrões de Referência

Os resultados da análise da concentração de metais das amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento foram comparados aos valores orientadores de intervenção (VI) estabelecidos pela CETESB em 2001 e revisados e atualizados em 2005, conforme Decisão de Diretoria CETESB No. 195–2005-E, de 23 de novembro de 2005, que dispõe sobre a *“aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005 em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências”*.

Para água subterrânea foram considerados valores de intervenção (VI) as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria nº 518, de 25 de

março de 2004, do Ministério da Saúde, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões.

Para caracterização da qualidade ambiental quanto à concentração de metais pesados presente nos corpos de água superficial foram utilizados os valores de referência estabelecidos na Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, que *“dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”*.

Já para as amostras de chorume foram utilizados os valores estabelecidos na Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

5.8 Análise Quantitativa por SR-TXRF

As análises das amostras foram realizadas na Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP-Brasil.

5.8.1 Linha de luz síncrotron

Luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: raios X, luz ultravioleta e infravermelha, além da luz visível.

Denomina-se Linha de Luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons. Em cada linha de luz chegam os feixes de fótons (luz síncrotron), gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento, e é na linha de luz que são definidas as características da luz que se deseja.



Figura 5.14 – Anel de armazenamento de elétrons (CNPEM, 2012).

5.8.2 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 Ge (corrente em torno de 100 mA);

- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;
- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro;
- Acelerador linear de elétrons: 18 m;
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV;
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;
- Fluxo de fótons, a 8 keV, em uma área de 20 mm² : 4,2x10⁹ fótons/s;
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);
- Alto grau de polarização do feixe;
- Detectores semicondutores, de Si (Li), com resolução de 165 eV a 5,9 keV e de HPGe, com resolução de 150 eV a 5,9 keV;
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ *et al.*, 1999).

O anel de armazenamento de elétrons existente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) tem capacidade para 24 linhas de luz. A linha de XRF – Fluorescência de Raios X destina-se a análise de composição química multielementar ($Z > 14$), em níveis traço e ultra-traços, tendo nas ciências ambientais, dos materiais, biológicas e geológicas sua principal aplicação.

Para o estudo em questão foi utilizada a linha D09B-XRF. Para a detecção dos raios X foi utilizado um detector semicondutor de Si(Li) com resolução de 165 eV à 5,9 keV, com janela de berílio de 8 µm de espessura, uma área ativa de 30 mm², acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador da linha IBM PC. Para a excitação das amostras foi utilizada a geometria na condição de reflexão total e feixe policromático.

5.8.3 Arranjo experimental da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)

O arranjo experimental tem a geometria disposta de modo a propiciar a reflexão total. Neste arranjo, o refletor juntamente com a amostra preparada fica alocada em um porta-amostra onde incide um feixe de luz síncrotron sobre a alíquota depositada na placa.

Neste arranjo, os movimentos de ajuste para obtenção da condição de reflexão total são feitos através de movimentos tridimensionais. A figura 5.15 mostra o lucite alocado no porta-amostra.

Os refletores utilizados como suporte das amostras são fabricados em Lucite (Perspex) e possuem 3,0 cm de comprimento, 2,0 cm de largura e espessura de 3,0 mm.

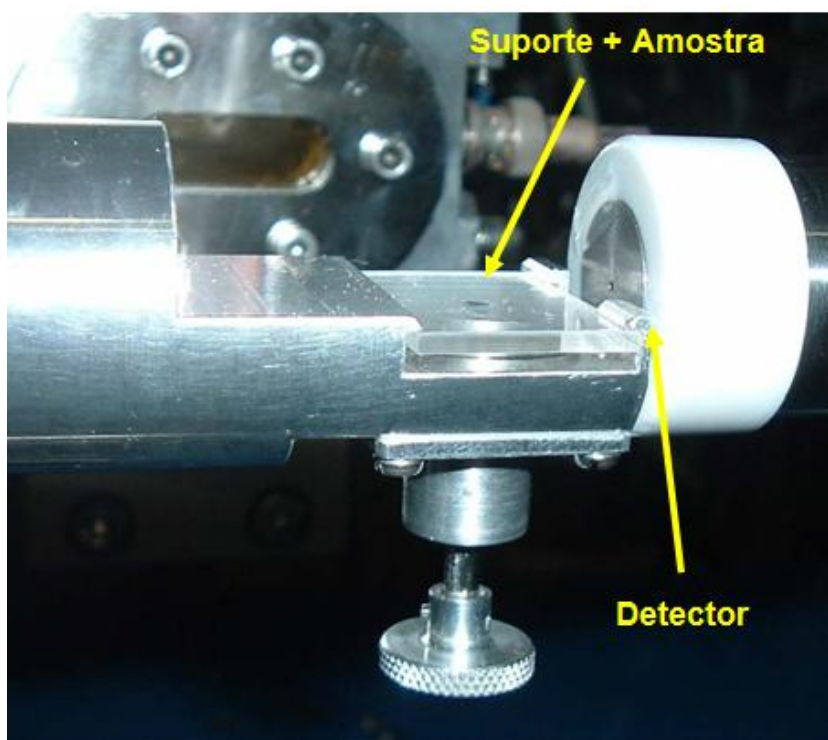


Figura 5.15 - Suporte e amostra alocados para análise por SR-TXRF.

As condições experimentais utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 5.6:

Tabela 5.6 Condições experimentais no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Condições experimentais	
Feixe	Policromático (1-22 KeV)
Geometria	TXRF
Distância amostra/detector	11 mm
Detector	Si(Li) – 165eV
Altura	200 μ m
Largura	5 mm
Ângulo de incidência	1,0 mrad
Tempo de medida	100 s

5.9 Determinação das intensidades fluorescentes

Os ajustes dos espectros para a obtenção das intensidades fluorescentes foram realizados através do programa AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), ou WinQxas (*Quantitative X-ray Analysis System for Windows*), integrante do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), desenvolvido pela Universidade de Antuérpia, Bélgica e fornecido gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency - IAEA*).

Win-QXAS é um sistema de software modular que pode ler espectros de raios X experimentais em formato IAEA (*.spe), o formato em MS-DOS do QXAS, gera arquivos de modelo para análise de fotopicos (*.inp); de resultados das áreas dos fotopicos

(* .asr, para serem utilizados em análises de concentração); (* .out para impressão) e de resultados para gerar gráficos de espectros (* .dmp). (ESTEVAM, 2005).

5.10 Análise quantitativa por SR-TXRF

Com o intuito de se determinar as concentrações dos elementos presentes nas amostras de águas subterrâneas e superficiais e chorume, o primeiro passo foi determinar a sensibilidade relativa do sistema de detecção para cada um dos elementos contidos nas soluções-padrão.

Após a obtenção das intensidades fluorescentes empregando o Win-QXAS, o valor da intensidade de cada elemento presente foi dividido pela intensidade do padrão interno (Ga) e em seguida multiplicado pela concentração conhecida de Ga nas soluções-padrão.

Com isso obtêm-se as razões R_i para cada um dos elementos presentes nas soluções-padrão.

A seguir a razão R_i foi dividida pela concentração C_i de cada elemento presente na solução-padrão, obtendo-se assim, a sensibilidade relativa experimental para cada elemento contido na solução-padrão.

A partir daí, os dados da sensibilidade relativa experimental S_i são representados em função do número atômico Z_i em um plano cartesiano e faz-se um ajuste polinomial, obtendo-se com isso a sensibilidade relativa do sistema experimental para o intervalo de número atômico desejado, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões disponíveis.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Cálculo da sensibilidade relativa

Para calcular a sensibilidade relativa, foram utilizadas soluções padrão, para cada uma das séries, K e L, contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga), utilizado como padrão interno. As soluções padrão foram preparadas em triplicata, assim como o branco, e foram medidas por 100 segundos na linha D09B-XRF do LNLS. No total foram realizadas 15 medidas para cada uma das séries.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os valores das concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão, para determinação das sensibilidades para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.1 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1K	2K	3K	4K	5K
13	Al	106,20	200,61	225,68	277,76	300,91
14	Si	107,49	203,03	228,41	281,12	304,55
19	K	5,39	10,17	15,26	21,13	25,43
20	Ca	5,40	10,20	15,30	21,19	25,51
22	Ti	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
24	Cr	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
26	Fe	5,34	10,08	15,12	20,94	25,20
28	Ni	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
30	Zn	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
34	Se	5,24	9,90	14,85	20,56	24,75
38	Sr	5,37	10,15	15,23	21,08	25,38
42	Mo	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25

Tabela 6.2 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
42	Mo	16,23	32,86	47,02	63,42	75,76
56	Ba	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51
62	Sm	5,41	10,95	15,67	21,14	25,25
71	Lu	5,37	10,87	15,55	20,97	25,05
78	Pt	5,25	10,62	15,20	20,51	24,49
82	Pb	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51

A partir das soluções padrão foram determinadas as sensibilidades para cada elemento e em seguida, feito o ajuste dos valores experimentais com a finalidade de obter uma curva da sensibilidade em função do número atômico para os elementos na

faixa de energia de interesse, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões disponíveis, que são mostradas nas figuras 6.1. e 6.2, para série K e L, respectivamente.

As Tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os valores das sensibilidades experimentais para os elementos das séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.3 - Sensibilidade relativa experimental para série K por SR-TXRF (adimensional).

Número Atômico (Z)	Elemento	Sensibilidade Relativa Experimental
13	Al	0,0002822
16	S	0,0034923
19	K	0,0288966
20	Ca	0,0601814
22	Ti	0,1053559
23	V	0,1808839
24	Cr	0,2528484
25	Mn	0,3673280
26	Fe	0,4670276
28	Ni	0,6332695
29	Cu	0,8659743
30	Zn	1,0188713
31	Ga	1,0001951
34	Se	0,9956033
37	Rb	0,5140165
38	Sr	0,4007534
42	Mo	0,0853588

Tabela 6.4 - Sensibilidade relativa experimental para série L por SR-TXRF (adimensional).

Número Atômico (Z)	Elemento	Sensibilidade Relativa Experimental
42	Mo	0,0009903
56	Ba	0,0501089
62	Sm	0,1332739
71	Lu	0,3287167
78	Pt	0,3308017
82	Pb	0,2200000

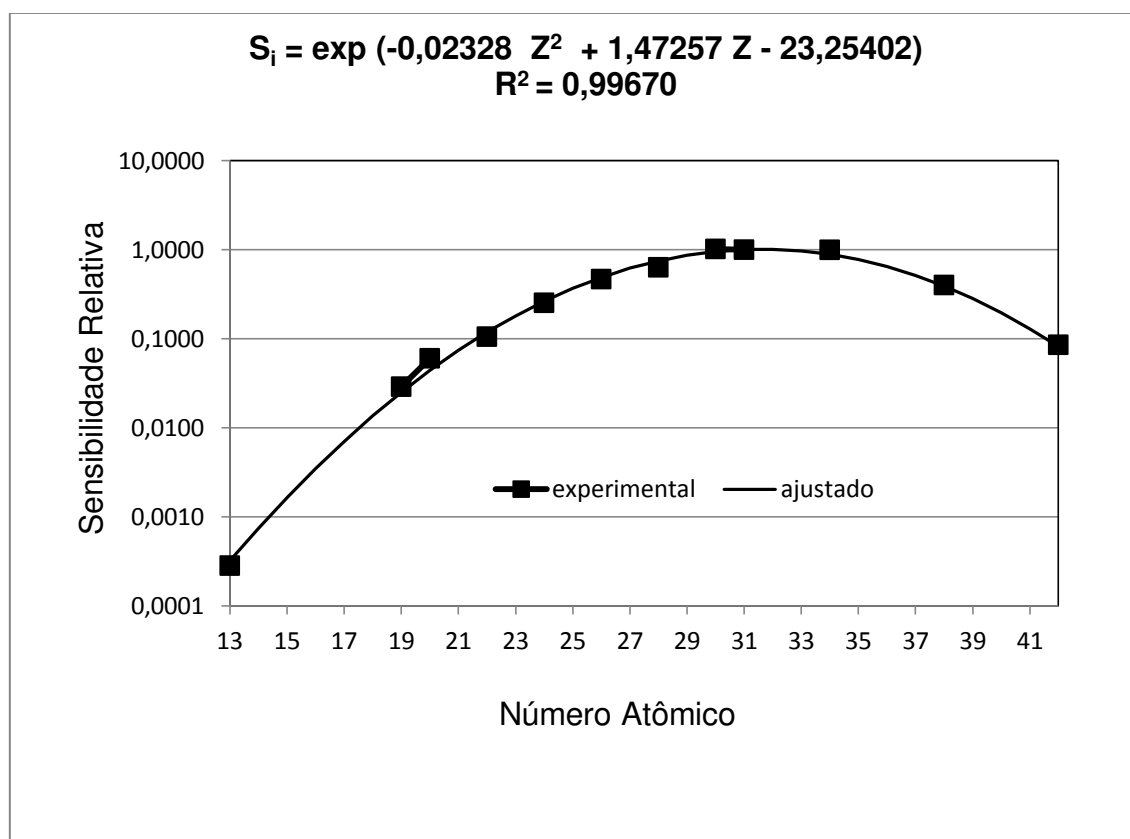


Figura 6.1 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico.

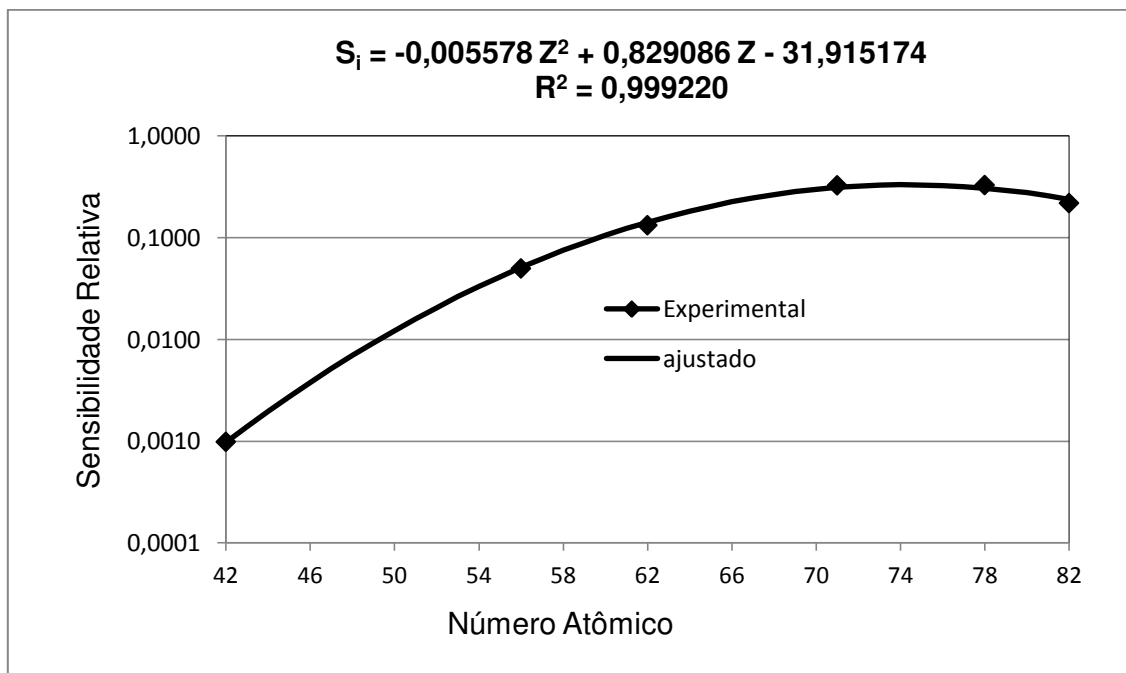


Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico.

6.2 Cálculo do Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) foi obtido com base no espectro da radiação de fundo, área abaixo do pico de cada elemento de interesse. As Figuras 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os limites de detecção para as amostras de água subterrânea, água superficial e chorume, respectivamente.

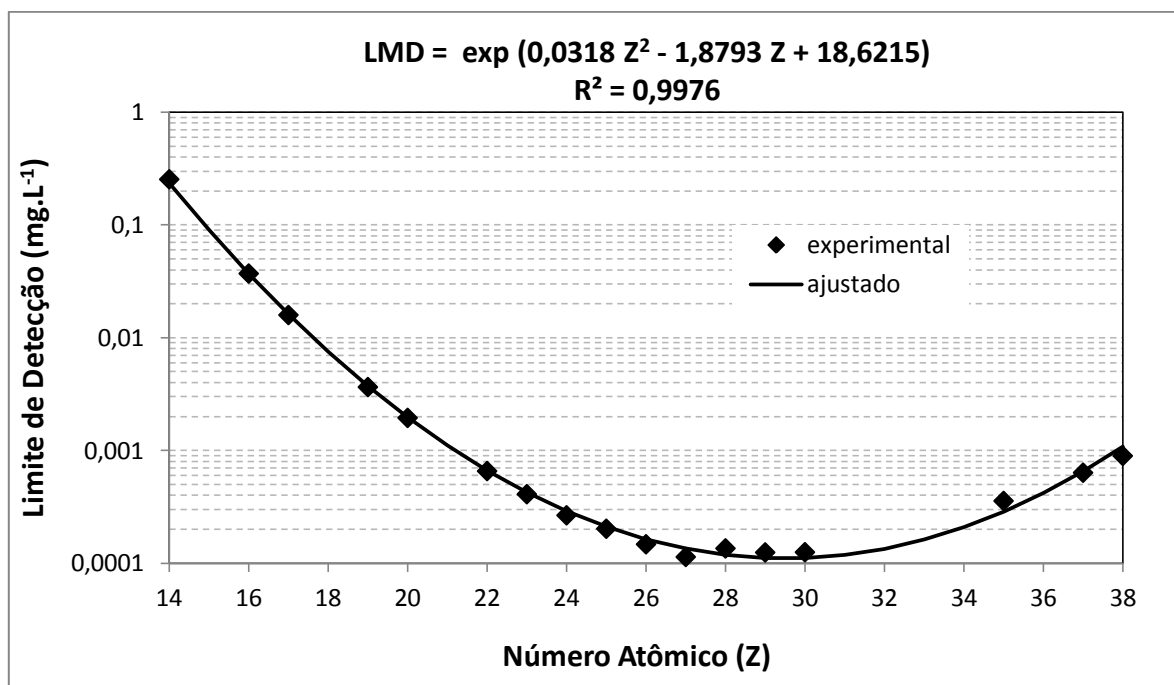


Figura 6.3 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de água subterrânea por SR-TXRF.

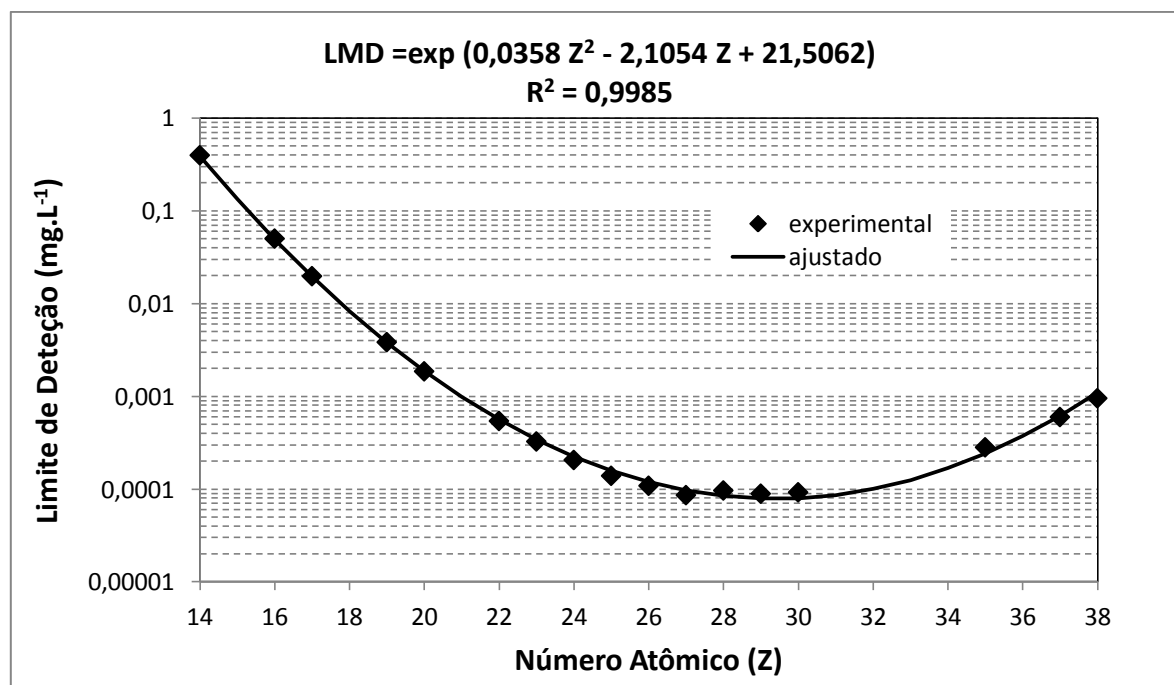


Figura 6.4 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de água superficial por SR-TXRF.

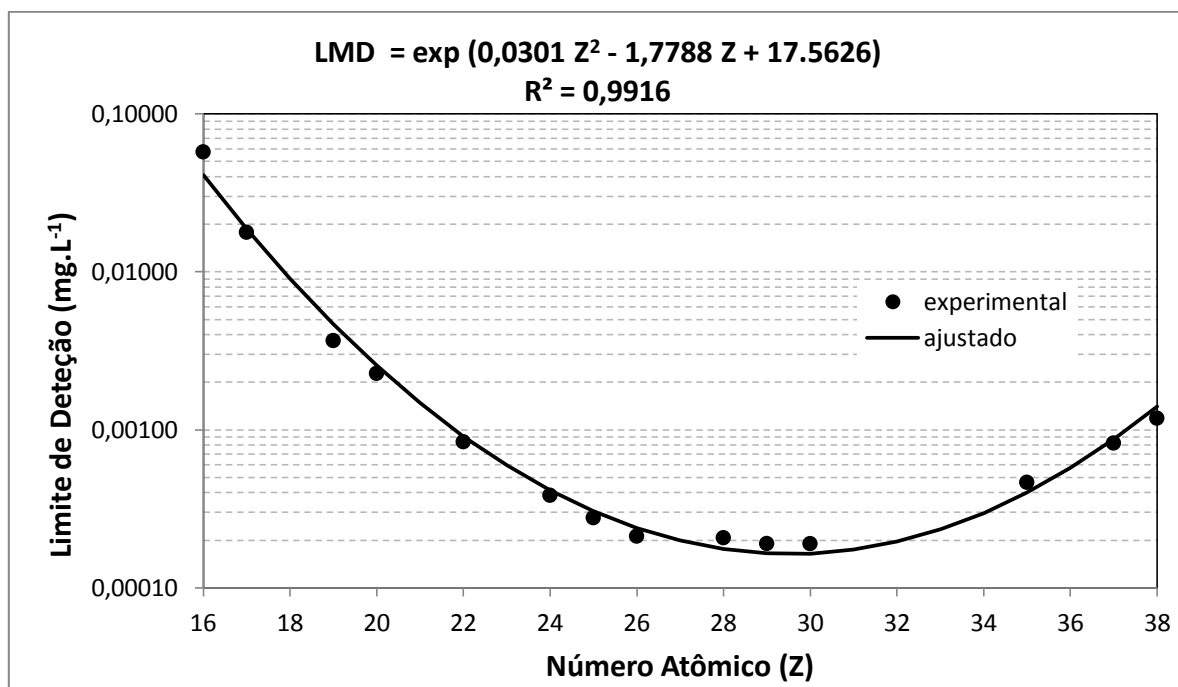


Figura 6.5 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de chorume por SR-TXRF.

A Tabela 6.5 apresenta o limite mínimo de detecção para o elemento chumbo nas amostras de chorume.

Tabela 6.5 - Limite Mínimo de Detecção para o elemento Pb nas amostras de chorume para a técnica SR-TXRF.

Elemento	Número atômico	LMD (mg.L ⁻¹)
Pb	82	0,000705

6.3 Validação da Metodologia

Com a finalidade de validar a calibração do sistema de SR-TXRF foram analisados dois materiais de referência. O primeiro material de referência analisado foi o *Drinking Water Pollutants* (DWP) fornecido pela Aldrich contendo poluentes em água potável. A tabela 6.6 apresenta a comparação entre os valores medidos (15 leituras) com o respectivo intervalo de confiança (95%) e os valores certificados dos elementos contidos no padrão *DWP*.

Tabela 6.6 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência poluentes em água potável (*Drinking Water Pollutants*) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança (mg.L ⁻¹)	Valor Certificado e Intervalo de Confiança (mg.L ⁻¹)
Cr	9,72 ± 0,03	9,09 ± 0,45
As	9,17 ± 0,19	9,09 ± 0,45
Se	4,61 ± 0,16	4,54 ± 0,23
Cd	3,97 ± 0,38	4,54 ± 0,23
Ba	79,69 ± 0,31	90,91 ± 4,55
Pb	9,08 ± 0,35	9,09 ± 0,45

O segundo material de referência analisado foi de lodo doméstico fornecido pelo *National Institute of Standards & Technology* (NIST 2781). A tabela 6.7 apresenta a comparação entre os valores medidos (15 leituras) com o respectivo intervalo de confiança (95%) e os valores certificados dos elementos contidos neste padrão.

Tabela 6.7 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência de lodo doméstico (NIST 2781) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valores Medidos e Intervalos de Confiança	Valores Certificados e Intervalos de Confiança
Cr (ppm)	174±0,6	143±14
Cu (ppm)	623±0,3	627,4±13,5
Fe (%)	3,0±0,3	2,8 ± 0,1
Mn (ppm)	992±0,8	745 ± 33
Ni (ppm)	74,5±0,2	80,2 ± 2,3
Pb (ppm)	232±0,4	202,1±6,5
Zn (ppm)	1321±0,3	1273±53

Como pode ser visto pelas Tabelas 6.6 e 6.7 os valores medidos das amostras de referência concordam com os valores certificados, indicando que um bom ajuste das curvas de sensibilidade e a adequação da metodologia empregada.

6.4 Concentrações dos metais detectados no Aterro Delta

Foram analisadas amostras de água subterrânea, água superficial e chorume coletadas nos meses de agosto de 2009, março, junho e setembro de 2010 e janeiro de 2011.

6.4.1 Água subterrânea no Aterro Delta

Embora o propósito seja a determinação das concentrações de alguns metais de interesse ambiental, como Cr, Ni, Cu, Mn e Pb, as Tabelas de 6.8, 6.9 e 6.10 mostram as concentrações de outros elementos químicos detectados e quantificados pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (SR-TXRF) em águas subterrâneas nos períodos estudados.

Os dados apresentados em destaque (negrito) referem-se a valores superiores aos Limites de Intervenção estabelecidos pela CETESB na Decisão da Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005 que dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001.

De acordo com a Tabela 6.8 para o mês de agosto de 2009, o PM101 situado à montante do Aterro Delta, apresentou uma concentração de cromo acima do limite estabelecido, que é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Este limite também foi ultrapassado nos poços PM105B, PM114, PM107, PM112 e PM113, todos esses localizados à jusante do aterro.

Para o elemento cobre as concentrações das amostras de água subterrânea coletadas em agosto de 2009 foram inferiores ao limite de detecção, no entanto, as concentrações de ferro foram superiores ao valor máximo permitido para a maioria dos poços. Para o manganês, mais de 50% dos poços à jusante extrapolaram o limite imposto pela CETESB ($0,40 \text{ mg.L}^{-1}$) enquanto que os poços à montante tiveram concentrações abaixo desse limite. O elemento níquel apresentou contaminação nos poços à montante e jusante, e a maior concentração foi detectada no poço PM113 situado a jusante do aterro. As concentrações de zinco foram inferiores ao valor máximo permitido e, apenas o PM108 superou o limite permitido para o elemento bário.

Tabela 6.8 - Concentração de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de agosto de 2009.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM01B	0,01±0,01	0,11±0,06	0,72±0,60	0,03±0,01	<LD	1,99±0,11	0,17±0,01
*PM101	0,33±0,01	0,07±0,03	1,40±0,71	0,02±0,01	<LD	1,37±0,20	0,14±0,02
PM103	<LD	0,14±0,02	0,24±0,05	0,02±0,01	<LD	0,06±0,01	0,15±0,04
PM105B	0,36±0,19	0,73±0,09	0,83±0,04	0,04±0,02	<LD	0,38±0,05	0,10±0,03
PM114	0,27±0,02	0,28± 0,04	9,76±0,04	0,08±0,01	<LD	3,59±0,60	0,28±0,07
PM107	0,06±0,01	21,24±0,63	3,98±0,02	0,04±0,01	<LD	0,23±0,02	0,31±0,03
PM110	0,04±0,01	2,34±0,10	82,19±8,31	<LD	<LD	0,26±0,05	0,43±0,05
PM02	0,04±0,01	0,67±0,09	14,82±0,74	0,02±0,01	<LD	0,27±0,03	0,11±0,00
PM112	0,36±0,02	0,27±0,08	9,02±1,88	0,15±0,04	<LD	2,44±0,79	<LD
PM113	0,18±0,03	0,39±0,14	7,41±0,04	0,27±0,01	<LD	0,63±0,15	0,49±0,14
PM108	<LD	4,36±0,33	52,93±5,19	<LD	<LD	0,19±0,06	0,87±0,05
PM115	0,04±0,01	6,42±0,46	10,55±0,91	0,01±0,01	<LD	0,27±0,09	0,39±0,12
PM106B	0,01±0,01	7,32±0,10	19,10±1,78	0,02±0,01	<LD	0,35±0,16	<LD
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.9 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb determinados nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de março de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
*PM01B	<LD	0,38±0,10	3,64±0,17	0,01±0,01	0,10±0,04	0,20±0,08	0,03±0,01
PM02	0,09±0,03	0,60±0,03	14,18±0,65	<LD	0,03±0,01	0,17±0,07	0,05±0,02
PM03	0,11±0,01	0,32±0,09	36,81±2,87	0,07±0,03	0,27±0,16	<LD	0,39±0,01
PM103	0,13±0,05	0,27±0,03	12,81±0,58	<LD	0,04±0,02	<LD	0,13±0,06
PM105	0,03±0,01	1,00±0,05	0,10±0,12	<LD	0,01±0,01	<LD	0,06±0,03
PM106	0,11±0,03	10,99±0,37	17,17±0,98	0,07±0,01	0,23±0,01	0,11±0,01	<LD
PM107	0,10±0,01	30,39±0,47	14,23±0,03	0,06±0,01	0,06±0,02	0,30±0,07	0,41±0,10
PM108	0,04±0,02	7,67±0,70	31,35±0,79	<LD	0,07±0,01	<LD	0,94±0,13
PM112	0,06±0,01	0,38±0,07	10,11±0,60	0,15±0,04	0,10±0,02	0,54±0,01	<LD
PM113	0,13±0,01	1,54±0,16	9,63±0,12	0,19±0,02	0,08±0,00	1,53±0,09	<LD
PM114	0,06±0,02	0,69±0,09	9,66±0,12	0,06±0,05	0,12±0,00	3,19±0,26	<LD
PM115	0,07±0,01	3,76±0,14	51,01±1,52	<LD	0,12±0,00	<LD	0,67±0,26
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

A tabela 6.9 apresenta as concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas no mês de março de 2010, e seus respectivos limites estabelecidos pela CETESB, 2005.

O valor máximo permitido ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$) para o elemento cromo nas amostras de água subterrânea não foi ultrapassado apenas em três poços, sendo um à montante do aterro, o PM01B onde a concentração foi inferior ao limite de detecção, e dois à jusante, o PM105 que apresentou uma concentração de $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$, e o PM108, cuja concentração foi de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$.

Cerca de 70% dos poços a jusante apresentaram concentrações acima do valor de intervenção ($0,40 \text{ mg.L}^{-1}$) para o manganês, nas amostras coletadas em março de 2010. Para o ferro, apenas o PM105 apresentou concentração abaixo do limite de $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$, já o limite do cobre não foi alcançado em nenhum dos poços analisados e para o níquel 60% dos poços à jusante extrapolaram o valor máximo permitido pela CETESB, 2005.

A concentração limite de zinco não foi ultrapassada em nenhum dos poços analisados em março de 2010. No entanto, o chumbo que, mesmo em baixas concentrações apresenta risco à saúde humana extrapolou o limite na maioria dos poços analisados, inclusive nos dois poços à montante, indicando que pode haver a presença de outra contaminação que não o aterro Delta.

A Tabela 6.10 apresenta as concentrações dos elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas no mês de junho de 2010, e seus respectivos limites estabelecidos pela CETESB, 2005.

Pode-se observar por esta tabela que o valor de intervenção para água subterrânea para o cromo foi ultrapassado nos poços PM103, PM112, PM113 e PM114 no mês de junho de 2010.

Os poços à montante do aterro apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção para manganês e níquel, no entanto, o PM106B, localizado a jusante extrapolou o limite para Mn, Fe e Ni. Nenhum dos poços analisados em junho de 2010 extrapolou o limite para o cobre.

Para o mês de junho de 2010 mais de 50% dos poços a jusante do aterro Delta apresentaram contaminação por chumbo, podendo por isso apresentar risco à saúde da população.

Na tabela 6.11 são apresentadas as concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas no mês de setembro de 2010, assim como os valores máximos permitidos estabelecidos pela CETESB, 2005

Os poços à montante do aterro apresentaram concentrações de cromo abaixo do limite de detecção em setembro de 2010, no entanto, os poços PM107, PM110, PM112 e PM113 a jusante extrapolaram o limite permitido de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

O poço de monitoramento PM107 extrapolou o valor máximo permitido para cromo, manganês, ferro e níquel, e nenhum dos poços monitorados apresentou concentrações acima do valor máximo permitido ($2,00 \text{ mg.L}^{-1}$) para o elemento cobre, nas amostras de água subterrânea coletadas no mês de setembro de 2010.

Os limites máximos permitidos, para zinco e bário, não foram alcançados nos poços amostrados em setembro de 2010.

Tabela 6.10 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb determinados nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de junho de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)						
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
PM01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02±0,01	<LD	<LD
*PM01B	0,02±0,01	<LD	1,81±0,02	<LD	0,02±0,01	<LD	0,56±0,05
PM02	<LD	0,50±0,01	<LD	0,03±0,01	0,08±0,01	<LD	0,07±0,02
*PM101	0,01±0,01	0,10±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PM102	0,05±0,01	9,83±0,02	<LD	<LD	0,01±0,01	<LD	0,21±0,04
PM103	0,09±0,01	0,16±0,02	8,14±0,10	0,01±0,01	0,06±0,01	<LD	<LD
PM105B	0,02±0,01	<LD	0,15±0,02	<LD	0,02±0,01	<LD	0,03±0,01
PM106B	0,18±0,06	5,44±0,10	1,09±0,02	0,04±0,02	0,14±0,02	<LD	<LD
PM107	0,05±0,03	2,48±0,02	<LD	0,02±0,01	0,03±0,01	<LD	0,29±0,08
PM108	0,02±0,01	1,90±0,01	<LD	<LD	0,01±0,01	<LD	0,34±0,08
PM112	0,32±0,04	0,38±0,05	5,47±0,02	0,25±0,02	0,06±0,01	<LD	<LD
PM113	0,38±0,05	0,91±0,05	19,54±0,15	0,41±0,02	<LD	8,86±0,08	<LD
PM114	0,22±0,01	0,42±0,02	5,43±0,10	0,08±0,01	<LD	1,40±0,01	<LD
PM114B	0,03±0,02	<LD	<LD	<LD	0,09±0,01	<LD	0,15±0,03
PM115	<LD	3,98±0,08	12,63±0,06	0,02±0,01	0,07±0,01	<LD	0,42±0,09
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.11 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb determinados nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de setembro de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM01B	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04±0,01
*PM101	<LD	0,10±0,01	1,86±0,02	0,01±0,01	0,02±0,01	<LD	0,41±0,01
PM02	<LD	0,22±0,02	0,65±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD
PM103	<LD	0,19±0,01	<LD	0,03±0,01	0,07±0,01	<LD	0,05±0,01
PM105B	0,02±0,01	<LD	0,36±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	<LD	<LD
PM106B	<LD	7,87±0,09	<LD	0,02±0,01	<LD	<LD	0,07±0,01
PM107	0,11±0,04	5,02±0,15	0,93±0,08	0,09±0,01	0,04±0,02	<LD	0,62±0,13
PM108	<LD	1,89±0,02	<LD	<LD	0,01±0,01	<LD	0,29±0,01
PM110	0,37±0,04	0,74±0,02	7,06±0,09	0,24±0,01	0,02±0,02	<LD	<LD
PM112	0,40±0,02	1,21±0,05	19,15±0,19	0,30±0,02	0,06±0,01	0,94±0,03	<LD
PM113	0,08±0,03	0,37±0,04	6,50±0,06	0,12±0,01	<LD	1,39±0,02	<LD
PM114	<LD	3,99±0,04	12,03±0,03	0,01±0,01	0,01±0,01	<LD	0,34±0,02
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.12 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba determinados nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de janeiro de 2011.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)						
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM01B	0,04±0,01	<LD	0,80±0,07	0,26±0,02	0,21±0,01	11,61±0,12	<LD
*PM101	0,03±0,01	0,01±0,01	3,07±0,15	0,69±0,10	0,03±0,02	<LD	0,13±0,06
PM02	0,08±0,01	0,32±0,01	0,35±0,04	0,22±0,03	0,21±0,04	14,31±0,96	<LD
PM103	0,02±0,01	0,22±0,02	<LD	0,22±0,05	0,05±0,01	<LD	<LD
PM105B	0,38±0,02	1,76±0,24	3,33±0,03	<LD	0,06±0,01	<LD	<LD
PM106B	0,01±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PM107	0,12±0,01	31,47±1,56	0,22±0,15	0,51±0,01	<LD	<LD	<LD
PM108	<LD	7,18±0,43	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PM110	0,03±0,01	2,74±0,05	96,46±0,28	<LD	<LD	<LD	<LD
PM112	0,24±0,03	0,34±0,01	2,82±0,10	0,22±0,03	<LD	<LD	<LD
PM113	0,15±0,01	9,12±1,18	0,65±0,16	0,04±0,01	<LD	<LD	<LD
PM114	0,04±0,01	2,86±0,08	<LD	0,11±0,01	0,01±0,01	3,28±0,02	<LD
PM115	0,07±0,02	2,93±0,43	0,63±0,02	0,12±0,01	0,07±0,03	3,49±0,01	<LD
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Os poços à montante do aterro Delta, PM01B e PM101 apresentaram contaminação por Fe e Ni no mês de janeiro de 2011, no entanto, nenhum dos poços analisados extrapolou o limite estabelecido para cobre, conforme mostra a Tabela 6.12.

As concentrações de zinco ficaram acima do valor máximo permitido apenas nos poços PM01B e PM02, enquanto que as concentrações de bário não excederam o valor máximo permitido nas amostras coletadas no mês de janeiro de 2011.

6.4.1.1 Síntese dos resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Mn e Pb nas amostras de água subterrânea – Aterro Delta

A Figura 6.6 mostra a distribuição das concentrações de cromo nos poços de monitoramento do Aterro Delta no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Para os poços localizados à montante do aterro Delta, ou seja, PM01B e PM101, as concentrações de cromo permaneceram durante a maioria do período analisado abaixo do Valor de Intervenção imposto pela legislação ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$).

Tais poços permaneceram ainda abaixo do valor de referência de cromo em água subterrânea estipulado pela CETESB (CETESB, 2005), que é de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$. Dessa forma, pode-se afirmar que as concentrações encontradas na maioria dos poços localizados à montante do aterro são concentrações naturais desse elemento em águas subterrâneas no estado de São Paulo.

Avaliando os poços de jusante foi verificado que o valor de intervenção, ou seja, valor acima do qual há riscos à saúde da população foi ultrapassado em diversos

momentos sendo os poços PM112 e PM113 os que apresentaram as maiores concentrações de cromo nos períodos analisados.

De acordo com Oga, 1996, os compostos de cromo podem produzir efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos.

É importante ressaltar que comparando todo o período estudado o mês de setembro de 2010 foi o que apresentou as menores concentrações de cromo, ficando abaixo do limite de detecção na maioria dos poços analisados.

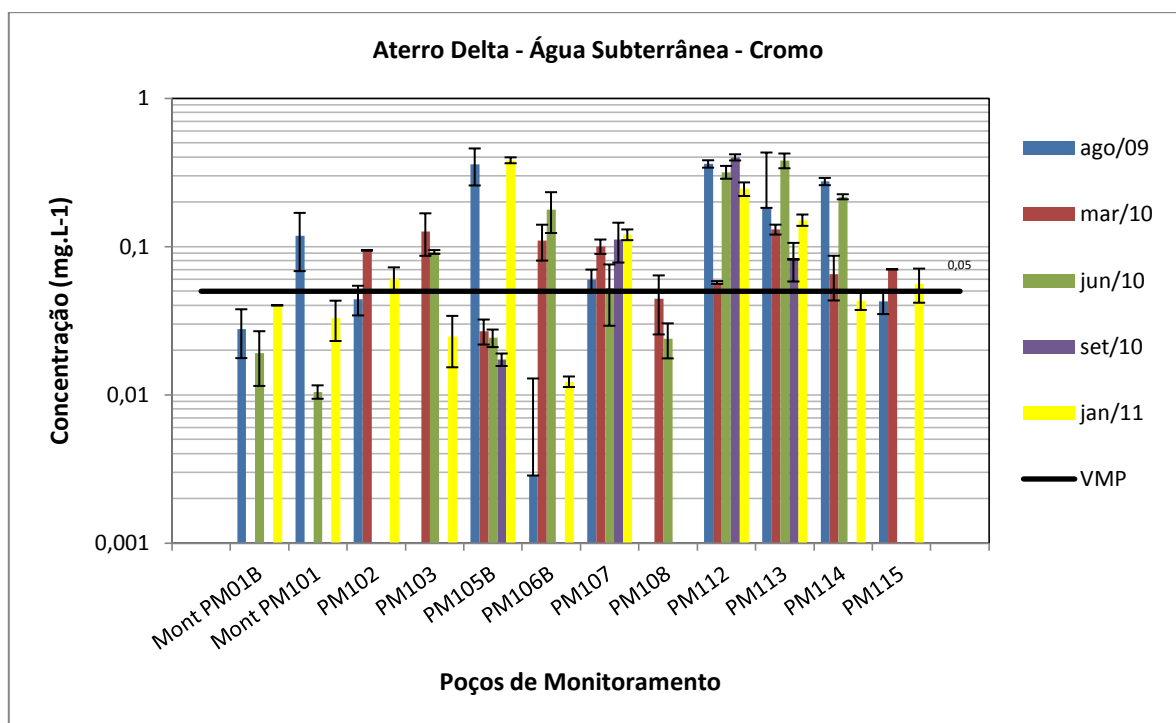


Figura 6.6 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.

A Figura 6.7 mostra a distribuição das concentrações de níquel nos poços de monitoramento do Aterro Delta no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Diferente do ocorrido com cromo, os poços localizados à montante do aterro Delta, ou seja, PM01B e PM101, apresentaram concentrações de níquel acima do valor de intervenção imposto pela legislação ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$) em dois dos cinco meses analisados, ou seja, em agosto de 2009 e janeiro de 2011.

De acordo com a CETESB, 2005, o Valor de Intervenção é a concentração de níquel na água subterrânea acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Entre os principais efeitos à saúde, está o fato deste metal além de carcinogênico ser capaz de afetar a estrutura do DNA (WHO, 1991).

As principais fontes da contaminação ambiental pelo níquel são, especialmente, as indústrias que, o usam para a produção de diversos materiais, combustão do petróleo, carvão e incineração de lixo.

Com relação aos poços localizados à jusante do aterro, PM112 e PM113, estão entre os que apresentaram as maiores concentrações de níquel, ficando acima do valor máximo permitido durante todo o período analisado, ou seja, de 2009 a 2011. Estes mesmos poços apresentaram também elevadas concentrações de cromo.

Durante o período estudado, as amostras coletadas no mês de janeiro foram as que apresentaram as maiores concentrações de níquel.

A distribuição das concentrações de cobre nos poços de monitoramento do Aterro Delta no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011 está apresentada na Figura 6.8. Nota-se que durante todo o período de análise, as concentrações de cobre ficaram abaixo do limite estabelecido pela CETESB, que é de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

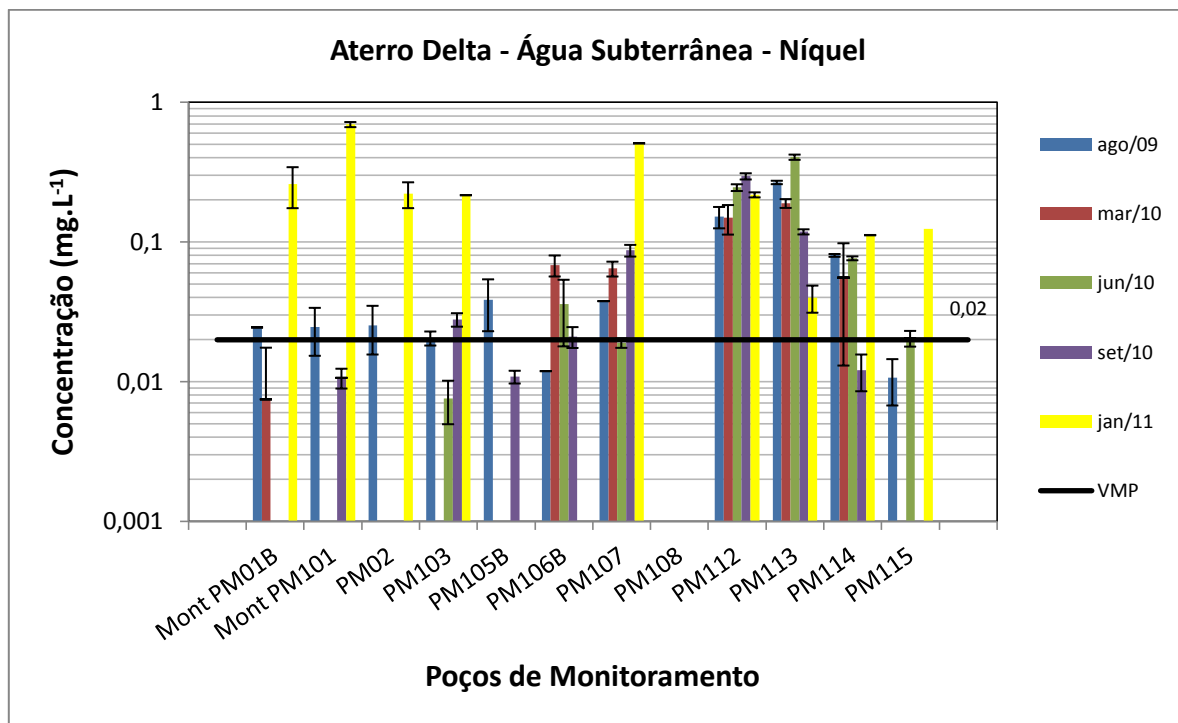


Figura 6.7 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.

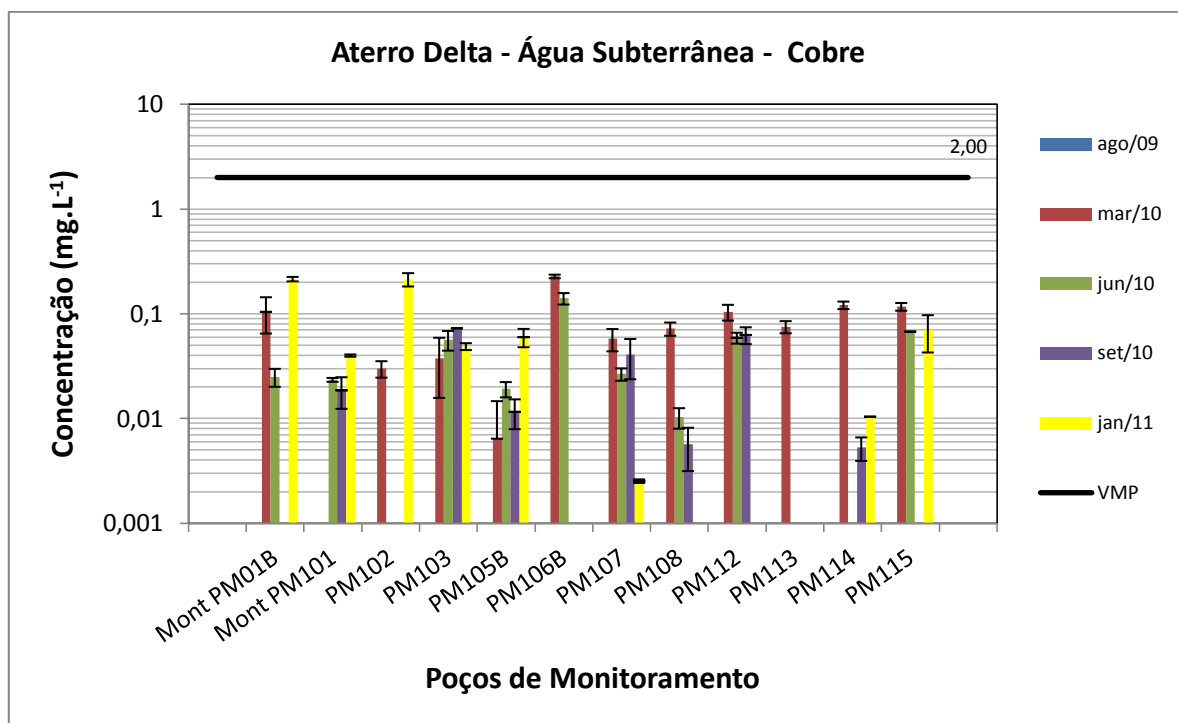


Figura 6.8 - Distribuição da concentração de cobre nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.

Na Figura 6.4 pode-se observar a distribuição das concentrações de manganês nos poços de monitoramento do Aterro Delta no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Para os poços localizados à montante do aterro Delta, ou seja, PM01B e PM101, as concentrações de manganês permaneceram durante todo o período analisado abaixo do Valor de Intervenção imposto pela legislação ($0,4 \text{ mg.L}^{-1}$).

Com relação aos poços localizados à jusante do aterro os poços PM107 foi o que apresentou a maior concentração média de manganês, ficando acima do valor máximo permitido durante todo o período analisado.

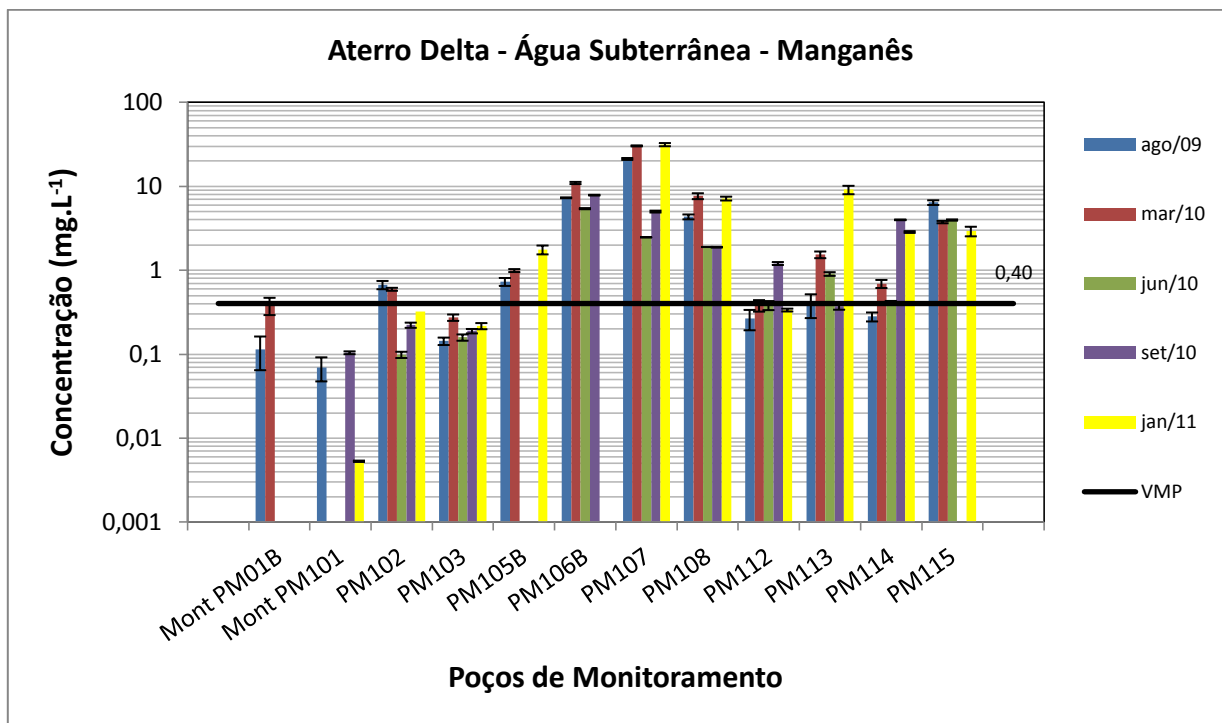


Figura 6.9 - Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.

As variações nas concentrações de chumbo nos poços de monitoramento do Aterro Delta estão apresentadas na Figura 6.10, para os meses de março e junho de 2010.

Para o mês de março de 2010 o poço de montante PM01B apresentou concentração de chumbo acima do valor máximo permitido (0,01 mg.L⁻¹) enquanto que para o mês de junho, foi o poço PM101 também a montante.

Nos poços a jusante, concentrações elevadas de chumbo foram observadas no mês de março de 2010. O poço PM108 apresentou concentração de 0,94 mg.L⁻¹, ou seja, quase 100 vezes maior que o valor de intervenção estabelecido pela CESTESB (0,01 mg.L⁻¹).

Em um trabalho realizado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, fora detectado em poços à montante uma concentração média de chumbo $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que à jusante, apresentou média de $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ (PIAI, *et al*, 2006).

As altas concentrações de chumbo em poços à montante apontam a necessidade de avaliar a possibilidade de depósito de materiais como baterias, pigmento e sucatas eletrônicas em geral na região do aterro Delta.

Já que a presença desse metal provoca anemia, dores de cabeça, fadiga, perda de peso, disfunção cognitiva e coordenação motora reduzida, além de possuir alto potencial carcinogênico (PASCALICCHIO, 2002).

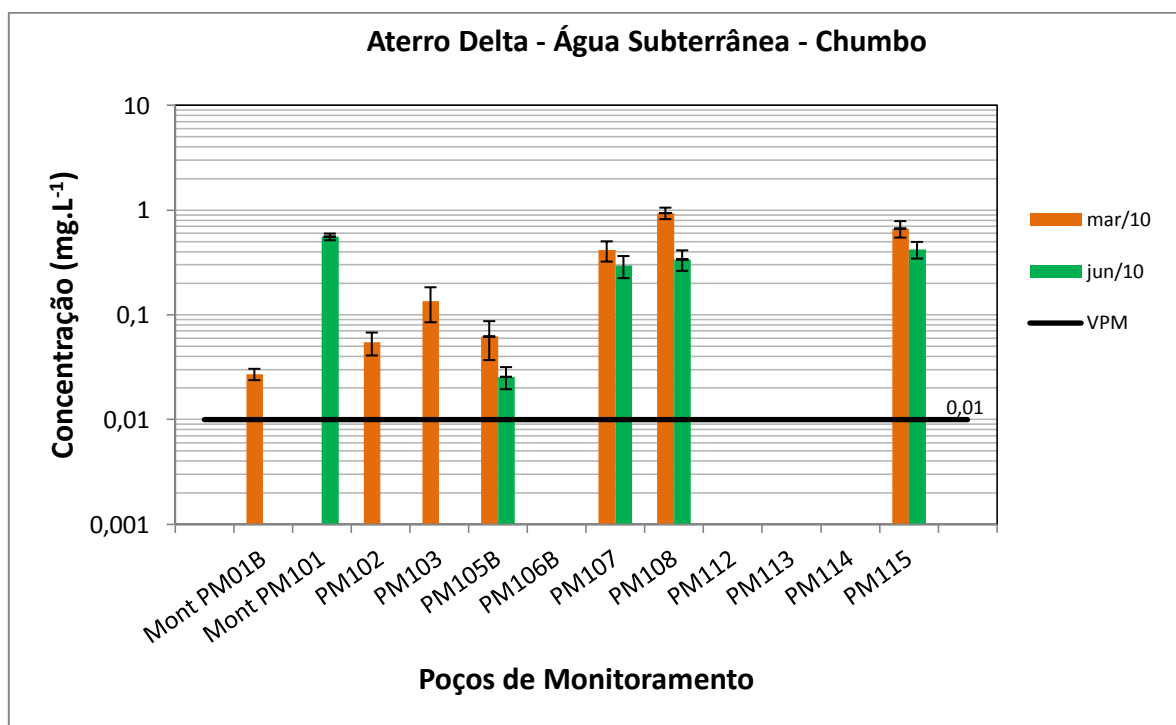


Figura 6.10 - Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Delta.

6.4.2 Água superficial no Aterro Delta

A Tabela 6.13 mostra as concentrações dos elementos detectados e quantificados pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (SR-TXRF) em águas superficiais.

As concentrações de cromo que excederam o limite máximo permitido do CONAMA foram observadas no mês de agosto de 2009 nas amostras coletadas à montante do aterro, podendo estar associada à outra fonte de contaminação. Para as amostras coletada no mês de março de 2010 as concentrações de cromo não extrapolaram o limite de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tanto o ponto de coleta à montante quanto à jusante do aterro apresentaram concentrações de Mn e Fe acima do limite imposto pela Resolução 357 do CONAMA, para os dois meses amostradas, agosto de 2009 e março de 2010. Já a concentração de cobre foi excedida apenas na amostra coletada a jusante, podendo estar associado à contaminação pelo aterro estudado.

No período de agosto de 2009 não foi detectada contaminação por zinco e chumbo nas amostras coletadas à montante e jusante do aterro Delta.

Em março de 2010 a amostra de água superficial coletada a jusante do aterro apresentou concentração de chumbo 22 vezes superior ao limite máximo permitido.

No caso das amostras coletadas no mês de junho de 2010 os limites permitidos foram excedidos nos pontos à jusante do aterro para os elementos cobre e chumbo.

Tabela 6.13 – Concentrações e intervalos de confiança de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água superficial coletadas na área do Aterro Delta no mês de agosto de 2009, março, junho e setembro de 2010 e janeiro de 2011.

Concentração (mg.L ⁻¹)								
	Cr	Mn	Fe*	Ni	Cu*	Zn	Ba	Pb
Agosto de 2009								
AS1	0,09±0,01	0,34±0,02	8,31±0,01	<LD	<LD	0,09±0,01	<LD	<LD
AS2	<LD	0,32±0,03	2,33±0,01	0,010±0,001	0,073±0,024	0,11±0,01	<LD	<LD
Março de 2010								
AS1	<LD	1,48±0,02	4,50±0,16	<LD	0,031±0,003	<LD	<LD	0,01±0,01
AS2	0,05±0,01	1,20±0,02	9,19±0,91	<LD	0,054±0,016	<LD	<LD	0,22±0,02
Junho de 2010								
AS1	<LD	<LD	1,70±0,03	<LD	0,013±0,003	<LD	<LD	<LD
AS2	0,01±0,01	<LD	<LD	0,006±0,006	0,297±0,006	0,17±0,01	<LD	0,12±0,01
Setembro 2010								
AS1	0,02±0,01	<LD	<LD	0,023±0,006	0,334±0,010	0,84±0,07	5,35±0,85	<LD
AS2	0,03±0,01	0,30±0,03	0,44±0,02	0,006±0,002	<LD	0,24±0,01	0,09±0,01	<LD
Janeiro de 2011								
AS1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,334±0,010	<LD	<LD	<LD
AS2	0,02±0,01	0,35±0,03	0,44±0,02	<LD	<LD	<LD	0,01±0,01	<LD
VMP	0,05	0,1	0,3	0,025	0,009	0,18	0,70	0,01

LD: limite de detecção

* Valores dissolvidos

VMP: Valor máximo permitido

Para o período de setembro de 2010 e janeiro de 2011 as concentrações de cromo se mantiveram dentro do valor máximo permitido, ou seja, $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

No caso do elemento bário, no mês de setembro de 2010 foram observadas altas concentrações de bário à montante do aterro, mas no mês de janeiro de 2011 a concentração a montante foi inferior ao valor máximo permitido.

No mês de janeiro de 2011 o manganês apresentou concentração acima do valor máximo permitido no ponto à jusante do aterro enquanto que o cobre apresentou valor acima do permitido à montante do aterro.

Como ocorrido em agosto de 2009 e março de 2010, as concentrações de Mn e Fe no ponto à jusante do aterro para o mês de setembro de 2010 também excedeu os valores permitidos.

6.5 Concentrações dos metais detectados no Aterro Santa Bárbara

Foram analisadas amostras de água subterrânea, água superficial e chorume coletadas nos meses de agosto de 2009, março, junho e setembro de 2010 e janeiro de 2011.

6.5.1 Água subterrânea no Aterro Santa Bárbara

A Tabela 6.7 apresenta as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos detectados nas amostras de águas subterrâneas coletadas em agosto de 2009 nos poços de monitoramento localizados no aterro Santa Bárbara.

Neste período metade dos poços localizados à jusante do aterro apresentou concentração acima do valor máximo permitido para o elemento cromo, bem como um dos poços localizados a montante (PM11).

O valor máximo permitido para a Fe e Mn foi extrapolado em todos os poços de monitoramento localizados à jusante do aterro Santa Bárbara amostrados em agosto de 2009. Além disso, detectou-se contaminação por níquel em 85% dos poços de jusante.

Nos poços PM33, PM35 e PM36 as concentrações de Ba excederam o limite máximo permitido e para o zinco as concentrações estão de acordo com a legislação, para as amostra de água subterrânea amostradas em agosto de 2009.

Na Tabela 6.8 podem ser visualizados os resultados obtidos para as amostras de águas subterrâneas coletadas em março de 2010 nos poços de monitoramento localizados no aterro Santa Bárbara.

Neste período a maioria dos poços localizados à jusante do aterro apresentou concentração acima do valor máximo permitido para o elemento níquel.

Tabela 6.14 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de agosto de 2009.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)						
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM11	0,36±0,20	0,26±0,04	4,43±0,16	0,01±0,01	<LD	0,17±0,02	0,78±0,01
*PM31	<LD	3,15±0,24	5,49±0,65	0,02±0,01	<LD	0,03±0,01	0,64±0,08
PM37	0,06±0,01	1,47±0,28	56,57±1,64	<LD	0,60±0,03	0,56±0,01	0,61±0,09
PM33	0,06±0,01	10,57±0,22	30,96±0,45	0,03±0,01	0,11±0,01	0,35±0,08	1,94±0,17
PM16	<LD	3,28±0,37	9,07±0,04	0,03±0,01	<LD	0,18±0,01	0,35±0,01
PM35	0,38±0,01	1,90±0,18	60,76±0,01	0,06±0,01	0,11±0,05	0,90±0,24	1,31±0,43
PM36	0,10±0,01	1,75±0,18	14,98±1,52	0,06±0,01	0,33±0,04	0,85±0,07	2,77±0,21
PM24	<LD	2,98±0,28	10,90±1,22	0,01±0,01	<LD	0,33±0,11	0,44±0,04
PM17	<LD	1,20±0,04	5,90±0,01	0,16±0,09	<LD	1,77±0,84	0,25±0,01
P1	0,04±0,01	3,29±0,23	9,40±1,02	0,03±0,01	0,01±0,01	0,66±0,19	0,47±0,16
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.15 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de março de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)						
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
*PM11	0,02±0,01	0,25±0,03	0,99±0,01	<LD	0,03±0,01	<LD	0,02±0,01
*PM31	0,05±0,01	0,48±0,12	12,74±0,15	0,04±0,01	0,10±0,01	<LD	0,36±0,01
PM17	0,02±0,01	1,33±0,04	0,52±0,01	0,15±0,04	0,06±0,01	0,44±0,07	<LD
PM24	0,02±0,01	1,65±0,20	4,89±0,49	<LD	0,06±0,01	0,61±0,09	<LD
PM33	0,17±0,01	3,24±0,19	32,05±1,59	0,01±0,01	0,16±0,01	0,21±0,07	<LD
PM35	0,02±0,01	3,86±0,19	1,10±0,14	0,03±0,01	0,07±0,01	0,27±0,08	0,02±0,01
PM36	0,06±0,02	1,33±0,03	33,76±3,12	0,03±0,01	0,22±0,03	<LD	<LD
PM37	0,10±0,01	1,40±0,09	72,12±3,24	0,05±0,01	0,34±0,01	0,73±0,07	0,08±0,01
PM106	0,06±0,01	5,40±0,06	3,41±0,01	0,08±0,01	0,26±0,01	0,20±0,02	0,02±0,01
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

A Tabela 6.14 mostra que 100% dos poços de jusante analisados apresentaram concentração acima do valor máximo permitido para ferro e manganês e dentro do limite para cobre no mês de março de 2010.

Em se tratando da concentração de chumbo, os dois poços localizados à montante do aterro apresentaram contaminação no mês de março de 2010, bem como os poços de jusante PM35, PM37 e PM106.

Os resultados obtidos para as amostras de águas subterrâneas coletadas em junho de 2010 nos poços de monitoramento localizados no aterro Santa Bárbara estão apresentados na Tabela 6.9.

Neste período metade dos poços localizados à jusante do aterro apresentou concentração acima do valor máximo permitido para o elemento cromo.

Tabela 6.16 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de junho de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
*PM11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01±0,01
*PM31	0,12±0,01	1,92±0,03	1,27±0,02	0,08±0,01	0,09±0,01	0,54±0,02	0,05±0,02
PM17	<LD	1,34±0,02	8,18±0,09	<LD	<LD	<LD	<LD
PM24	0,23±0,03	3,63±0,05	2,04±0,04	0,06±0,01	0,09±0,02	<LD	<LD
PM33	0,06±0,01	9,93±0,08	1,80±0,08	0,01±0,01	0,07±0,01	0,76±0,01	0,08±0,02
PM35	0,14±0,01	1,08±0,01	3,74±0,01	0,14±0,01	0,08±0,01	0,29±0,10	0,17±0,02
PM36	0,01±0,01	0,99±0,01	0,05±0,02	<LD	<LD	<LD	0,01±0,01
PM106	0,04±0,02	10,72±0,05	24,44±0,05	<LD	<LD	1,12±0,01	0,07±0,01
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

De acordo com a Tabela 6.16 a maioria dos poços de jusante analisada apresentou concentrações acima do valor máximo permitido para ferro e manganês e abaixo do limite para os cobre e zinco nas amostras de água subterrânea coletadas no mês de junho de 2010.

Quanto ao chumbo, quatro dos seis poços localizados à jusante do aterro apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido, assim como os poços de montante PM11 e PM31.

Na Tabela 6.17 são apresentados os resultados das amostras de águas subterrâneas coletadas em setembro de 2010 no Aterro Santa Bárbara. Neste período um dos poços localizados à montante do aterro apresentou concentração acima do valor máximo permitido para o elemento cromo, bem como um poço localizado à jusante, com concentração de $0,34 \text{ mg.L}^{-1}$, bem superior ao valor máximo permitido de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

As concentrações de manganês e ferro foram superiores aos valores máximos permitidos para a maioria dos poços a jusante do aterro. Por outro lado as concentrações de cobre, bário e chumbo estão de acordo com a legislação.

No caso do Zn, a concentração máxima permitida foi excedida apenas em dois poços (PM24 e PM35) a jusante do aterro em setembro de 2010.

A Tabela 6.18 mostra as concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb detectados nas amostras de águas subterrâneas coletadas em janeiro de 2011 nos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara.

Neste período apenas um dos poços localizados à jusante do aterro apresentou concentração acima do valor máximo permitido para o elemento cromo, o PM 35.

Os elementos manganês e ferro apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido na maioria dos poços localizados à jusante (Tabela 6.18).

As duas amostras coletadas, em janeiro de 2011, nos poços de montante apresentaram teores acima do valor máximo permitido para zinco enquanto que todos os poços tiveram concentrações abaixo do valor máximo permitido em águas superficiais para bário e chumbo.

Tabela 6.17 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de setembro de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)								
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
*PM11	<LD	0,08±0,01	3,46±0,03	0,01±0,01	<LD	0,08±0,01	0,29±0,02	<LD
*PM31	0,07±0,02	9,78±0,05	6,94±0,03	0,06±0,01	0,03±0,01	1,26±0,01	0,57±0,01	<LD
PM16	<LD	4,01±0,04	1,24±0,05	0,04±0,01	0,09±0,01	1,64±0,02	0,12±0,03	<LD
PM17	0,01±0,01	3,35±0,03	2,69±0,01	0,02±0,01	0,04±0,01	0,22±0,01	0,21±0,02	<LD
PM24	<LD	1,85±0,02	0,16±0,02	4,04±0,02	0,90±0,01	7,77±0,09	0,43±0,05	<LD
PM33	0,05±0,01	1,30±0,02	3,44±0,03	0,04±0,01	<LD	4,97±0,03	0,12±0,04	<LD
PM35	<LD	0,80±0,04	1,64±0,04	0,15±0,01	0,29±0,01	11,37±0,13	0,38±0,02	<LD
PM36	0,34±0,03	0,14±0,01	15,79±0,07	0,09±0,01	0,01±0,01	0,17±0,01	0,16±0,01	<LD
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70	0,01
LD: limite de detecção			* Poço de montante			VMP: valor máximo permitido		

Tabela 6.18 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de janeiro de 2011.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)							
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
*PM11	0,05±0,02	0,23±0,03	1,35±0,03	0,18±0,01	0,20±0,01	8,52±0,14	<LD	<LD
*PM31	0,03±0,01	2,97±0,02	0,33±0,01	0,22±0,01	0,24±0,02	15,83±0,10	0,15±0,02	<LD
PM16	0,02±0,01	0,44±0,03	<LD	0,10±0,01	0,08±0,01	6,61±0,02	<LD	<LD
PM17	0,01±0,01	0,90±0,01	<LD	0,04±0,01	0,06±0,01	0,99±0,01	<LD	<LD
PM24	0,02±0,01	2,37±0,08	2,07±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PM33	0,01±0,01	<LD	<LD	<LD	0,01±0,01	<LD	<LD	<LD
PM35	0,18±0,03	1,91±0,14	60,67±2,36	0,06±0,01	0,05±0,01	<LD	<LD	<LD
PM36	0,02±0,01	1,05±0,02	1,17±0,02	<LD	0,05±0,01	<LD	0,50±0,05	<LD
PM37	<LD	<LD	3,38±0,02	<LD	0,05±0,01	<LD	<LD	<LD
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

6.5.1.1 Síntese dos resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Mn e Pb nas amostras de água subterrânea – Aterro Santa Bárbara

A Figura 6.11 mostra a variação das concentrações de cromo nos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Considerando a distribuição de cromo no poço localizado à montante do aterro Santa Bárbara, o PM11, nota-se que dos cinco meses analisados, apenas um mês apresentou concentração acima do valor de intervenção imposto pela legislação ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). O outro poço localizado à montante, o PM31, extrapolou o limite nos meses de junho e setembro de 2010. O poço PM 35 apresentou a maior média durante todo o período estudado, com concentrações acima do limite na maioria dos meses analisados.

A Figura 6.12 mostra a distribuição das concentrações de níquel nos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011, a partir da análise dessa figura, pode-se verificar que o aterro exerce influência na concentração de níquel da água subterrânea analisada.

O poço PM11 localizado à montante do aterro apresentou na maioria do período analisado concentração abaixo do valor de referência para o níquel ($0,013 \text{ mg.L}^{-1}$), ou seja, abaixo da concentração que define a qualidade natural da água subterrânea. O outro poço localizado à montante, o PM31, apresentou concentrações acima do limite na maioria do período analisado, o que pode estar relacionado à presença de uma fonte externa ao aterro responsável por tal contaminação.

A maioria dos poços situados a jusante tiveram concentrações de níquel acima do valor de interferência ($0,02 \text{ mg.L}^{-1}$), que é a concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

Um dos resíduos que possuem em sua constituição níquel e que muitas vezes são encaminhados a aterros são baterias de celular, dessa forma, com o intuito de preservar a qualidade das águas subterrâneas torna-se importante programas de coleta seletiva e controle dos materiais que são descartados em aterros preparados pra receber apenas resíduos não perigosos.

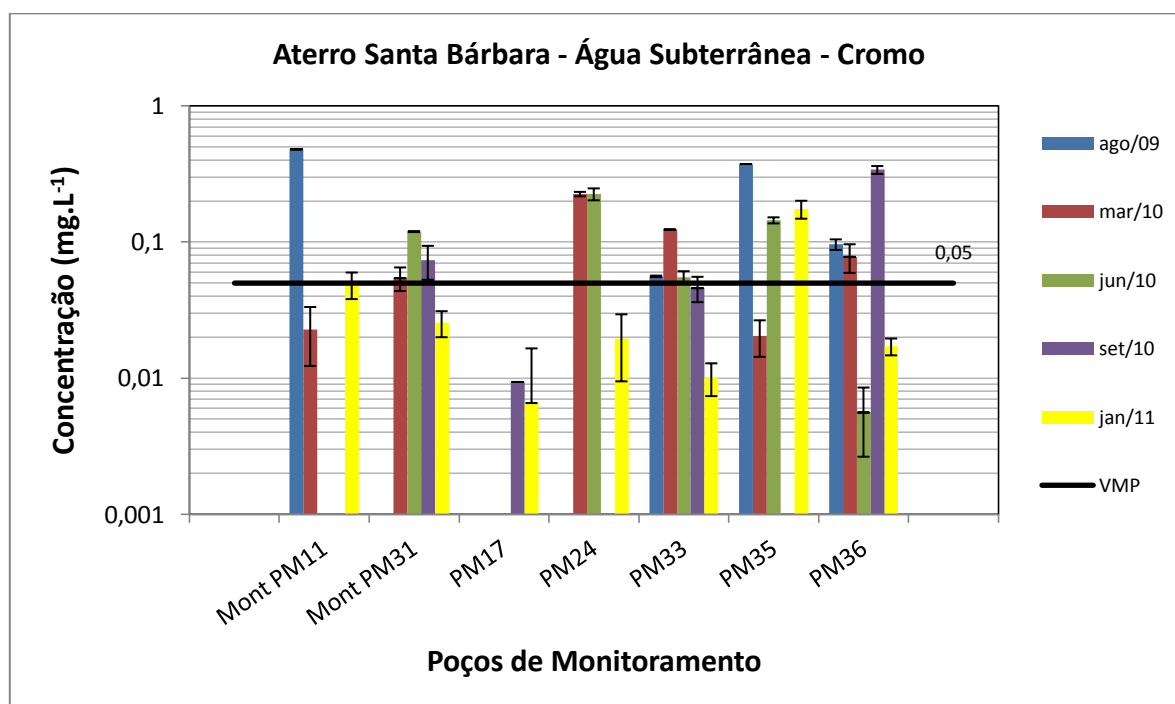


Figura 6.11 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.

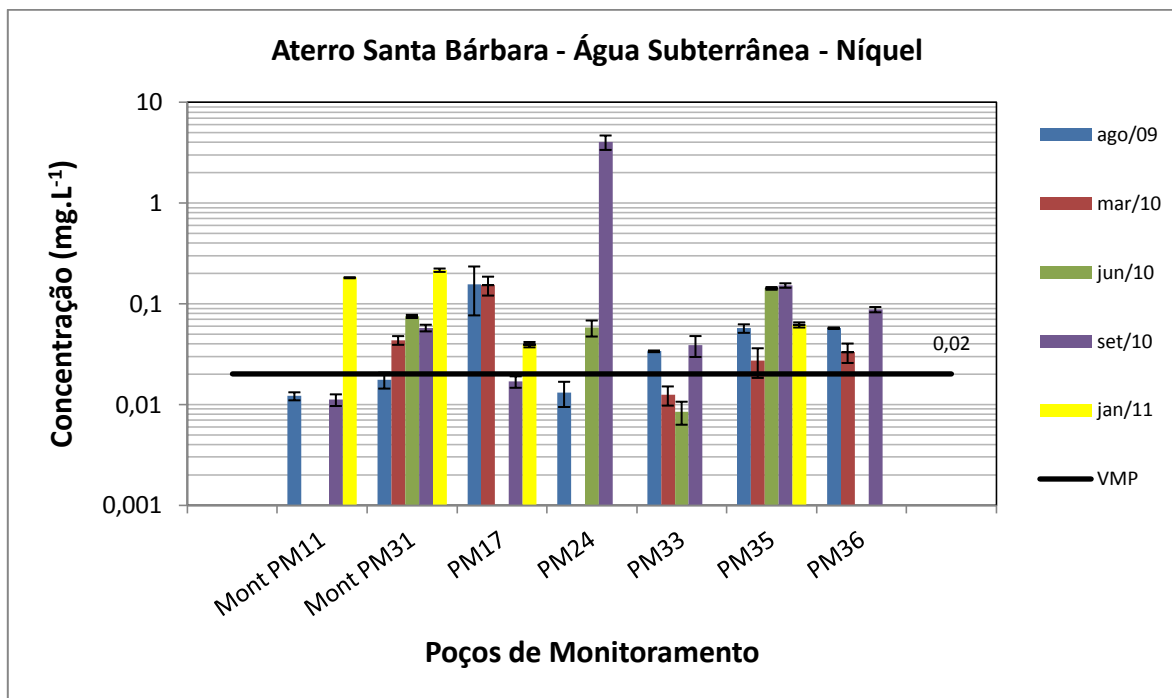


Figura 6.12 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.

Pela análise da Figura 6.13 pode-se verificar que o aterro tem influência nas concentrações de manganês, visto que o poço PM11 localizado à montante apresenta concentrações dentro do limite imposto pela CETESB, mas 93% dos poços localizados a jusante apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido.

A intoxicação por manganês leva à desordem crônica do sistema nervoso central, conhecida como manganismo ou Parkinson mangânico, e causam ainda problemas respiratórios como bronquite e pneumonia (WHO, 1981).

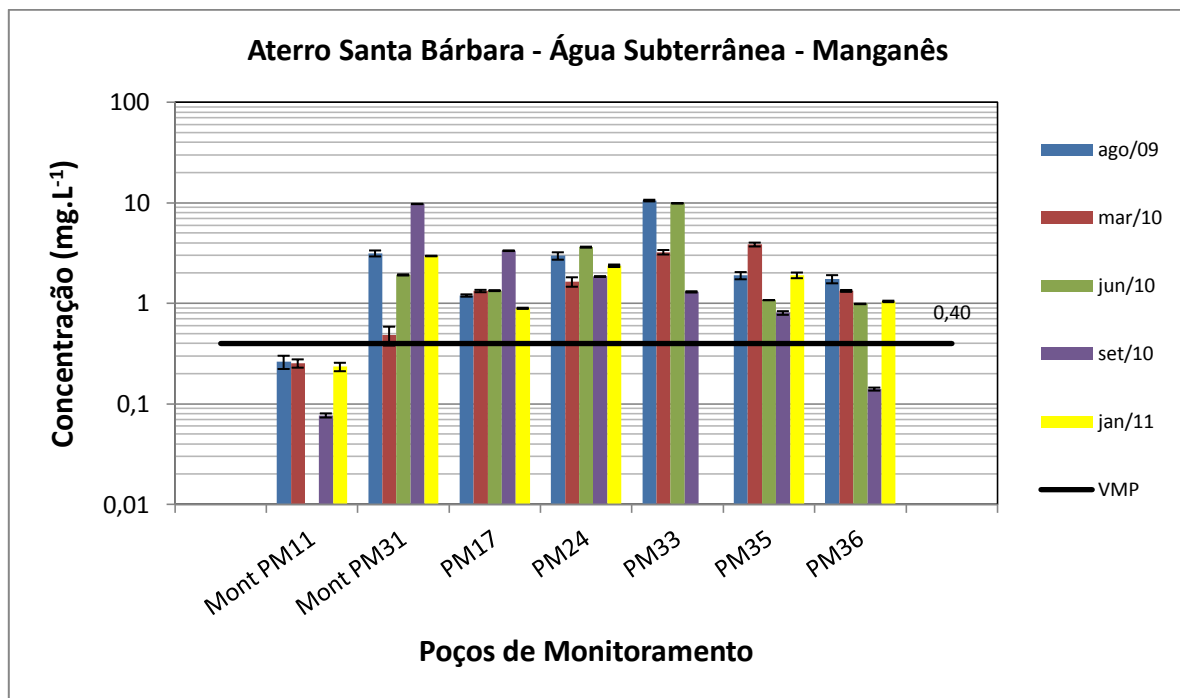


Figura 6.13: Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.

A Figura 6.14 mostra a variação das concentrações de cobre nos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara no período estudado. Durante todo o período de análise, as concentrações de cobre ficaram abaixo do limite estabelecido pela CETESB, que é de 2,0 mg.L⁻¹.

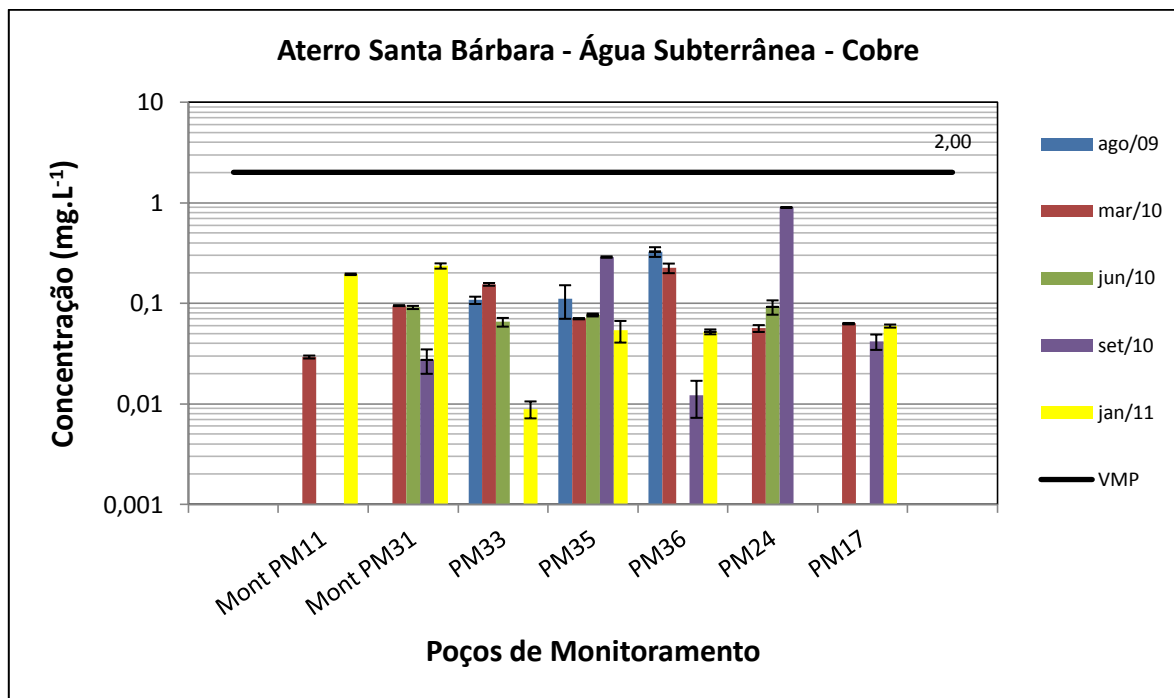


Figura 6.14: Distribuição da concentração de cobre nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.

As variações nas concentrações de chumbo podem ser visualizadas na Figura 6.15, nos poços de monitoramento do Aterro Santa Bárbara nos meses de março e junho de 2010.

Para esses meses tanto os poços de montante PM11 e PM31 e os de jusante apresentaram concentrações de chumbo que excederam o valor máximo permitido ($0,01\text{mg.L}^{-1}$), o que pode estar relacionado à uma fonte de contaminação externa ao aterro. A maior concentração de chumbo foi observada no mês de março de 2010 no poço PM31, localizado à montante do aterro.

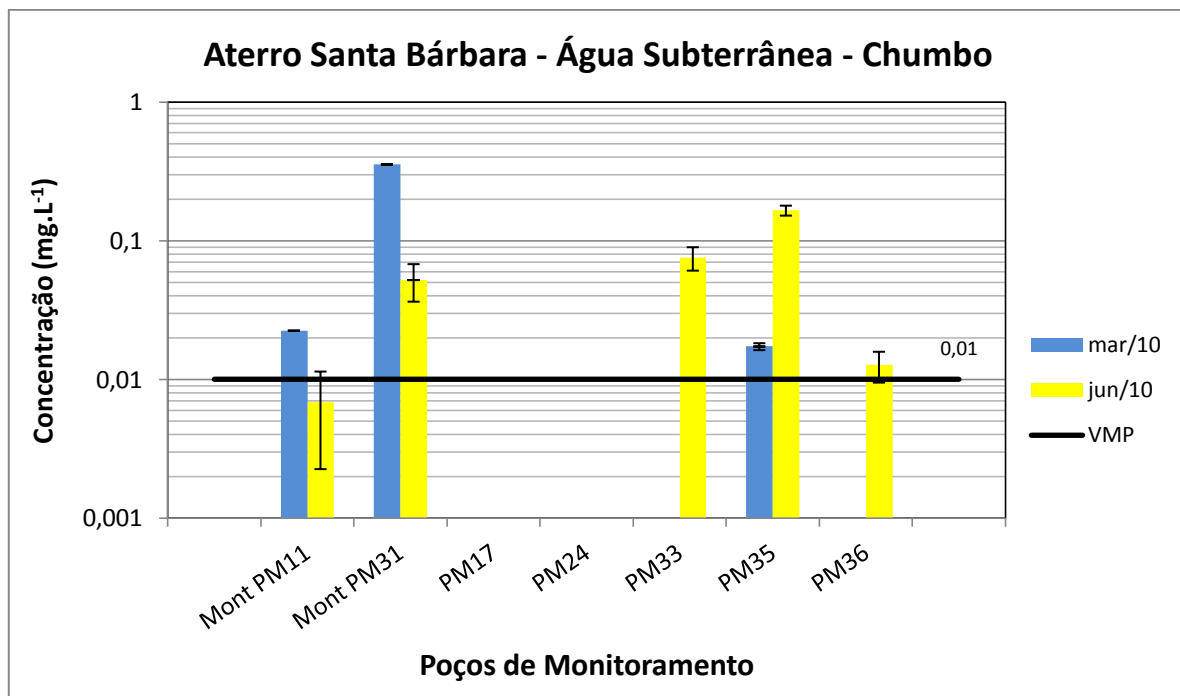


Figura 6.15 – Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea do Aterro Santa Bárbara.

6.5.2 Água superficial no Aterro Santa Bárbara

A Tabela 6.19 apresenta as concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb quantificados pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (SRTXRF) em águas superficiais.

No mês de agosto de 2009 as amostras de água superficial à montante do aterro Santa Bárbara não foram coletadas, e para o ponto à jusante as análises mostram que as concentrações limites foram ultrapassadas para Mn, Fe, Cu e Zn.

Tabela 6.19 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ba e Pb nas amostras de água superficial coletadas nas áreas do Aterro Santa Bárbara.

Concentração (mg.L ⁻¹)								
Pontos	Cr	Mn	Fe*	Ni	Cu*	Zn	Ba	Pb
Agosto 2009								
AS1	nc	Nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
AS2	0,02±0,01	0,22±0,02	3,91±0,42	<LD	0,025±0,001	0,41±0,01	<LD	<LD
Março 2010								
AS1	<LD	0,62±0,01	2,14±0,02	0,018±0,001	0,029±0,006	<LD	0,08±0,02	<LD
AS2	0,04±0,01	3,39±0,05	0,43±0,01	0,082±0,002	0,023±0,002	<LD	0,17±0,07	<LD
Junho 2010								
AS1	0,11±0,01	0,08±0,02	13,04±0,09	0,081±0,009	<LD	0,23±0,02	<LD	0,14±0,02
AS2	0,04±0,02	0,20±0,02	4,63±0,02	0,080±0,002	0,186±0,002	1,75±0,03	<LD	0,50±0,07
Janeiro 2011								
AS1	<LD	0,01±0,01	3,28±0,06	<LD	0,17±0,001	<LD	0,07±0,01	<LD
AS2	nc	Nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
VMP	0,05	0,10	0,3	0,025	0,009	0,18	0,70	0,01

LD: limite de detecção

* Valores dissolvidos

VMP: valor máximo permitido

nc: Não coletada

Para o mês de março as amostras de água superficial coletadas à montante e jusante do aterro apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido para Mn, Fe e Cu, e desta forma a presença destes elementos não pode ser associado a contaminação pelo aterro. No entanto, para o níquel, apenas o ponto localizado à jusante se encontra contaminado (Tabela 6.19).

Em junho de 2010 as análises mostraram que as amostras de água superficial coletadas à montante e jusante do aterro apresentaram concentrações acima do limite para Fe, Ni e Pb, e desta forma não podemos associar a presença destes elementos com o lixo depositado no aterro. No entanto, para o manganês e cobre e, apenas no ponto localizado a jusante as concentrações excederam os valores máximos permitidos. Ainda para este mesmo mês (junho de 2010), apenas o ponto à montante do aterro apresentou um teor de cromo superior ao valor máximo permitido.

Para o mês de janeiro de 2011 não houve coleta de água superficial à jusante do aterro Santa Bárbara (ponto AS2) e de acordo com a Tabela 6.19, as concentrações de cromo, zinco e bário foram inferiores aos valores máximos permitidos na amostra coletada à montante. O elemento cobre apresentou uma concentração quase 20 vezes superior ao valor máximo permitido, que é $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$.

6.6 Concentrações dos metais detectados no Lixão da Pirelli

As concentrações dos elementos considerados potencialmente tóxicos, como Cr, Ni, Cu, Mn e Pb, determinados nas amostras de água subterrânea pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron são apresentados a seguir.

6.6.1 Água Subterrânea no Lixão da Pirelli

A Tabela 6.20 apresenta as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos detectados e quantificados nas amostras de águas subterrâneas coletadas no mês de agosto de 2009.

Como pode ser visto por esta tabela, os poços situados a montante do aterro sanitário, apresentaram teores acima dos valores máximos permitidos para os elementos cromo, manganês, ferro, níquel e bário enquanto que nos poços a jusante as concentrações para os mesmos elementos ficaram abaixo do máximo permitido, com exceção do ferro, onde também os poços de jusante ultrapassaram o valor máximo permitido.

Tabela 6.20 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de agosto de 2009.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM50	0,07±0,01	2,38±0,17	6,90±0,82	0,04±0,01	<LD	0,21±0,01	1,34±0,15
PM04	0,06±0,02	11,37±1,47	13,87±1,15	0,10±0,01	<LD	0,46±0,08	9,81±0,50
PM57	<LD	0,02±0,01	1,94±0,01	<LD	<LD	0,09±0,02	0,08±0,01
PM58	<LD	0,08±0,02	1,44±0,46	<LD	<LD	0,48±0,06	0,14±0,02
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.21 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de março de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
*PM50	0,17±0,01	1,74±0,14	7,01±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	<LD	0,57±0,09
PM04	<LD	50,17±2,98	18,20±0,88	0,15±0,02	0,06±0,01	<LD	16,91±2,31
PM58	<LD	0,69±0,08	1,30±0,14	<LD	<LD	0,25±0,01	0,10±0,03
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

De acordo com a Tabela 6.21, o elemento cromo foi detectado apenas no poço a montante (PM50) mas a concentração foi três vezes superior ao valor máximo permitido de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, nas amostras de água subterrânea coletados no mês de março de 2010.

Os teores de ferro, manganês e chumbo foram superiores ao valor máximo permitido para todos os poços analisados no período de março de 2010 no Lixão da Pirelli.

Na Tabela 6.22 podem ser visualizadas as concentrações de Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, nas amostras de águas subterrâneas coletadas no mês de junho de 2010. Neste período, nenhum dos poços analisados apresentou teores de cromo acima do limite máximo permitido, no entanto foram detectadas altas concentrações de manganês, ferro, níquel e chumbo no poço de monitoramento PM04, localizado à montante do Lixão da Pirelli .

Para o mês de setembro de 2010 (Tabela 6.23) os teores de cromo nas amostras de água subterrânea ficaram abaixo do limite de detecção em todos os poços analisados. Por outro lado, altas concentrações de manganês, ferro, níquel e bário foram observadas no poço de monitoramento PM04, localizado à montante do Lixão da Pirelli. Os teores de cobre e zinco foram inferiores ao limite estabelecido pela legislação.

Pela Tabela 6.24 que mostra os resultados obtidos para as amostras de água subterrânea coletadas no mês de janeiro de 2011, podemos verificar altas concentrações de cromo, manganês, ferro, níquel e bário no poço de monitoramento PM04, localizado à jusante do Lixão da Pirelli.

Tabela 6.22 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento do Lixão Pirelli no mês de junho de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
*PM50	0,04±0,01	0,61±0,02	0,29±0,03	<LD	0,10±0,01	<LD	0,08±0,01
PM04	<LD	44,50±0,92	9,32±0,10	0,20±0,01	0,25±0,02	2,40±0,04	5,00±0,07
PM58	0,04±0,01	0,14±0,01	4,70±0,02	0,02±0,01	0,15±0,01	1,41±0,01	0,07±0,01
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.23 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea dos poços de monitoramento do Lixão Pirelli no mês de setembro de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM50	<LD	0,72±0,01	<LD	0,02±0,01	0,09±0,01	0,04±0,01	0,26±0,01
PM04	<LD	55,29±3,11	5,24±0,21	0,19±0,01	0,10±0,01	0,54±0,04	22,74±0,26
PM57	<LD	0,01±0,01	<LD	<LD	0,01±0,01	<LD	0,04±0,01
PM58	<LD	0,20±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,10±0,01
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

Tabela 6.24 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de janeiro de 2011.

Concentração (mg.L ⁻¹)							
Pontos	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
*PM50	0,01±0,01	0,18±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PM04	0,11±0,02	37,07±0,19	10,48±0,07	0,14±0,02	0,02±0,01	1,36±0,02	16,06±0,05
PM57	0,04±0,01	<LD	0,29±0,02	<LD	0,04±0,01	<LD	<LD
PM58	0,03±0,01	0,69±0,01	<LD	<LD	0,04±0,01	<LD	0,01±0,01
VMP	0,05	0,40	0,30	0,02	2,00	5,00	0,70

LD: limite de detecção

* Poço de montante

VMP: valor máximo permitido

6.6.1.1 Síntese dos resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Mn e Pb nas amostras de água subterrânea – Lixão Pirelli

A Figura 6.16 mostra a distribuição das concentrações de cromo nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento do Lixão Pirelli no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Para o cromo o Valor de Intervenção ($0,05 \text{ mg.L}^{-1}$), ou seja, concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, foi ultrapassada em dois dos quatro poços analisados, sendo um localizado à montante do Lixão (PM50) e o segundo à jusante (PM04).

Os demais poços (PM57 e PM58) apresentaram concentrações de cromo abaixo do Valor de Referência para águas subterrâneas do estado de São Paulo, ou seja, valor menores que $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando que estes poços não recebem influência da pluma de contaminação do referido lixão.

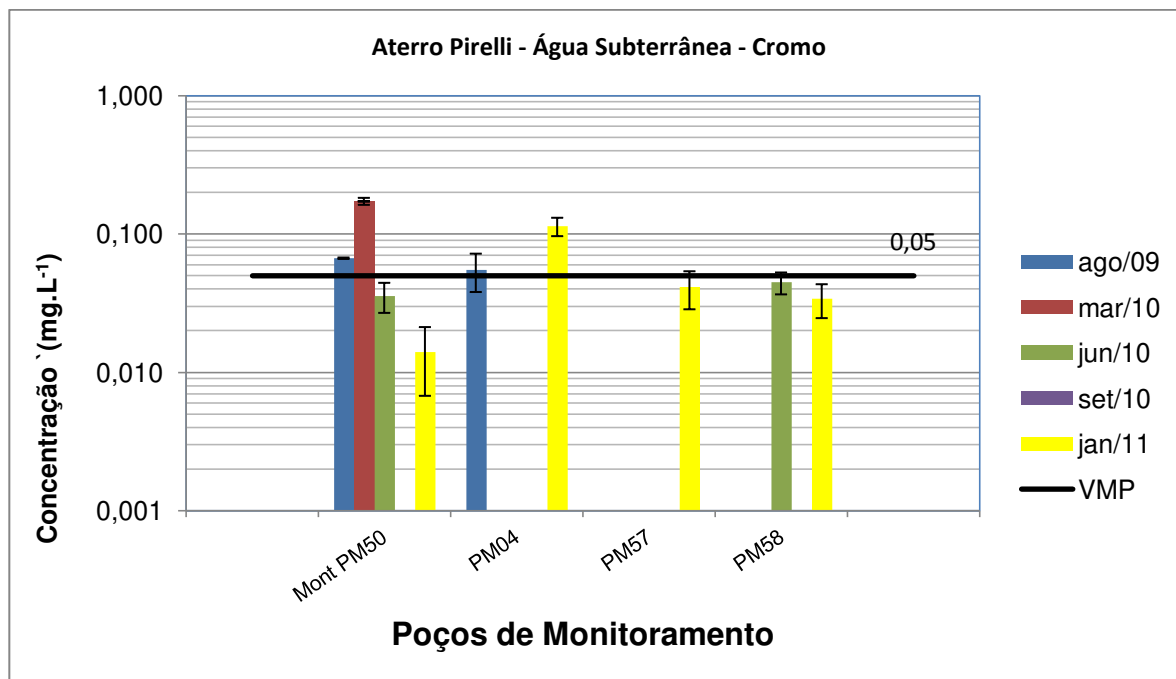


Figura 6.16 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.

As variações das concentrações de níquel nos poços de monitoramento do Lixão Pirelli são apresentadas na Figura 6.17. Verificou-se que, assim como ocorrido para o elemento cromo, o poço PM04 foi o que apresentou as maiores concentrações. Durante todo o período de análise, ou seja, de agosto de 2009 a maio de 2011, o poço apresentou concentrações acima do Valor de Intervenção definido pela CETESB (0,02 mg. L⁻¹).

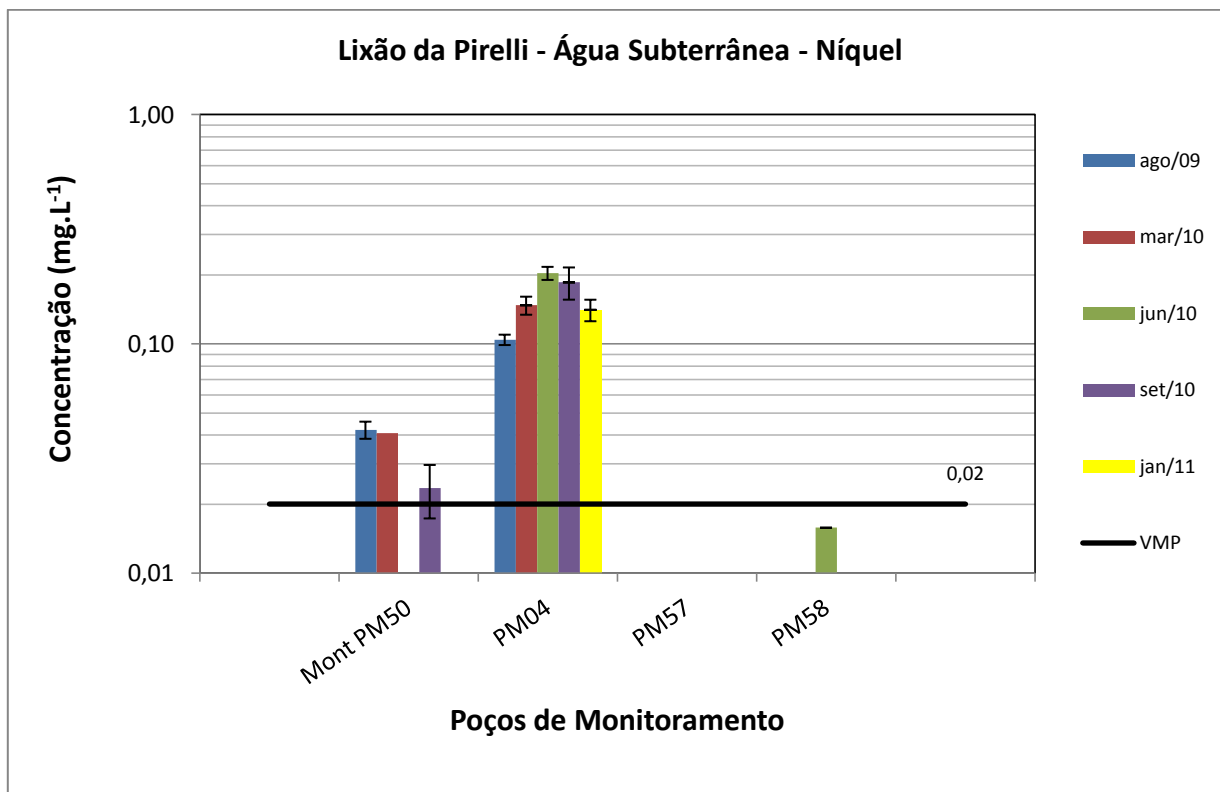


Figura 6.17 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.

Para o elemento manganês as concentrações nos poços de monitoramento do Lixão Pirelli estão apresentadas na Figura 6.18, e o comportamento deste elemento foi o mesmo observado para cromo e níquel, ou seja, o poço PM04 também apresentou elevadas concentrações de manganês.

De acordo com (EZAKI, 2004) as principais fontes de manganês no lixo são as pilhas alcalinas e lâmpadas fluorescentes, e como o Lixão da Pirelli recebia resíduos industriais e perigosos durante seu período de atividade era esperado encontrar altas concentrações desses metais.

A concentração de $0,40 \text{ mg.L}^{-1}$ de manganês é definida pela CETESB como o valor limite para que seja preservada a saúde da população, acima da qual existem riscos. O manganês é um mineral essencial, porém tóxico se absorvido em excesso;

os primeiros sintomas são debilidades musculares, tremores anormais, dor de cabeça, inclinação ao caminhar, salivação e reações psicóticas, podendo desencadear sinais da Doença de Parkinson (SEGURA-MUÑOZ, 2003).

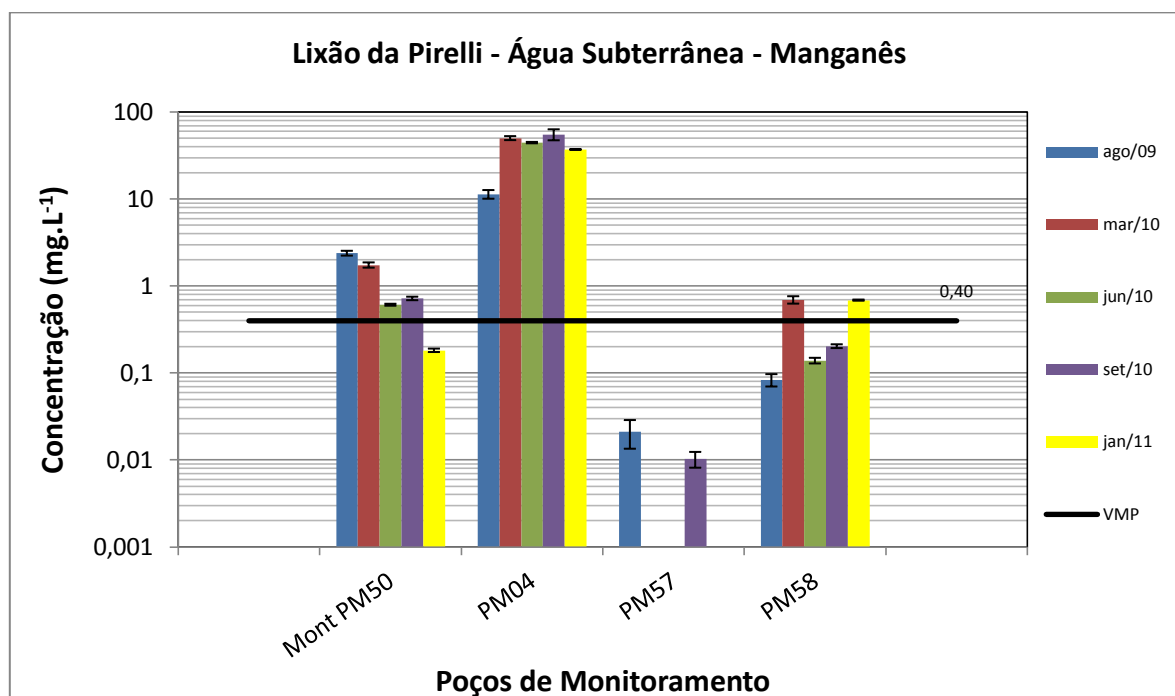


Figura 6.18 - Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.

Um comportamento diferente do observado para cromo, manganês e níquel foi verificado no caso do cobre, que apresentou concentrações abaixo do limite permitido ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) nos poços de monitoramento do Lixão da Pirelli para todo o período estudado (Figura 6.19). Piai *et al.*, no ano de 2006 analisaram as concentrações de cobre em água subterrânea no aterro sanitário de Ribeirão Preto e encontraram valores que variaram de $1,04 \text{ mg.L}^{-1}$ a $20,1 \text{ mg.L}^{-1}$ em poços à jusante do aterro.

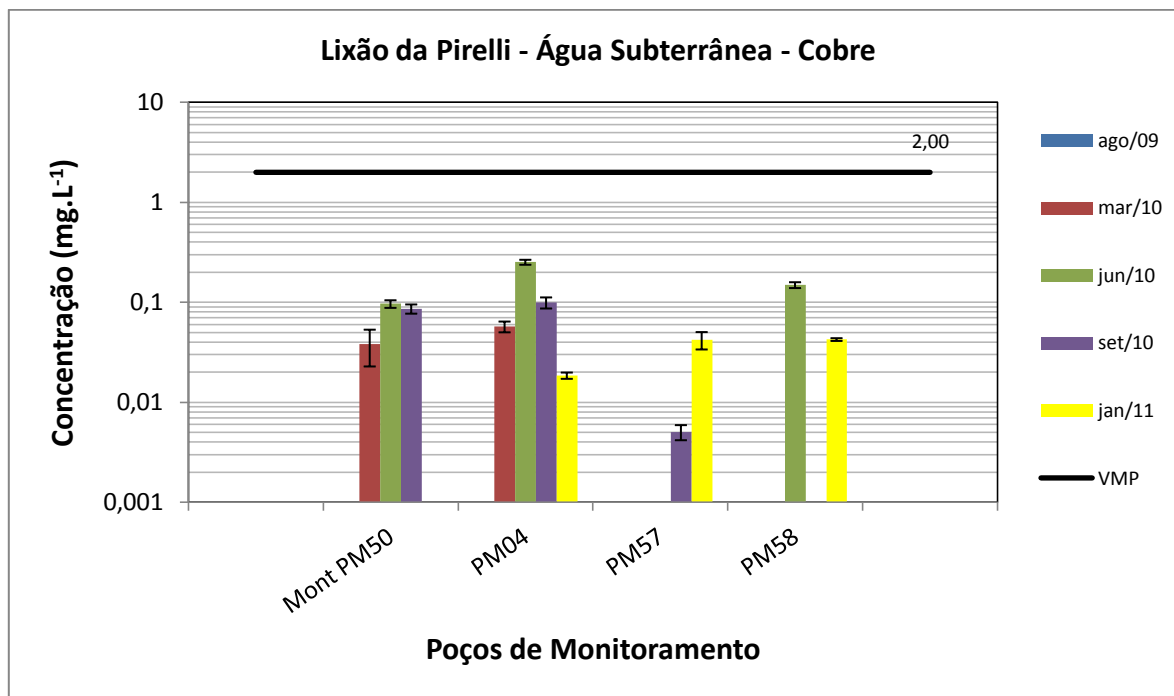


Figura 6.19 - Distribuição da concentração de cobre nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.

A Figura 6.20 apresenta as concentrações médias de chumbo nos poços de monitoramento do Lixão da Pirelli. Foram detectadas concentrações de chumbo acima do valor máximo permitido ($0,01 \text{ mg.L}^{-1}$) nos meses de março e junho de 2010 em todos os poços analisados, ou seja, PM50, PM04 e PM58. O poço de monitoramento PM04 foi o que apresentou as maiores concentrações de chumbo, $16,91 \text{ mg.L}^{-1}$ em março de 2010 e $5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ em junho de 2010, assim como observado para manganês, níquel e cromo.

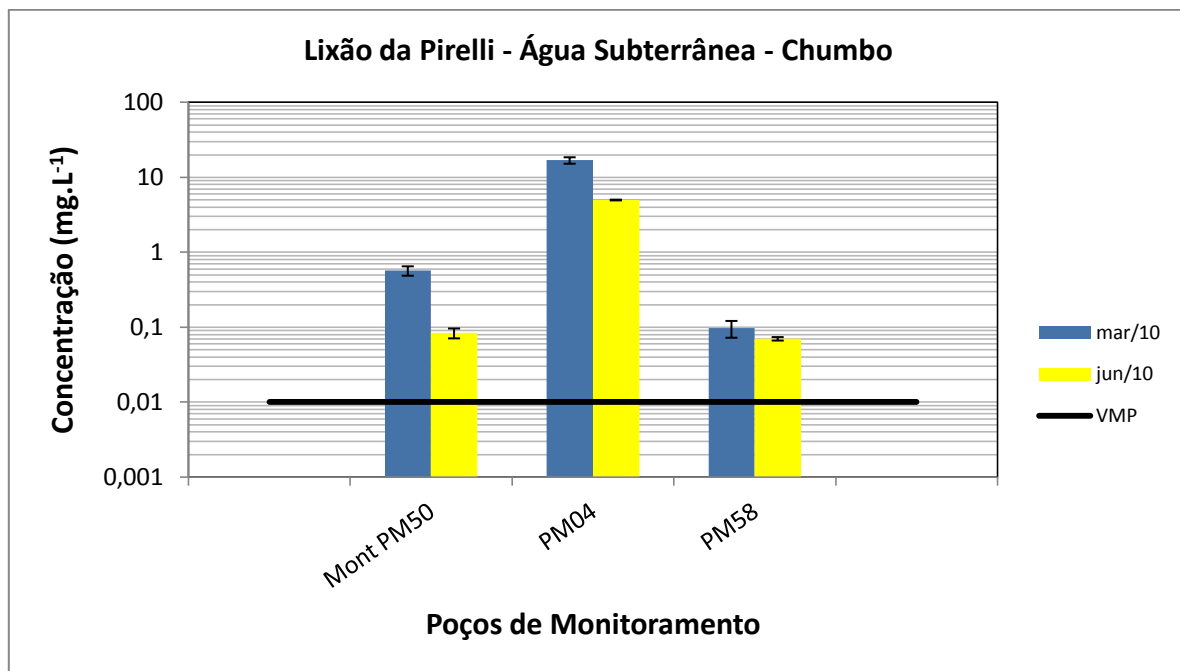


Figura 6.20 - Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea coletadas no Lixão Pirelli.

Segundo o Relatório de Controle Técnico Operacional e Ambiental do Antigo Aterro da Pirelli de abril de 2009 e janeiro de 2010 (RELATORIO PIRELLI, 2009, 2010) o poço PM04 apresentou o maior número de parâmetros com concentrações superiores aos limites máximos permitidos e o mesmo fato foi observado neste trabalho.

6.6.2 Água superficial no Lixão da Pirelli

A Tabelas 6.25 mostra as concentrações dos elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb detectados nas amostras de águas superficiais coletadas no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011 no Lixão da Pirelli.

Tabela 6.25 – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de água superficial coletadas na área do Lixão Pirelli.

Concentração (mg.L ⁻¹)								
Pontos	Cr	Mn	Fe*	Ni	Cu*	Zn	Ba	Pb
Agosto de 2009								
AS1	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
AS2	0,08±0,03	0,88±0,03	2,52±0,31	0,012±0,001	<LD	<LD	0,65±0,15	<LD
Março 2010								
AS1	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
AS2	0,12±0,05	21,73±0,04	0,66±0,01	0,086±0,019	0,152±0,003	<LD	<LD	1,28±0,33
Junho 2010								
AS1	0,01±0,01	0,11±0,01	2,68±0,05	<LD	0,150±0,021	<LD	<LD	0,20±0,03
AS2	<LD	0,04±0,01	1,10±0,04	0,015±0,004	0,350±0,010	<LD	<LD	0,18±0,03
Setembro 2010								
AS1	<LD	0,18±0,03	0,88±0,04	<LD	0,007±0,002	<LD	0,08±0,02	<LD
AS2	<LD	0,01±0,01	0,66±0,01	<LD	0,152±0,003	<LD	0,11±0,01	<LD
Janeiro 2011								
AS1	<LD	0,01±0,01	<LD	<LD	<LD	0,23±0,02	0,08±0,01	<LD
AS2	0,04±0,01	0,05±0,01	<LD	<LD	<LD	9,54±0,08	0,11±0,02	<LD
VMP	0,05	0,1	0,3	0,025	0,009	0,18	0,70	0,01

LD: limite de detecção

* Valores dissolvidos

VMP: valor máximo permitido

nc: não coletada

Nos meses de agosto de 2009 e março de 2010 só foram coletadas águas a jusante do aterro, sendo observadas concentrações acima do limite definido pelo CONAMA para cromo, manganês e ferro em agosto de 2009 e, cromo, manganês, ferro, níquel e chumbo no mês de março de 2010. No entanto, tal contaminação não pode ser relacionada ao despejo de resíduos no Lixão Pirelli visto que a água à montante do córrego não foi amostrada.

Para as amostras de água superficial coletadas em junho de 2010 no Lixão da Pirelli, foram observadas concentrações acima do limite máximo permitido estabelecido pelo CONAMA para ferro, cobre e chumbo, nos dois pontos, a montante e a jusante.

No período de setembro de 2010 foram determinadas concentrações acima do limite definido pelo CONAMA no ponto à montante para manganês e ferro, e à jusante para ferro e cobre, no Lixão da Pirelli.

Nas águas superficiais coletadas em janeiro de 2011 no Lixão da Pirelli, apenas o elemento Zn apresentou concentrações acima do valor máximo CONAMA, nos dois pontos (jusante e montante).

6.7 Síntese dos resultados obtidos para Cr, Ni, Cu, Mn e Pb nas amostras de água superficial – Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli

As Figuras 6.21 a 6.26 mostram as concentrações de Cr, Ni, Mn, Cu e Pb nas amostras de águas superficiais coletadas de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Durante o desenvolvimento do trabalho foi estabelecida uma parceria com a empresa responsável que administra os aterros, sendo eles os responsáveis pela

amostragem da água superficial nos aterros estudados, no entanto, por alguns períodos alguns pontos não foram amostrados.

Para o Lixão da Pirelli nos meses de agosto de 2009 e março de 2010 foram amostrados apenas os pontos a jusante do aterro. No aterro Santa Bárbara, no mês de agosto de 2009 foi amostrado apenas o ponto a jusante do aterro, no mês de setembro de 2010 não houve amostragem e janeiro de 2011 apenas o ponto a montante.

De acordo com a Figura 6.21 as maiores concentrações de cromo foram observadas nas amostras coletadas a jusante do aterro sanitário Delta em agosto de 2009 e janeiro de 2011. Estes teores estão acima do limite imposto pela Resolução 430/2011 do CONAMA que é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. As concentrações de cromo encontradas no Aterro Santa Bárbara ultrapassaram o limite acima citado apenas em junho de 2010 no ponto à montante, e desta forma, não podemos indicar que houve interferência desse aterro.

No Lixão da Pirelli, embora o valor máximo permitido para cromo tenha sido ultrapassado nos meses de agosto de 2009 e, março de 2010 não podemos inferir que estes teores elevados estejam relacionados com a deposição de resíduos no Lixão visto que não temos informações do ponto à montante.

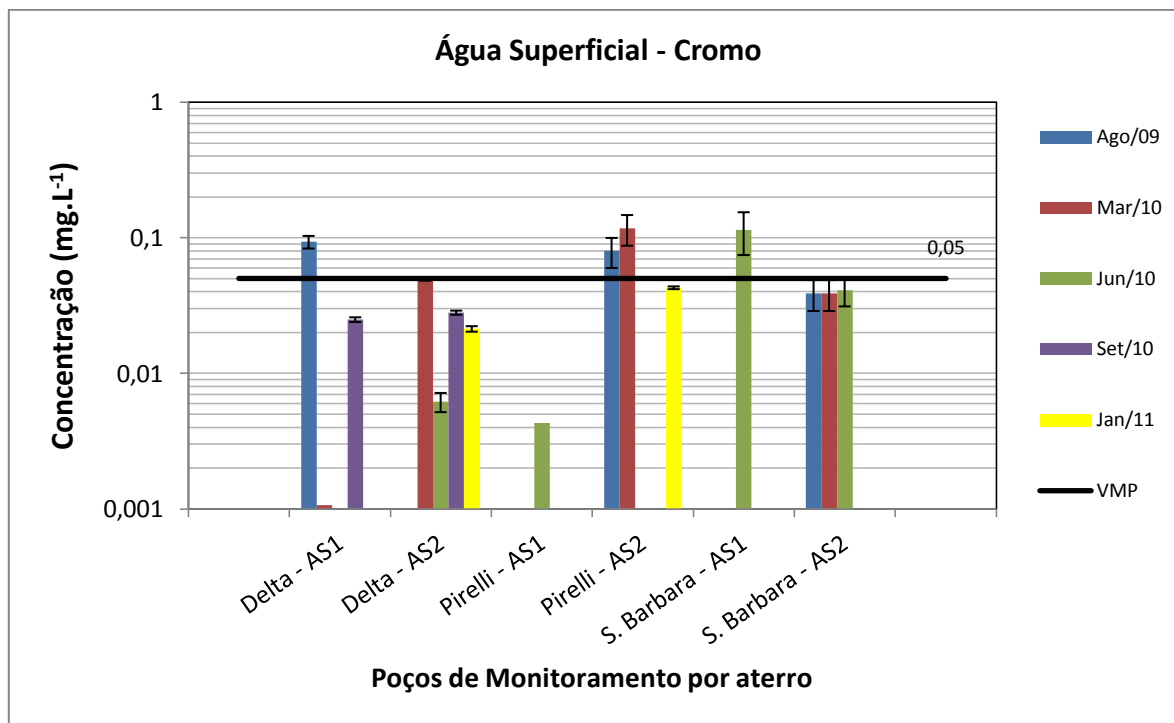


Figura 6.21 - Distribuição da concentração de cromo nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.

As menores concentrações de níquel foram encontradas no aterro Delta, diferente do observado para cromo, ficando abaixo do limite estabelecido pela Resolução 430/2011 do CONAMA durante todo período amostrado (Figura 6.22).

No Aterro Santa Bárbara no mês de março de 2010, as amostras coletadas a montante apresentaram concentração de níquel acima do limite de 0,025 mg.L⁻¹ indicando uma possível contaminação por níquel proveniente do aterro. No mês de junho de 2010, os pontos à montante e à jusante apresentaram concentrações acima do limite permitido e neste caso, não podemos associar com os resíduos depositados no aterro.

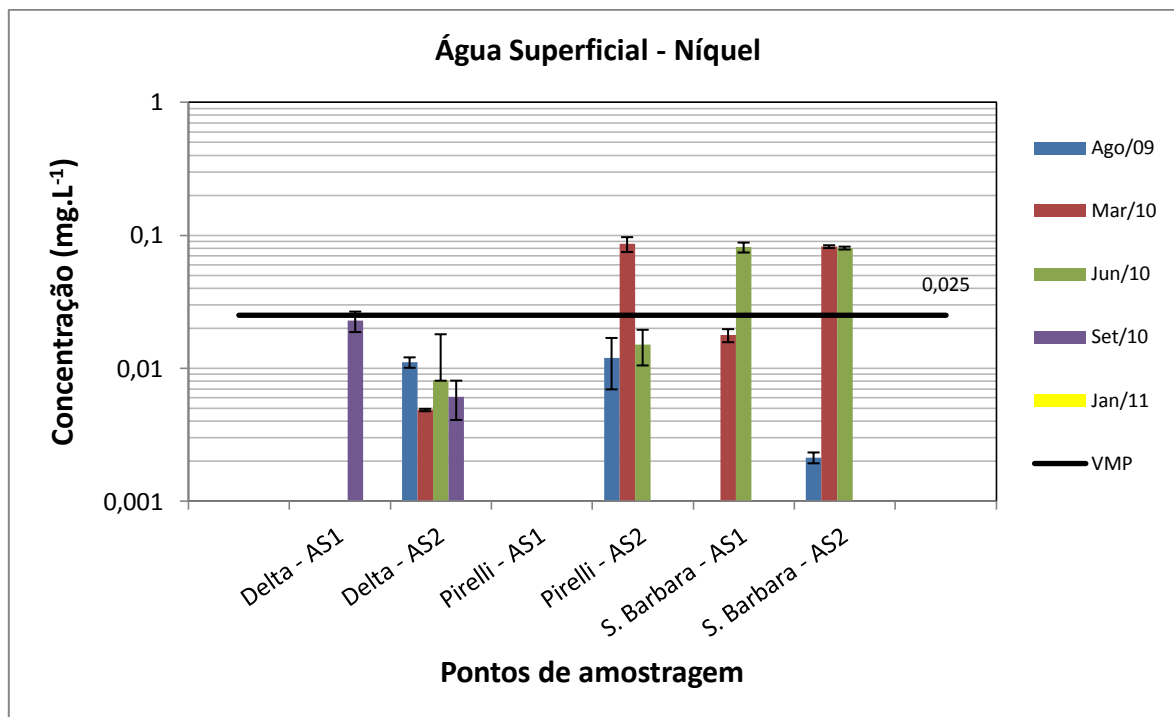


Figura 6.22 - Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.

Pela Figura 6.23 podemos verificar que aproximadamente 70% das amostras analisadas nos aterros Delta, Santa Barbara e Lixão da Pirelli apresentaram elevadas concentrações de manganês, sendo que os teores mais altos foram observados nos pontos à jusante do Lixão da Pirelli, Aterro Delta e Aterro Santa Bárbara, respectivamente.

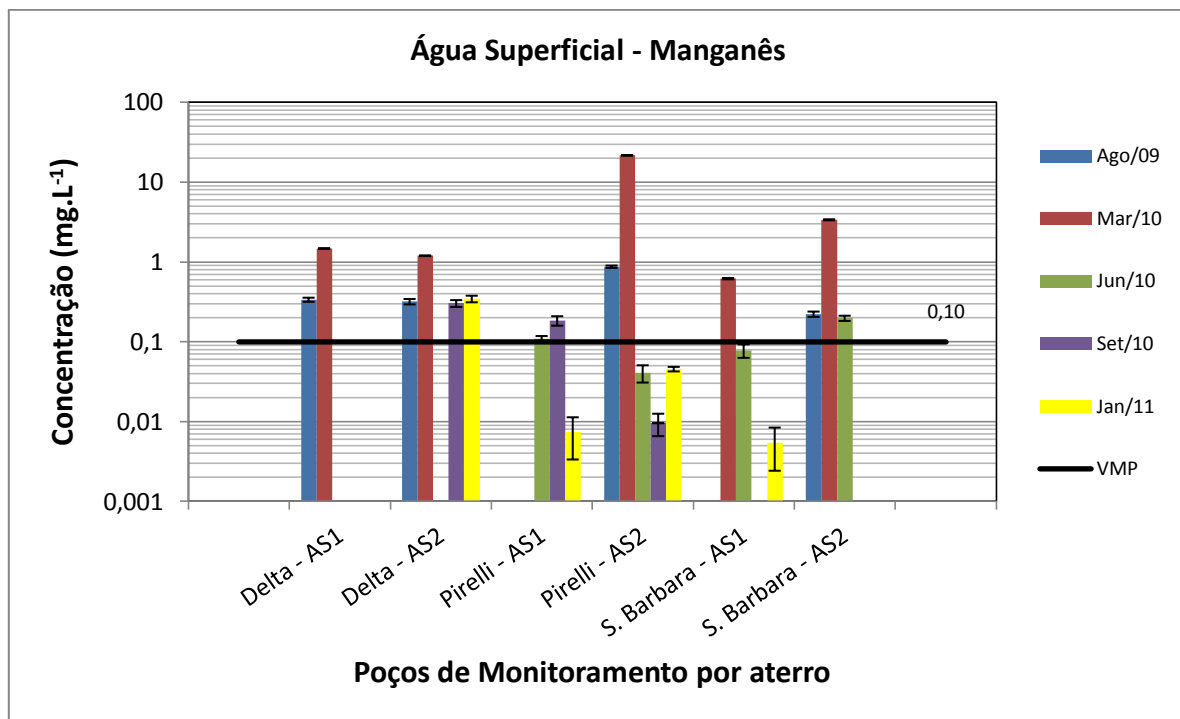


Figura 6.23 - Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.

Em relação ao cobre, dos pontos amostrados, apenas o ponto a jusante no mês de setembro de 2010 apresentou concentrações inferiores ao valor máximo permitido, como pode ser visto pela Figura 6.24. O cobre apesar de se tratar de um elemento essencial para todas as formas de vida, em altos níveis pode provocar problemas gastrointestinais, como diarreia, dor abdominal, náusea e vômito (PIZARRO *et al.*, 1999).

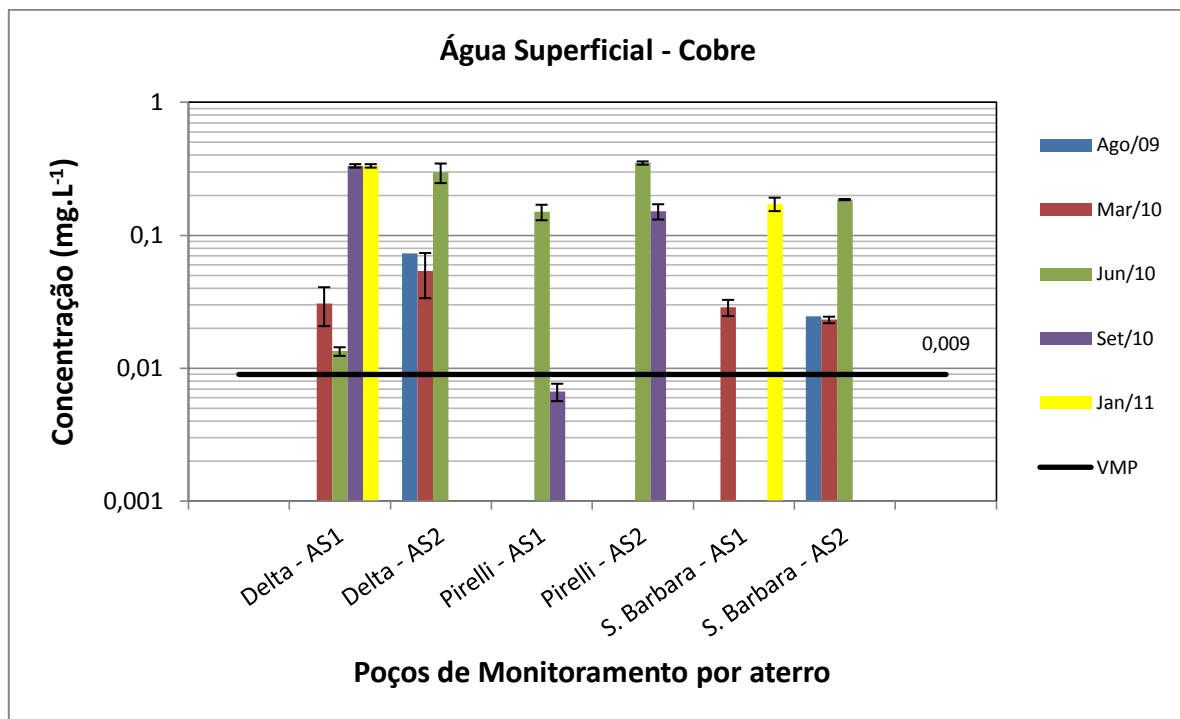


Figura 6.24 - Distribuição da concentração de cobre na água superficial dos aterros Delta, Pirelli e Santa Bárbara.

De acordo com Figura 6.25 podemos observar concentrações de chumbo bem acima do valor máximo permitido de 0,01 mg.L⁻¹ em todas as amostras de água superficial nos meses de março e junho de 2010, para os três locais de disposição de resíduos da cidade de Campinas.

As águas superficiais podem apresentar altas concentrações de chumbo advindas do lixo, cujas principais fontes são as baterias de celular e tubos de monitores, além do escoamento superficial. O consumo de águas contaminadas com níveis elevados de chumbo pode diminuir o tempo de reação, causar fraqueza nos dedos, pulsos e tornozelos, afetar a memória e danificar o sistema reprodutivo masculino, visto que as águas superficiais são as principais fontes de abastecimento humano no Brasil.

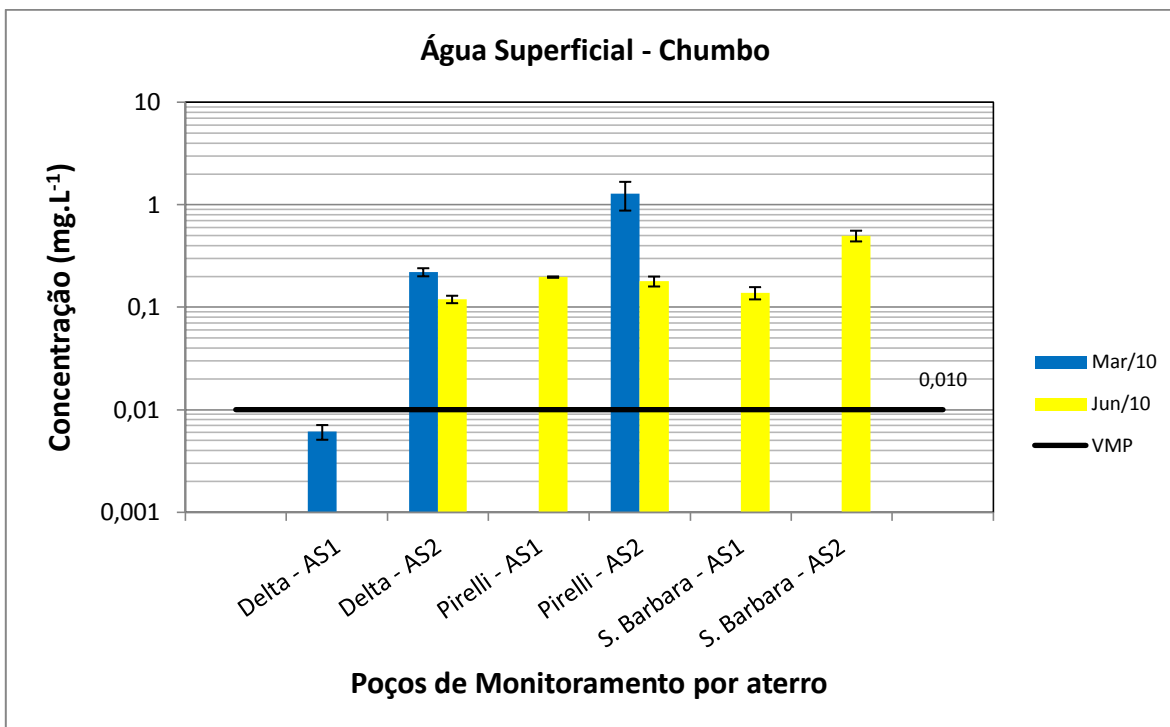


Figura 6.25 - Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água superficial dos Aterros Delta, Santa Bárbara e Lixão da Pirelli.

6.8 Resultados obtidos nas amostras de chorume – Aterros Delta e Santa Bárbara e, Lixão da Pirelli

A Tabela 6.26 apresenta as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos detectados nas amostras de chorume coletadas de agosto de 2009 a janeiro de 2011, nos Aterro Delta, Santa Bárbara e, Lixão da Pirelli.

Pela Tabela 6.26 podemos observar que para o mês de agosto de 2009 apenas o Mn no Lixão da Pirelli apresentou concentração acima do valor máximo permitido.

Tabela 6.26 - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras de chorume coletadas no Aterro Delta e Santa Bárbara e, Lixão da Pirelli no período de agosto de 2009 a janeiro de 2011.

Aterro	Concentração (mg.L ⁻¹)						
	Cr	Mn	Fe	Ni*	Cu	Zn*	Pb*
Agosto 2009							
Delta	0,01±0,01	0,17±0,03	1,72±0,14	0,12±0,01	0,05±0,01	0,17±0,01	0,21±0,02
Pirelli	<LD	2,14±0,10	0,68±0,10	<LD	0,16±0,09	0,28±0,02	0,04±0,01
Março 2010							
Delta	0,24±0,07	0,30±0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33±0,01
Pirelli	0,29±0,04	0,10±0,01	<LD	<LD	<LD	0,17±0,01	<LD
Santa Bárbara	<LD	10,25±0,05	19,34±0,55	<LD	0,23±0,04	3,35±0,03	0,04±0,01
Junho de 2010							
Delta	0,33±0,04	0,67±0,16	<LD	0,05±0,01	<LD	0,10±0,01	0,13±0,03
Pirelli	1,25±0,21	71,18±0,09	192,75±1,08	<LD	1,16±0,01	0,35±0,01	<LD
Santa Bárbara	0,20±0,05	3,83±0,06	10,02±0,26	<LD	2,06±0,10	4,52±0,02	0,31±0,01
Setembro 2010							
Delta	0,44±0,14	0,78±0,33	17,63±0,45	0,08±0,01	1,70±0,03	<LD	0,13±0,03
Pirelli	0,02±0,01	<LD	<LD	0,11±0,01	<LD	<LD	<LD
Santa Bárbara	0,24±0,05	0,63±0,17	12,29±0,31	<LD	1,24±0,07	66,68±1,40	0,31±0,01
Janeiro 2011							
Delta	3,50±1,25	0,17±0,02	<LD	<LD	0,06±0,02	<LD	0,09±0,02
Pirelli	1,26±0,01	0,14±0,01	0,31± 0,16	<LD	0,11±0,01	<LD	<LD
Santa Bárbara	0,83±0,01	0,14±0,01	0,75± 0,11	<LD	0,70±0,01	<LD	<LD
VMP	1,0	1,00	15,00	2,00	1,00	5,00	0,50

LD: limite de detecção

VMP: valor máximo permitido

*Valores totais

Os teores de Mn e Fe excederam o valor máximo permitido no Aterro Santa Bárbara nos meses de março e junho de 2010. Concentrações acima do permitido foram observadas também para cromo e cobre no Lixão da Pirelli e no Aterro Santa Bárbara durante as coletas do mês de junho de 2010.

No mês de setembro de 2010 os elementos cujas concentrações excederam o valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 430/2011 foram, ferro e cobre no aterro Delta e, ferro e zinco no Aterro Santa Bárbara.

No mês de janeiro de 2011 as concentrações de cromo no Lixão da Pirelli excederam o valor máximo permitido, enquanto que os outros elementos considerados potencialmente tóxicos ficaram abaixo dos valores máximos permitidos estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011. Possivelmente o decréscimo na concentração destes elementos está associado ao índice pluviométrico.

6.8.1 Síntese dos resultados obtidos nas amostras de chorume – Aterro Delta, Aterro Santa Bárbara e Lixão da Pirelli

Neste trabalho, durante todo o período analisado apenas os elementos Mn, Fe e Cu apresentaram concentrações que extrapolaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011.

A tabela 6.27 apresenta a média das concentrações das amostragens com valores acima do limite de detecção encontrados em cada aterro para os elementos Mn, Ni, Cu, Zn e Pb, assim como uma comparação com valores obtidos por outros autores.

Tabela 6.27 - Média das concentrações de chorume em comparação com valores encontrados na literatura.

Aterros	Concentração média (mg.L ⁻¹)				
	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
Delta	0,42±0,12	0,08±0,01	0,60±0,02	0,14±0,01	0,19±0,02
Santa Bárbara	3,7±0,07	--	1,06±0,06	24,90±0,48	0,22±0,01
Pirelli	18,39±0,08	0,11±0,01	0,48±0,04	0,27±0,01	0,04±0,01
Celere <i>et al.</i>, 2007	0,67	--	--	8,43	2,09
Cort <i>et al.</i>, 2008	6,67	--	0,02	4,85	0,32
Cort <i>et al.</i>, 2008	3,78	--	0,09	2,45	0,65
Sisinno, 1996	0,35	0,14	0,24	0,68	0,13
VMP CONAMA 430/11	1,00	2,00	1,00	5,00	0,50

Entre os fatores que influenciam as características do chorume está a idade do aterro e os materiais nele depositados, dessa forma a comparação das concentrações de poluentes encontradas requer cuidados.

O Aterro Delta e Santa Bárbara são definidos como aterros sanitários, onde há sistemas de confinamento e tratamento dos poluentes além do controle no recebimento dos materiais, no entanto, o aterro desativado da Pirelli funcionou por muito tempo como local de depósito sem controle no recebimento do material depositado.

Segundo Castilhos Jr, 1988, a fração da matéria orgânica aparece como fonte principal dos metais Ni, Cu, Pb e Zn, e dessa forma, apenas o Aterro Santa Bárbara extrapolou os limites para esses metais.

No estudo realizado por Kujara *et al*, 1997 foram dosados níveis de metais pesados no chorume coletado no Depósito Municipal de Lixo de Porto Alegre,

responsável por receber resíduos de origem urbana. Os níveis máximos e mínimos de metais dosados foram: 0,01 a 0,015mg.L⁻¹ para Cu e 0,07 a 20,5 mg.L⁻¹ para Mn. As concentrações reportadas para manganês são similares as observadas neste trabalho.

Oliveira & Jucá citaram valores máximos e mínimos de: 0,2 a 2,9 mg.L⁻¹ para Cu, de 0,01 a 1,5 mg.L⁻¹ para Pb e de 0,01 a 35 mg.L⁻¹ para Mn, em amostras de chorume coletadas no Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca, situado na região metropolitana de Recife, Pernambuco, mostrando uma grande variação nas concentrações destes elementos.

Nos estudos desenvolvidos por Sisino, 1996 no aterro controlado Morro do Céu em Niterói e por Nobrega *et al*, 2008 no Lixão do Roger, na Paraíba, obtiveram concentrações de Mn, Cu, Zn e Pb abaixo do valor máximo permitido assim como foi observado neste trabalho para o Aterro Delta.

Desta forma, os estudos indicam que as variações nas concentrações de metais pesados em amostras de chorume não possuem um padrão, visto que outros fatores são capazes de interferir e disponibilizar ou não os metais presentes nos resíduos depositados nos aterros.

7. CONCLUSÕES

Com o uso da técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron foi possível realizar a análise qualitativa e quantitativa das amostras de água subterrânea, água superficial e chorume e compara-los com a legislação vigente.

Ao se avaliar o teor de metais pesados nas águas subterrâneas coletadas no Aterro Delta pode-se verificar que os poços localizados à montante do aterro Delta, apresentaram baixas concentrações de cromo e manganês, enquanto os poços situados à jusante apresentaram teores acima dos valores máximos permitidos, capaz de colocar em riscos a saúde da população.

Os poços localizados à jusante do Aterro Delta, PM112 e PM113, apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido pela legislação para cromo e níquel em todas as medidas realizadas. Enquanto que para cobre, nenhum dos poços analisados excedeu o valor máximo permitido. Valores de concentração acima do permitido para o elemento chumbo foram verificadas no mês de março e junho de 2010 nos poços localizados à montante do Aterro Delta.

As concentrações médias nos períodos detectados das amostras de chorume coletadas no Aterro Delta não extrapolaram os valores máximos permitidos durante todo o período estudado Mn, Ni, Cu, Zn e Pb.

A avaliação do Aterro Santa Bárbara permite concluir que uma fonte de contaminação externa ao aterro pode ser responsável pela alta concentração de níquel, manganês e chumbo em um poço localizado a montante do aterro (PM31). Para o outro poço à montante (PM11), as concentrações de níquel e manganês permaneceram abaixo do valor máximo permitido. Quanto ao cobre as concentrações observadas foram inferiores ao limite estabelecido pela CETESB ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) durante todo o período estudado.

As concentrações médias nas amostras de chorume coletadas no Aterro Santa Bárbara extrapolaram o limite permitido para os elementos manganês, cobre e zinco.

Concentrações elevadas de manganês, cromo e níquel foram observadas no poço de monitoramento PM04 do Lixão Pirelli. Além disso, tanto os poços de montante quanto os poços de jusante, apresentaram contaminação por chumbo, colocando em risco a saúde da população.

Quanto às amostras de chorume coletadas no lixão Pirelli as concentrações de manganês extrapolaram a concentração limite estabelecida pelo CONAMA, 2011.

Para as águas superficiais localizadas nas proximidades dos aterros estudados, os elementos manganês, cobre e chumbo, extrapolaram o valor máximo permitido pela legislação na maioria dos pontos analisados. No entanto, estes resultados não permitem estabelecer uma influência direta dos aterros na qualidade das águas superficiais, uma vez que em alguns períodos as coletas não foram realizadas, e, além disso, os rios são os principais receptores de carga poluidora difusa e dos despejos de efluentes, que são capazes de alterar as concentrações naturais de diversos metais analisados.

Os resultados apresentados fornecem informações da qualidade das águas subterrâneas e superficiais nos locais de disposição de resíduos sólidos de

Campinas, auxiliando na tomada de decisões para o gerenciamento da qualidade da água dos mananciais subterrâneos e superficiais do entorno do aterro.

Torna-se necessária a adoção de medidas que evitem o contato direto e o consumo pela população das águas, superficiais e subterrâneas contaminadas por alguns elementos potencialmente tóxicos. Além disso, a adoção de ações para o controle da poluição difusa e da adequação dos sistemas de tratamentos existentes.

Como sugestão de trabalhos futuros a caracterização dos solos e dos resíduos depositados nos aterros estudados quanto à presença de metais fornecerá informações importantes capazes de indicar possíveis fontes de contaminação principalmente das águas superficiais e subterrâneas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma NBR 10004 – Resíduo Sólido – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

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

ALLARD, B. Groundwater. In SALBU, B.; STEINNES E. (Eds). **Trace Elements in natural waters**. Boca Raton: CRC Press, 1995. Cap 7, p.151-176.

ANZECC/ARMCANZ - **Australian Guidelines for Water Quality Monitoring and Reporting**. October, 2000. In: <http://www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/#monitor>. Acesso em 20 de fevereiro de 2010.

APHA. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21a edição, Washington, EUA, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 8849: **Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos**, 1985.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Draft**

Toxicological profile for Chromium. Syracuse: U.S Department of Health & Human Services, 2008.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead.** Atlanta, 1993. 307p.

BENVENUTO, C. **Resíduos sólidos em pequenas comunidades: aspectos construtivos e ambientais, vantagens e desvantagens.** Seminário sobre Resíduos Sólidos - RESID 2004. ABGE. São Paulo, 2004

BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos.** Publicação EESC-USP São Carlos, SP.1999

BISORDI, M.; GONÇALVES, A.; CAMARGO, M.; MILANO, F. O **processo de transformação de lixo em aterro sanitário.** Seminário sobre resíduos sólidos - RESID 2004. Anais. ABGE, São Paulo, 2004.

BIZZZO, W. Situação e perspectivas da destinação e tratamento de resíduos sólidos em Campinas, In: I Workshop Internacional Brasil-Japão Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, Campinas, 2003.

BNDES/FINAME/BNESPARG. **Cadernos de infra-estrutura. Saneamento Ambiental. FOCO: Resíduos Sólidos urbanos.** Rio de Janeiro, 1998.

BOSCOV, M.E.G. **Geotecnia Ambiental.** São Paulo, SP: Ed. Oficina de Textos, 2008, 248p.

CAMPBELL, D.J.V. An universal approach to landfill management acknowledging local criteria for site design. In: INTERNATIONAL LANDFILL SYMPOSIUM, 3., 1991, Caligari. **Proceedings...** Caligari, 1991.

CAMPINAS, P.M.D. **Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos.** Campinas: PMC, 1996.

CANTERAS, F.B. **Avaliação da qualidade do ar na cidade de Limeira (SP)**

- empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron.** 2010. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- CARDOSO, L.M.N.; CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do Cádmio e seus Compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 6, 121 p., 2001.
- CASAGRANDE, E. **Avaliação da Eficiência de Rochas de Arenito como Meio Filtrante em Filtros Anaeróbios para Tratamento de Chorume.** 76 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2006.
- CASTILHOS Jr. A. B. **Estimativa da distribuição e dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 1988.
- CASTILHOS Jr., A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D. **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte.** PROSAB, Rede Cooperativa de Pesquisas. Alternativas de disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades. Capítulo 2. Principais Processos de Degradação de Resíduos Sólidos Urbanos. Florianópolis. SC. Brasil, 2003.
- CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A.S.; TREVILATO, T.M.B.; SEGURA-MUÑOZ, S.I. **Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública.** Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, abr. 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2007000400021&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 30 de maio. 2012.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Lei Estadual nº

12.300 de 16 de março de 2006. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/legislacao/estadual/leis/2006_Lei_Est_12300.pdf> Acesso em 16 mar. 2008.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. CETESB, Secretaria de Estado do Meio Ambiente; Coord. Dorothy C.P. Casarini, Cláudio L. Dias. São Paulo : CETESB, 2001. Série Relatórios Ambientais. 73 p.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria CETESB No. 195–2005-E, de 23 de novembro de 2005, que dispõe sobre a “**aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005** em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências”.

CINTRA, F.H.; HAMADA, J.; CASTILHO FILHO, G.S. **Fatores que Afetam a Qualidade do Chorume Gerado em Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos**. VI SIBESA - Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Vitória – ES, 2002.

CINTRA, I.S. **Um Estudo da Caracterização Física dos Resíduos Domésticos do Bairro Cidade Nova em Belo Horizonte - MG**. 1994. 92 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1994.

CNPEM. Centro Nacional de Pesquisas em Energias e Materiais. Campinas. Disponível em <http://www.cnpem.org.br/>>. Acesso em 10 out. 2012.

COELHO, E.J. **Sistema de aproveitamento de lixo urbano: uma avaliação sócio-econômica**. 1994. Dissertação (Mestrado em Economia Rural) – Departamento de Economia Rural, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG). 1994.

COELHO, E.J. **Sistema de aproveitamento de lixo urbano:** uma avaliação sócio-econômica. 1994. Dissertação (Mestrado em Economia Rural) – Departamento de Economia Rural, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG). 1994.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução Nº 357**, de 17 de março de 2005, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”.

____ Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução Nº 397**, de 3 de abril de 2008, que “altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução CONAMA Nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”.

CORREA, A.C.S.; SOUZA, N.M.; CARVALHO, J.C. **Parâmetros de solos tropicais para definição de modelo de atenuação de contaminantes.** IV Simpósio Brasileiro de Geossintéticos. Anais - texto completo. Porto Alegre, 2003

COSTA, R. S. S.; CARMO, M. G. T.; SAUNDERS, C.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O.; SIMABUCO, S. M. Trace elements content of colostrum milk in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis.** V. 15, p. 27-33, 2002.

CSD-GEOKLOCK Geologia e Engenharia Ambiental Ltda. 1994. **Caracterização de Risco Ambiental do Antigo Aterro Sanitário "Pirelli"** - Volume I - 28 de Dezembro de 1994.

DUARTE, R.P.S.; PASQUAL, A. Avaliação de Cádmio (Cd), Chumbo (Pb),

Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos, **Energia na Agricultura**, v.15, n. 1, p. 46-58, 2000.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" – A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EGREJA FILHO, F.B. **Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**. 1993. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

ESTEVAM, M. Utilização de softwares em análises espectrais de XRF, **LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, v. 09, n. 02, 2005.

EZAKI, S. **Íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Ni) associados a solos de cobertura de resíduos sólidos em dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo-SP**. Dissertação (Mestrado em Hidrogeologia) – Instituto de Geologia, Universidade de São Paulo, 2004.

FAZZA, E.V. **Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões Graminha e Águas da Serra na cidade de Limeira – SP**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FIALHO, M.A. **Para onde vai o que sobra: o destino final dos resíduos sólidos na Grande São Paulo**. 1998. Dissertação (Mestrado em Filosofia, Letras e Ciências Humanas) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

FLORA, S. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. **Carcinogenesis**, v.21, n.4, p.533-41, 2000.

GARCIA I., DORRORONSO C. Contaminacion Del Suelo. Curso: Tecnologia de Suelos. Tema 15. Disponível <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/dina.htm>. Acesso em 4 de abril de 2010.

GEO-RADAR Levantamentos Geofísicos. 2002. **Levantamento Geofísico Utilizando o Método Eletromagnético Indutivo (Em) no Aterro Sanitário de Santa Bárbara, Município de Campinas – SP**. Relatório Técnico, Junho de 2002.

Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: 2001. Disponível em: <<http://www.resol.com.br/cartilha>>. Acesso em 02 fev. 2006, 13h06min.

GROSSI, M.G.L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através da determinação de metais pesados e substancias orgânicas tóxicas**. 1993. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GROSSI, M.G.L; VALENTE, J.P.S. **Educação Ambiental: Lixo domiciliar**. São Paulo: Fundacentro, 2001.

IBAM - Instituto Brasileiro de Administração Municipal. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**, coord. Vzeibil, V., Rio de Janeiro, 2001.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de

Saneamento Básico, 2000. Disponível em: <
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/default.shtm> > Acesso em: 23 de Novembro de 2009.

IPT/CEMPRE – INSTITUTO DE PESQUISAS
TECNOLÓGICAS/COMPROMISSO EMPRESARIAL COM A
RECICLAGEM. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado.**
2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

JORGE, F.N., BAPTIST, E., GONÇALVES, A. **Monitoramento em aterros sanitários nas fases de encerramento e de recuperação: desempenhos mecânico e ambiental**, In: RESID'2004 – Seminário sobre Resíduos Sólidos, São Paulo: ABGE, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. A (1992) **Trace Elements in Soils and Plants**. 2nd. ed. Boca Raton, CRC Press.

KELLER, A.H., VERA R.A. & BRIONES, M. E. **Estudio a escala de laboratorio para La determinación de los parámetros hidrológicos óptimos para La generación de metano em rellenos sanitarios em Chile**. Proyecto de Investigación nº 202.788/2001. Universidad Católica de Valparaíso, Chile, 2002.

KUAJARA O., SANCHES J.C.D., BALLESTRIN R.A., TEIXEIRA E.C.. **Environmental monitoring of the North Porto Alegre landfill, Brazil**. Water Environment Research 1997.

LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 330A, p. 501-506, 1993.

LIBÂNIO, P.A.C. **Avaliação da Eficiência e Aplicabilidade de um Sistema Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos e de Chorume**. Dissertação

(Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

LIMA, L.M.Q. **Tratamento de Lixo**. São Paulo: Hermus, 1995.

MALAVOLTA, E. (1994) Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados – Mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica. 153p.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 150p. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MCLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. (1992) Behavior of Metals in Soils. USEPA-United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018 **Ground Water Issue**, October 1992. 25p.

MORAES, L.M.B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXFR) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MORAES, P.B.; BERTAZZOLI, R. **Degradação fotoeletroquímica de chorume de lixo gerado em aterros sanitários**. In: Workshop Brasil-Japão, 3. CORI – UNICAMP. Campinas:, 24p. 2005. Disponível em: <http://www.cori.rei.unicamp.br/BrasilJapao3/Trabalhos2005/>. Acesso em: 5 mai. 2007.

MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; DE JESUS, E. F. O. - Heavy

Metals in 187 Groundwater using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Analysis. **Instrumentation Science & Technology**, 34: 567–585, 2006.

MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. - Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR-TXRF. **Instrumentation Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 73-85, 2005.

MUÑOZ, S.I.S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: Avaliação dos níveis de metais pesados**. 2002. Tese (Doutorado) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

ANEXOS

ANEXO 1 - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO DO ATERRO DELTA

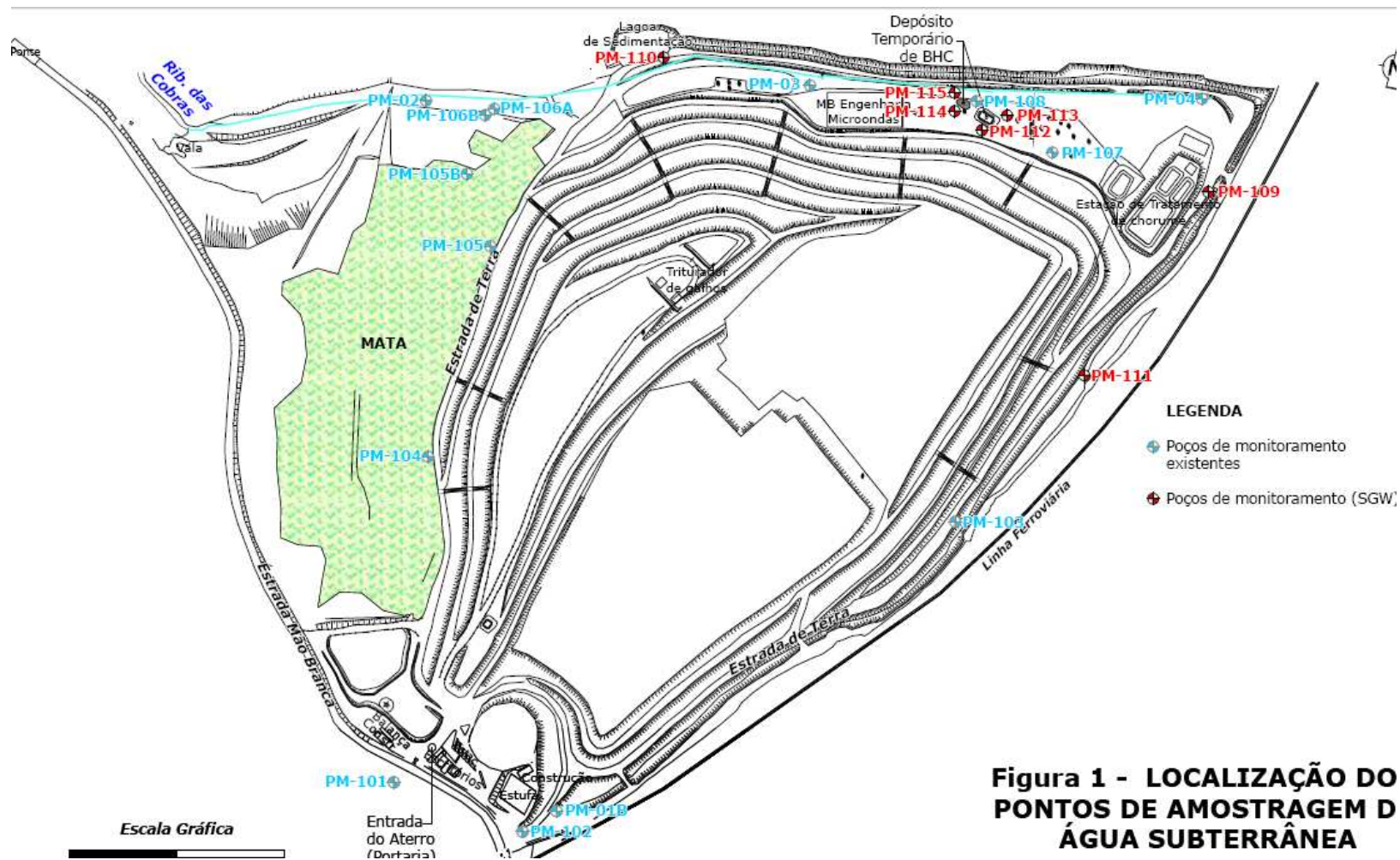
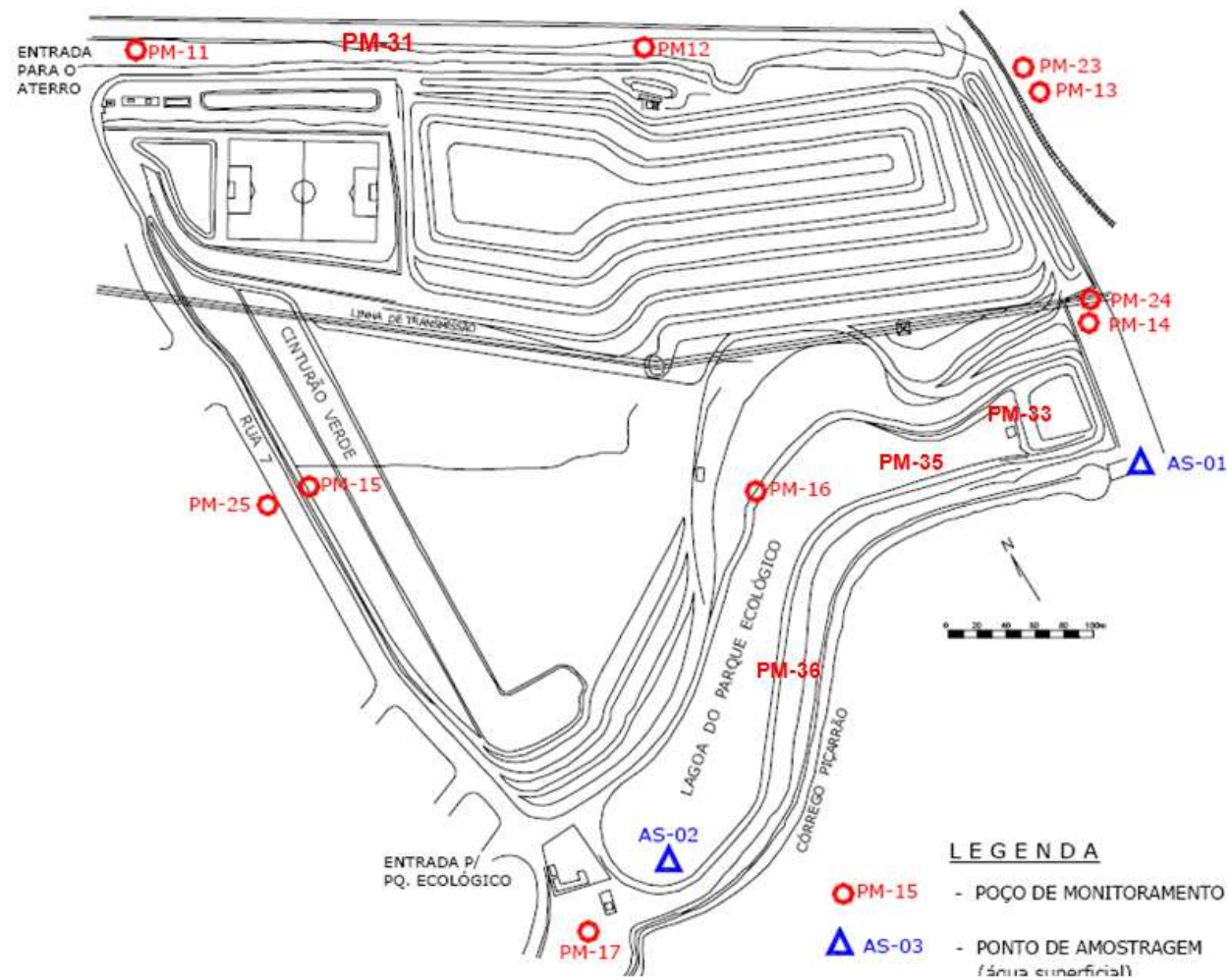
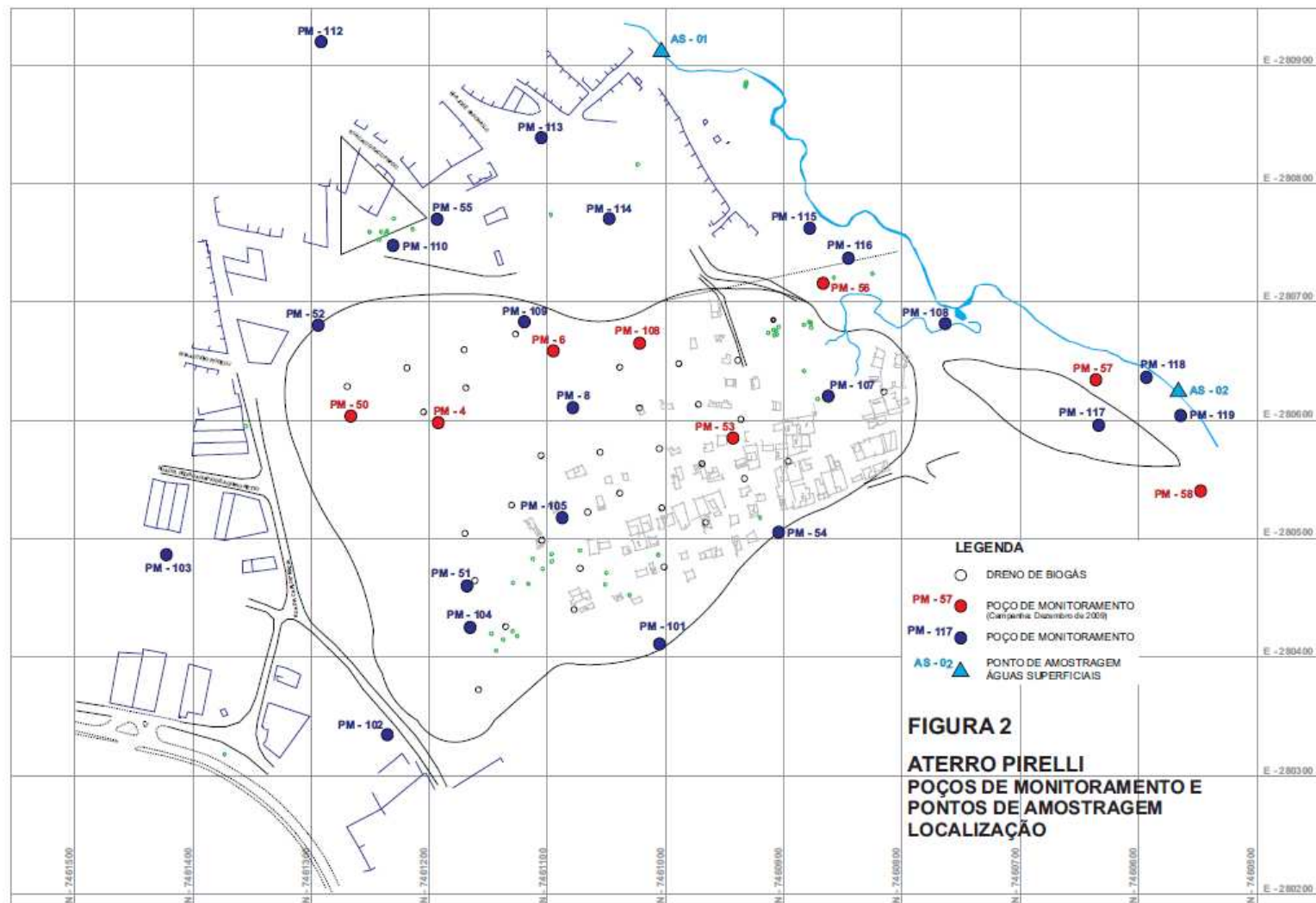


Figura 1 - LOCALIZAÇÃO DO PONTOS DE AMOSTRAGEM D
ÁGUA SUBTERRÂNEA

ANEXO 2 - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO DO ATERRO SANTA BÁRBARA



ANEXO 3 - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO DO LIXÃO PIRELLI



ANEXO 4 – CONCENTRAÇÕES DE S, K, CA , TI, BR E SR NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS E, CHORUME PARA OS ATERROS DELTA E SANTA BÁRBARA E LIXÃO DA PIRELLI

Tabela A – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de agosto de 2009.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
Pontos	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM01B	21,32±3,59	11,74±2,66	106,04±13,45	0,09±0,03	0,02±0,01	0,24±0,01
*PM101	<LD	10,50±0,97	24,34±8,09	0,35±0,25	<LD	<LD
PM103	3,28±0,11	5,07±1,05	3,02±1,58	<LD	0,01±0,01	<LD
PM105B	23,31±0,69	3,88±0,96	109,48±5,44	0,03±0,02	0,03±0,01	0,44±0,01
PM114	20,23±3,77	1155,86±231,41	81,25±13,23	<LD	0,48±0,03	<LD
PM107	5,16±0,74	47,47±1,05	62,53±1,68	<LD	0,42±0,01	0,64±0,02
PM110	1,78±0,36	14,10±0,06	41,63±3,34	2,04±0,10	0,13±0,01	<LD
PM02	5,52±0,71	3,73±0,58	26,60±2,16	<LD	0,02±0,01	0,07±0,01
PM112	21,89±0,63	1231,19±57,37	45,48±3,94	0,25±0,10	1,25±0,31	0,15±0,02
PM113	54,85±6,27	1121,95±13,57	16,50±0,04	<LD	2,34±0,27	0,22±0,02
PM108	<LD	14,60±0,02	43,42±9,85	0,07±0,01	0,18±0,07	0,08±0,02
PM115	6,55±1,20	43,83±5,50	63,33±2,95	<LD	0,42±0,05	0,23±0,02
PM106B	48,28±4,67	26,33±1,41	111,32±3,49	<LD	0,29±0,08	0,25±0,03

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela B – Concentrações e intervalo de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de março de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM01B	77,82±0,30	27,67±3,90	152,06±25,33	0,52±0,05	<LD	0,14±0,01
PM02	20,78±7,57	13,04±5,16	59,78±11,63	1,92±0,84	0,05±0,01	0,06±0,00
PM03	148,02±0,01	25,70±3,95	43,09±3,44	0,89±0,36	<LD	<LD-
PM103	11,16±2,51	9,59±2,35	13,10±0,72	0,21±0,65	0,08±0,03	<LD
PM105	163,60±7,12	5,75±1,02	186,89±10,10	0,19±0,13	0,12±0,02	0,52±0,03
PM106	572,37±0,01	121,53±9,54	294,18±34,27	1,11±0,78	0,37±0,06	0,57±0,15
PM107	41,19±6,85	130,55±8,52	173,60±13,12	0,06±0,04	0,75±0,14	0,88±0,06
PM108	31,56±0,01	32,01±8,68	125,27±22,92	0,54±0,55	0,69±0,07	0,27±0,05
PM112	138,86±28,71	2837,86±201,59	66,76±0,38	0,32±0,04	2,66±0,54	<LD
PM113	152,90±31,27	2822,33±246,31	77,26±3,20	0,42±0,33	2,24±0,24	0,43±0,17
PM114	92,31±0,01	2375,22±40,46	127,10±10,26	<LD	2,12±0,35	0,39±0,02
PM115	815,00±34,57	182,46±0,35	99,80±1,33	0,13±0,11	0,41±0,05	0,28±0,05

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela C – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de junho de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
PM01	15,25±1,81	16,40±0,12	43,38±0,32	0,35±0,02	<LD	0,23±0,05
*PM01B	30,55±2,30	21,25±0,85	90,52±0,10	<LD	<LD	0,10±0,01
PM02	37,17±5,46	<LD	17,68±0,32	<LD	0,03±0,01	0,06±0,01
*PM101	20,77±2,52	9,65±0,36	6,59±0,52	0,22±0,05	<LD	0,10±0,01
PM102	188,37±1,45	11,63±0,55	146,47±1,29	<LD	0,09±0,02	0,27±0,02
PM103	23,53±0,60	16,45±0,39	40,14±0,35	0,63±0,05	0,07±0,01	<LD
PM105B	118,87±10,95	4,88±0,52	118,42±0,35	0,06±0,03	0,11±0,01	0,41±0,05
PM106B	232,78±19,43	52,54±3,41	204,82±2,76	0,14±0,07	0,44±0,13	<LD
PM107	151,31±5,07	84,33±0,06	70,53±0,81	<LD	1,09±0,01	0,89±0,04
PM108	10,05±0,98	12,36±1,11	20,82±0,78	<LD	1,60±0,01	0,11±0,04
PM112	423,07±23,49	1825,64±6,27	15,40±1,36	<LD	3,49±0,05	0,21±0,04
PM113	602,36±40,20	2515,24±19,37	1479,14±10,02	1,34±0,14	4,11±0,10	0,30±0,13
PM114	382,18±13,99	1597,35±21,21	70,34±2,13	<LD	2,32±0,07	0,15±0,01
PM114B	32,49±7,13	9,64±1,08	93,17±1,63	0,85±0,03	0,18±0,03	<LD
PM115	132,88±8,86	80,13±1,86	107,34±1,64	0,15±0,08	1,23±0,02	0,26±0,05

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela D - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Rb nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de setembro de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM01B	13,65±2,71	24,94±0,34	100,15±0,36	<LD	0,02±0,01	0,15±0,03
*PM101	6,51±0,57	14,88±0,15	23,41±0,44	0,28±0,03	0,01±0,01	0,07±0,01
PM02	2,37±1,89	4,49±0,32	40,47±0,34	0,11±0,03	0,02±0,01	0,08±0,01
PM103	<LD	12,28±0,42	8,48±0,26	<LD	0,02±0,01	<LD
PM105B	65,61±2,66	13,86±0,62	156,86±0,80	0,22±0,02	0,09±0,01	0,53±0,01
PM106B	75,45±3,78	73,05±0,87	217,13±1,50	<LD	0,50±0,01	0,35±0,01
PM107	128,68±9,58	191,74±2,84	207,62±1,81	0,94±0,15	1,84±0,11	1,65±0,11
PM108	<LD	15,39±0,44	30,70±0,28	<LD	1,13±0,02	0,11±0,02
PM110	338,51±19,28	2119,19±16,05	49,85±1,25	<LD	2,77±0,06	<LD
PM112	393,54±9,35	2783,42±17,53	75,12±6,30	2,26±0,10	3,30±0,03	0,17±0,02
PM113	89,06±6,34	1109,42±7,71	76,94±0,66	<LD	1,65±0,01	0,18±0,04
PM114	61,50±5,20	68,23±0,64	94,92±0,71	<LD	0,90±0,02	0,18±0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela E – Concentrações e intervalo de confiança dos elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Delta no mês de janeiro de 2011.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM01B	<LD	33,40±0,48	791,30±3,08	0,14±0,04	0,05±0,01	0,43±0,03
*PM101	<LD	4,80±0,31	<LD	0,44±0,01	<LD	0,08±0,02
PM02	<LD	255,76±14,72	675,01±41,85	0,15±0,05	0,22±0,04	0,30±0,04
PM103	<LD	3,93±0,52	<LD	<LD	0,03±0,01	<LD
PM105B	<LD	40,49±4,23	34,84±6,05	0,16±0,04	0,12±0,01	0,34±0,10
PM106B	<LD	21,88±0,44	86,75±4,28	<LD	0,10±0,01	0,22±0,04
PM107	<LD	73,47±11,93	37,01±4,48	<LD	1,13±0,12	0,87±0,20
PM108	<LD	15,05±0,15	<LD	<LD	15,05±0,04	0,15±0,01
PM110	<LD	0,36±0,29	7,04±0,31	<LD	0,91±0,01	0,13±0,01
PM112	<LD	684,11±9,52	<LD	<LD	1,25±0,23	0,08±0,01
PM113	<LD	313,27±1,998	99,77±9,03	<LD	0,92±0,12	0,56±0,09
PM114	<LD	97,52±0,61	202,69±0,89	<LD	0,18±0,01	0,18±0,03
PM115	<LD	36,20±0,54	285,78±1,56	0,19±0,03	0,73±0,01	0,18±0,09

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela F – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água superficial coletadas na área do Aterro Delta.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
Agosto 2009						
AS1	13,01±0,89	12,69±0,12	25,30±0,03	0,16±0,02	0,03±0,01	0,08±0,02
AS2	19,98±0,89	32,02±0,53	55,32±0,71	0,05±0,01	0,08±0,01	0,20±0,04
Março 2010						
AS1	141,88±1,95	32,65±0,24	72,69±0,73	0,25±0,03	0,09±0,01	0,07±0,01
AS2	39,65±0,22	16,13±0,68	58,04±0,69	0,34±0,04	0,04±0,01	0,04±0,01
Junho 2010						
AS1	119,06±7,42	8,11±1,03	16,05±1,01	0,33±0,01	0,06±0,02	<LD
AS2	39,34±2,72	17,79±0,41	87,88±0,37	0,31±0,03	0,07±0,03	0,16±0,05
Setembro 2010						
AS1	49,91±8,78	30,83±0,77	190,83±12,62	18,90±2,44	0,07±0,01	0,16±0,09
AS2	<LD	78,74±0,20	106,42±2,22	<LD	0,13±0,04	0,10±0,03
Janeiro 2011						
AS1	<LD	<LD	21,04±0,15	<LD	0,01±0,01	0,03±0,01
AS2	<LD	1,65±0,10	45,88±0,10	<LD	<LD	0,07±0,03

LD: limite de detecção

Tabela G – Concentrações e intervalos de confiança dos elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de agosto de 2009.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM11	<LD	4,75±0,61	45,24±1,54	0,08±0,01	<LD	0,11±0,01
*PM31	<LD	4,48±1,60	101,52±8,36	<LD	0,02±0,01	0,08±0,01
PM37	<LD	14,95±1,17	140,58±5,60	<LD	0,64±0,14	0,27±0,03
PM33	<LD	14,31±1,64	42,48±6,55	<LD	0,17±0,04	0,35±0,10
PM16	35,41±1,73	8,54±0,55	137,20±1,24	0,05±0,01	0,11±0,04	0,51±0,07
PM35	3,77±1,09	144,90±0,01	50,46±0,01	14,12±0,01	0,04±0,01	<LD
PM36	3,51±0,01	9,27±1,09	30,83±3,23	<LD	0,01±0,01	<LD
PM24	3,41±0,01	6,06±1,64	16,66±3,45	0,02±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01
PM17	10,42±1,36	6,85±0,26	107,01±0,01	0,01±0,01	0,20±0,09	0,03±0,01
P1	10,08±1,47	8,05±1,30	40,05±1,50	<LD	0,04±0,01	0,05±0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela H – Concentrações e intervalos de confiança dos elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de março de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM11	<LD	1,95±0,85	58,46±0,31	0,25±0,01	0,02±0,01	0,15±0,01
*PM31	76,92±0,91	710,17±95,12	15,42±1,14	0,16±0,04	1,68±0,33	0,58±0,10
PM17	25,82±0,01	10,83±2,78	35,31±5,16	<LD	0,47±0,09	0,06±0,01
PM24	<LD	31,85±1,18	43,20±0,79	<LD	0,08±0,01	<LD
PM33	27,76±0,01	79,6±0,99	53,20±2,06	0,38±0,01	<LD	<LD
PM35	<LD	4,29±0,32	34,34±2,99	<LD	0,13±0,02	<LD
PM36	<LD	14,44±4,01	<LD	<LD	0,10±0,01	<LD
PM37	110,57±0,01	32,77±0,32	258,83±4,54	<LD	0,40±0,07	0,54±0,01
PM106	91,98±5,03	28,83±0,98	105,29±0,10	0,40±0,08	0,09±0,02	<LD

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela I – Concentrações e intervalos de confiança dos elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de junho de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM11	5,56±0,26	5,96±0,28	48,98±0,76	<LD	<LD	0,12±0,01
*PM31	62,14±3,41	38,18±0,95	222,80±0,95	0,16±0,06	0,04±0,01	0,12±0,04
PM17	41,22±2,79	6,48±0,48	25,56±0,12	0,95±0,06	0,83±0,01	0,06±0,01
PM24	19,20±2,01	50,81±1,57	23,45±1,00	0,29±0,04	0,05±0,02	<LD
PM33	20,18±3,78	55,07±0,74	202,96±0,96	0,51±0,07	0,38±0,01	0,55±0,02
PM35	4,57±0,98	23,81±0,22	24,04±0,13	1,08±0,06	0,09±0,01	<LD
PM36	<LD	6,41±0,39	<LD	0,03±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01
PM106	<LD	24,44±0,25	194,07±0,26	0,31±0,05	0,31±0,01	0,45±0,02

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela J - Concentrações e intervalos de confiança dos elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de setembro de 2010.

Pontos	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM11	<LD	7,16±0,26	64,99±0,62	<LD	<LD	0,09±0,01
*PM31	7,17±1,37	31,28±0,74	78,65±1,43	2,20±0,11	0,28±0,02	0,36±0,03
PM16	40,78±1,21	25,97±0,88	428,35±4,49	0,16±0,01	0,30±0,02	0,73±0,01
PM17	<LD	31,53±1,10	18,18±0,45	<LD	0,06±0,01	0,04±0,01
PM24	12,44±1,39	236,61±0,24	475,53±1,77	0,08±0,03	0,07±0,01	0,19±0,02
PM33	<LD	11,96±0,37	64,38±0,72	0,59±0,09	0,13±0,01	<LD
PM35	<LD	44,90±0,40	720,19±8,20	0,25±0,10	0,08±0,01	0,20±0,05
PM36	62,23±4,51	22,71±0,48	56,44±0,55	3,09±0,10	0,02±0,01	<LD

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela K – Concentrações e intervalos de confiança dos elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas em poços de monitoramento no Aterro Santa Bárbara no mês de janeiro de 2011.

Pontos	Concentração (mg.L⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM11	5,17±0,59	11,41±0,29	664,84±10,24	0,35±0,05	0,12±0,01	0,26±0,02
*PM31	<LD	31,47±1,25	997,51±2,51	<LD	0,41±0,01	0,39±0,02
PM16	13,96±0,65	19,67±0,59	388,93±2,54	<LD	0,23±0,02	0,36±0,09
PM17	8,07±0,19	6,71±0,13	94,23±0,81	<LD	0,67±0,01	0,07±0,01
PM24	2,03±0,01	1,67±0,51	<LD	<LD	0,09±0,02	<LD
PM33	8,17±0,68	19,95±0,01	<LD	<LD	0,03±0,01	0,07±0,01
PM35	4,18±0,27	8,04±0,58	<LD	7,34±0,22	0,10±0,02	<LD
PM36	4,06±0,34	<LD	<LD	<LD	0,12±0,01	<LD
PM37	6,28±0,01	5,08±0,05	18,99±0,14	0,17±0,04	1,59±0,29	0,05±0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela M – Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de agosto de 2009.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
Pontos	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM50	2,79±0,90	64,10±0,74	145,17±9,59	0,08±0,01	0,18±0,02	0,45±0,03
PM04	<LD	32,56±2,82	167,60±6,72	0,28±0,01	0,78±0,04	2,88±0,08
PM57	<LD	6,49±0,49	53,88±1,58	0,11±0,01	<LD	0,03±0,01
PM58	<LD	5,19±0,22	47,59±7,88	0,10±0,01	0,01±0,01	<LD

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela N - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de março de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
Pontos	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM50	79,72±0,01	47,78±1,38	185,51±12,87	0,11±0,90	0,02±0,01	0,48±0,03
PM04	35,71±2,47	46,71±1,13	161,63±10,01	1,50±0,01	13,60±1,00	3,76±0,23
PM58	4,20±0,31	20,96±1,33	11,59±3,35	0,58±0,01	<LD	<LD

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela O - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de junho de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
Pontos	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM50	6,58±0,21	58,65±0,88	62,10±0,35	0,07±0,01	0,07±0,01	0,10±0,02
PM04	41,42±5,88	195,40±2,72	432,20±5,60	3,48±0,17	7,40±0,09	3,30±0,07
PM58	34,95±1,86	92,28±0,46	58,49±0,73	0,80±0,04	0,06±0,01	<LD

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela P - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de setembro de 2010.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
Pontos	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM50	<LD	50,69±3,71	65,98±4,02	<LD	0,04±0,01	0,13±0,01
PM04	33,48±1,46	96,30±0,55	362,59±1,43	2,36±0,38	3,52±0,27	3,50±0,27
PM57	<LD	7,81±0,36	45,66±0,38	<LD	<LD	0,03±0,01
PM58	<LD	9,80±0,21	3,12±0,14	<LD	0,04±0,01	0,02±0,01

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela Q - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento Lixão Pirelli no mês de janeiro de 2011.

Concentração (mg.L ⁻¹)						
Pontos	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
*PM50	<LD	5,02±0,22	<LD	0,03±0,02	0,01±0,01	0,10±0,01
PM04	<LD	19,07±0,21	178,44±1,84	1,26±0,22	8,16±0,02	4,10±0,01
PM57	<LD	0,71±0,11	12,67±0,84	0,14±0,01	<LD	0,06±0,01
PM58	<LD	<LD	<LD	0,05±0,03	0,12±0,07	<LD

LD: limite de detecção

* Poço de montante

Tabela R - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de água superficial coletadas na área do Lixão Pirelli.

	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
Agosto 2009						
AS1	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
AS2	11,76±2,38	37,26±2,78	123,84±15,13	0,14±0,04	0,09±0,01	0,29±0,04
Março 2010						
AS1	nc	nc	nc	nc	nc	Nc
AS2	82,74±3,37	501,32±0,71	309,04±0,92	2,33±0,20	0,62±0,01	0,53±0,05
Junho 2010						
AS1	23,24±0,43	34,21±0,72	86,40±0,44	0,48±0,05	0,07±0,02	0,15±0,02
AS2	<LD	<LD	<LD	0,24±0,01	0,06±0,01	0,14±0,03
Setembro 2010						
AS1	3,32±1,70	16,35±1,02	40,69±0,14	<LD	0,03±0,01	0,05±0,01
AS2	42,17±0,01	29,08±1,45	69,43±0,78	0,04±0,01	0,03±0,01	0,06±0,01
Janeiro 2011						
AS1	1,11±0,01	27,41±0,09	65,67±1,28	<LD	0,05±0,01	0,08±0,01
AS2	<LD	63,71±1,00	911,79±10,25	1,33±0,09	0,04±0,01	0,18±0,05

Tabela S - Concentrações e intervalos de confiança para os elementos S, K, Ca, Ti, Br e Sr nas amostras de chorume coletadas no Aterros Delta e Santa Bárbara e, Lixão da Pirelli.

	Concentração (mg.L ⁻¹)					
	S	K	Ca	Ti	Br	Sr
Agosto 2009						
Delta	9,85±4,54	1343,69±8,45	21,09±0,01	0,34±0,04	2,17±0,05	0,43±0,01
Pirelli	1,34±0,52	91,99±0,32	137,64±7,92	0,14±0,01	0,20±0,03	0,37±0,03
Março 2010						
Delta	191,30±11,26	1560,51±24,13	113,13±6,30	4,70±0,46	1,91±0,08	0,29±0,01
Pirelli	370,93±2,62	78,35±2,07	37,85±0,45	<LD	<LD	<LD
Santa Bárbara	14,24±3,54	216,03±0,85	144,38±1,24	<LD	0,43±0,03	0,11±0,04
Junho 2010						
Delta	347,57±31,80	3669,69±12,91	285,48±2,93	<LD	4,71±0,11	0,50±0,01
Pirelli	557,83±11,41	1131,65±10,63	1472,95±10,63	4,33±0,34	1,90±0,18	1,31±0,10
Santa Bárbara	69,40±2,03	679,59±7,14	321,20±2,35	<LD	1,52±0,11	0,34±0,04
Setembro 2010						
Delta	<LD	907,68±3,53	2054,55±15,72	1,27±0,24	3,09±0,06	2,35±0,16
Pirelli	9,60±1,29	6,10±0,41	<LD	0,14±0,06	<LD	0,04±0,07
Santa Bárbara	<LD	895,80±2,19	2260,92±23,84	0,36±0,07	1,33±0,02	1,91±0,09
Janeiro 2011						
Delta	105,87±10,51	320,32±14,88	776,27±89,33	103,42±42,54	0,49±0,01	0,38±0,01
Pirelli	87,40±0,01	327,84±25,23	42,18±12,07	151,84±16,32	0,33±0,32	<LD
Santa Bárbara	58,07±8,40	252,70±1,04	183,35±0,33	52,80±18,85	0,28±0,01	0,05±0,01