

**Geoquímica das águas subterrâneas
de um aterro de resíduos sólidos urbanos em Araras, SP**
Groundwater geochemistry of a municipal landfill in Araras, SP

Carlos Frederico de Castro Alves¹, Reginaldo Antonio Bertolo², Fernando Machado Alves¹,
Lucas Blanes de Oliveira²

¹Regea Geologia, Engenharia e Estudos Ambientais Ltda., Rua Moacir Miguel da Silva 633, CEP 05595-000, São Paulo, SP, BR
(carlos@regea.com.br; fernando@regea.com.br)

²Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, BR
(bertolo@usp.br; lucas.blanes@gmail.com)

Recebido em 18 de março de 2013; aceito em 17 de fevereiro de 2014

Resumo

Uma área contaminada associada a um aterro controlado de resíduos sólidos, localizada em Araras, foi investigada visando à elaboração de um modelo conceitual hidrogeológico e geoquímico que propiciasse a identificação de zonas redox associadas ao aterro e explicasse os principais processos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e nos solos locais. Os trabalhos foram realizados por meio de mapeamento geológico de superfície, levantamento geofísico por caminhamento elétrico, execução de sondagens de reconhecimento do subsolo, instalação de poços de monitoramento e análises de amostras de solo, gases, lixiviado e águas subterrâneas. Os resultados dos estudos indicaram que o aterro está em fase metanogênica e promove a alteração da qualidade das águas subterrâneas locais. Os principais parâmetros de interesse ambiental identificados no lixiviado foram sólidos totais dissolvidos, demanda bioquímica de oxigênio, amônio, metano, Na, Cl, Fe, Mn, Ba, B, Co e Cd. Com base em critérios desenvolvidos especificamente para esse aterro, as seguintes zonas redox foram identificadas nas águas subterrâneas: (i) aeróbia, a montante do aterro; (ii) metanogênica, sob o aterro; e (iii) ferro e/ou manganês redutora entre a zona metanogênica e o rio das Araras. Contornando a zona ferro e/ou manganês redutora, a existência de uma zona de desnitrificação foi inferida. Além das reações redox associadas a essas zonas, também foram inferidos outros processos de atenuação do impacto do lixiviado nas águas subterrâneas: diluição, degradação pela atividade biológica em superfície, dispersão, troca iônica, formação de complexos orgânicos e inorgânicos, dissolução e precipitação.

Palavras-chave: Resíduos sólidos; Água subterrânea; Geoquímica; Modelo conceitual; Araras.

Abstract

A contaminated area associated with a residential unlined landfill, located in Araras, was investigated. The aim of this work was to develop a hydrogeological and geochemical conceptual model in order to identify the redox zones related to the landfill and to explain the main processes resulting from the impact of leachates on the local groundwaters and soil. The work consisted of a surface geological mapping, geophysical survey with electric tomography, logging of subsoil boreholes, an installation of monitoring wells and soil, gas, leachate and groundwater samples analyses. The results show that the Araras landfill is in the methanogenic phase and promotes alterations in local groundwater quality. The main parameters of environmental interest identified in the leachate were total dissolved solids, biochemical oxygen demand, ammonium, methane, Na, Cl, Fe, Mn, Ba, B, Co and Cd. According to criteria specifically developed for this landfill, the following redox zones were identified in the groundwater: (i) aerobic, located upgradient from the landfill; (ii) methanogenic, downgradient from the landfill; (iii) iron and/or manganese reduction, located between the methanogenic zone and the Araras river. Bypassing the iron and/or manganese redox zone, the existence of a denitrification zone was inferred. Besides the redox reactions in these zones, other processes that mitigate the impact of leachate into groundwater were also discovered: dilution, degradation by the action of surface microorganisms, dispersion, ionic exchange, formation of organic and inorganic complexes, dissolution and precipitation.

Keywords: Solid waste; Groundwater; Geochemistry; Conceptual model; Araras.

INTRODUÇÃO

Aterros de resíduos sólidos constituem uma importante fonte de contaminação de águas subterrâneas. Entretanto, conforme ressaltado por Kehew (2001), embora existam muitos monitoramentos da qualidade da água subterrânea associada a aterros de resíduos, são escassos os estudos hidrogeológicos de detalhe nessas áreas.

Entre os estudos melhor documentados, se destacam os executados nos aterros:

- Army Creek (EUA) – Baedecker e Back (1979);
- Norman (EUA) – Lorah et al. (2009);
- Borden (Canadá) – Nicholson et al. (1983);
- Banisveld (Holanda) – van Breukelen (2003);
- Grindsted (Dinamarca) – Bjerg et al. (2003);
- Vejen (Dinamarca) – Heron e Christensen (1995); e
- Sjoelund (Dinamarca) – Bjerg et al. (2011).

Esses estudos mostram que, dependendo do lixiviado rico em carbono orgânico, da cinética dos processos redox e da disponibilidade de receptores de elétrons do aquífero, uma sequência de zonas redox é desenvolvida na água subterrânea a jusante de um aterro de resíduos. Essa sequência de zonas redox é a seguinte: metanogênica, sulfato-redutora, ferro-redutora, manganês-redutora, nitrato-redutora e aeróbia.

A sequência hipotética supõe que as seguintes espécies oxidadas estejam originalmente presentes no aquífero em quantidades significativas: oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato na água subterrânea e de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês como minerais presentes na zona vadosa e no aquífero. Se algum desses receptores de elétrons está ausente, a correspondente zona redox obviamente não existirá (Lyngkilde e Christensen, 1992).

Além dos processos redox, ocorrem, segundo Christensen et al. (2001), outros processos hidrogeológicos e geoquímicos que controlam o comportamento das substâncias em uma pluma de contaminação derivada de lixiviado: diluição por recarga do aquífero, dispersão, complexação, troca iônica e reações de precipitação/dissolução. O entendimento da atuação desses processos é fundamental para que sejam indicadas soluções adequadas de intervenção ambiental em áreas contaminadas por aterros de resíduos sólidos.

Nesse contexto, o presente trabalho, desenvolvido para um antigo lixão situado no município de Araras, SP, tem como objetivo a execução de um estudo hidrogeológico e geoquímico que permita a identificação de zonas redox associadas ao aterro e procure explicar, por meio de um modelo conceitual, os principais processos geoquímicos decorrentes do impacto de líquidos lixiviados nas águas subterrâneas e nos solos locais.

A apresentação deste trabalho é oportuna uma vez que, em regiões de clima tropical e equatorial, são raros estudos envolvendo a identificação de zonas redox e demais processos geoquímicos que controlam plumas de contaminação

formadas em decorrência de aterros de resíduos sólidos (Alves e Bertolo, 2012). Ademais, a Política Nacional de Resíduos Sólidos prevê a erradicação dos lixões e aterros controlados no Brasil até 2014, além da realização de investigações visando à recuperação e ao monitoramento desses locais (Brasil, 2010).

ÁREA DE ESTUDO

O aterro controlado de resíduos sólidos de Araras foi utilizado entre 1992 e 2008 para disposição de resíduos domiciliares e de construção civil provenientes do município. A escolha do local do aterro não foi fundamentada em quaisquer estudos de vulnerabilidade do meio físico local, e a disposição dos resíduos não considerou procedimentos básicos para evitar contaminação local, tais como impermeabilização da base do aterro, conformação de células de lixo e drenagem superficial e sub-superficial. Após a deposição, a cobertura do lixo era efetuada com solo proveniente de uma área de empréstimo situada a montante do aterro. O encerramento do aterro foi iniciado em 2009, por meio da instalação de um sistema de drenagem sub-superficial de lixiviado. Após essa obra, a ocorrência de fluxo de lixiviado em superfície manteve-se em um ponto.

A área do aterro é de cerca de 10 ha e, segundo a prefeitura de Araras (2008), o volume acumulado de resíduos é de aproximadamente 590.000 m³, chegando a apresentar 14 m de espessura máxima de lixo.

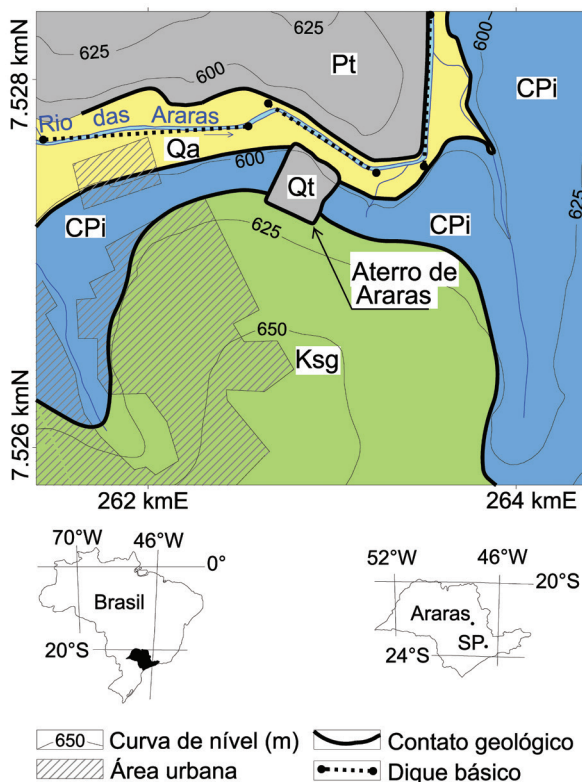
O aterro está situado a leste da área urbana de Araras e ocupa a base de uma colina e parte da planície aluvial do rio das Araras. Esse curso d'água, localizado na bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu, pertence à Classe 3 segundo o Decreto Estadual 10.755/77 (São Paulo, 1977). Junto à planície do rio das Araras, a jusante do aterro, ocorre vegetação arbórea expressiva, sendo predominantes eucaliptos e mata nativa. Considerando a topografia local, é possível afirmar que o rio das Araras é o principal receptor de eventuais contaminações oriundas do aterro.

Na região do aterro avaliado, segundo Perrota et al. (2005), afloram sedimentos do Grupo Itararé e da Formação Tatuí (Permo-Carbonífero) e rochas básicas intrusivas correlatas à Formação Serra Geral (Juro-Cretáceo). Observações de campo permitiram ainda o mapeamento de depósitos tecnogênicos (que compõem o Aterro de Araras), de sedimentos aluvionares quaternários e, junto ao leito do rio das Araras, de diques básicos (Figura 1).

MATERIAIS E MÉTODOS

Estudos preliminares e reconhecimento de superfície

O trabalho foi iniciado pela análise de documentos existentes e pela realização de entrevistas com conhecedores



Qt: Depósitos Tecnogênicos; Qa: Depósitos Aluvionares; Ksg: Intrusivas básicas; Pt: Formação Tatuí; CPi: Grupo Itararé, conforme base cartográfica do IGC (1977) e geologia de Perrota et al. (2005, modificado).

Figura 1. Contexto geológico do Aterro de Araras, com as unidades litoestratigráficas.

do histórico do aterro. Entre os documentos analisados nesta fase, destacam-se, além das publicações científicas disponíveis, fotografias aéreas de 2004 e 2008 disponibilizadas por Google Earth (2012), carta topográfica (IGC, 1979) e relatório técnico sobre o aterro (Araras, 2008).

Com base na análise de informações disponíveis, foram realizados, em dezembro de 2010 e outubro de 2011, reconhecimentos de superfície com os objetivos de identificar indícios de áreas fonte de contaminação, subsidiar a concepção de modelos conceituais (geológico, hidrogeológico e geoquímico) e orientar o posicionamento dos pontos de amostragem.

Levantamento geofísico

O levantamento geofísico por eletrorresistividade foi realizado em dezembro de 2010. Essa técnica tem sido aplicada com sucesso em aterros de resíduos sólidos para a identificação de regiões impactadas por lixiviados (Benson et al., 1982; Elis, 1999; Gallas et al., 2011).

Ela é particularmente indicada para identificação de águas subterrâneas impactadas por lixiviados devido à correlação direta entre a presença de sólidos dissolvidos (normalmente encontrados em altas concentrações no lixiviado) e a condutividade elétrica.

O levantamento de dados de eletrorresistividade foi realizado por caminhamento elétrico. Esse tipo de levantamento, de acordo com a NBR 15935 (ABNT/NBR, 2011), é usado para localizar e mapear áreas com variação lateral da resistividade. O arranjo utilizado foi o dipolo-dipolo com cinco níveis de investigação (3,5 m; 11,3 m; 19,1 m; 27,8 m e 37,3 m). Nesse arranjo, os eletrodos A e B de envio de corrente e os eletrodos M e N de potencial ou de recepção foram alinhados sequencialmente sobre uma mesma seção. O arranjo foi definido pelos espaçamentos $AB = MN$, onde a distância entre os eletrodos M e N foi de 20 m. Ao todo, foram executadas seis linhas de caminhamento elétrico com extensões entre 400 e 600 m cada, cobrindo as áreas do aterro e a jusante dele. A aquisição dos dados foi feita utilizando um resistivímetro ABEM SAS 4000.

Com base nas informações obtidas, foi elaborado um modelo geoeletrico que auxiliou a locação de poços de monitoramento e subsidiou o traçado das plumas de contaminação. Destaca-se, entretanto, que não foi feito um refinamento do modelo geoeletrico a partir dos resultados de análises laboratoriais posteriormente obtidos.

Sondagens de reconhecimento do subsolo e instalação de poços de monitoramento

Com base nos resultados dos levantamentos geofísicos, os pontos de sondagens geológicas e de instalação de poços de monitoramento foram determinados. As sondagens geológicas foram executadas em conformidade com a norma NBR 15492 (ABNT/NBR, 2007a). Ao todo, foram realizadas 15 sondagens a trado manual, 15 sondagens a percussão e quatro sondagens rotoperçussivas, distribuídas conforme apresentado na Figura 2. As sondagens a trado e rotoperçussivas, realizadas sem lavagem, foram utilizadas para o reconhecimento do subsolo e instalação de poços de monitoramento. Os pontos de investigação foram locados de modo a permitir a coleta de amostras representativas das condições a montante, no interior e a jusante do aterro. Os furos de sondagem a trado foram realizados no diâmetro de 4", e os das sondagens rotoperçussivas, em 6".

Os poços de monitoramento de água subterrânea foram construídos em tubos e filtros de PVC geomecânico de 2". As normas NBR 15495-1 (ABNT/NBR, 2007b) e NBR 15495-2 (ABNT/NBR, 2008) foram consideradas para a construção e desenvolvimento dos poços. Alguns poços foram instalados como conjuntos multiníveis, de maneira

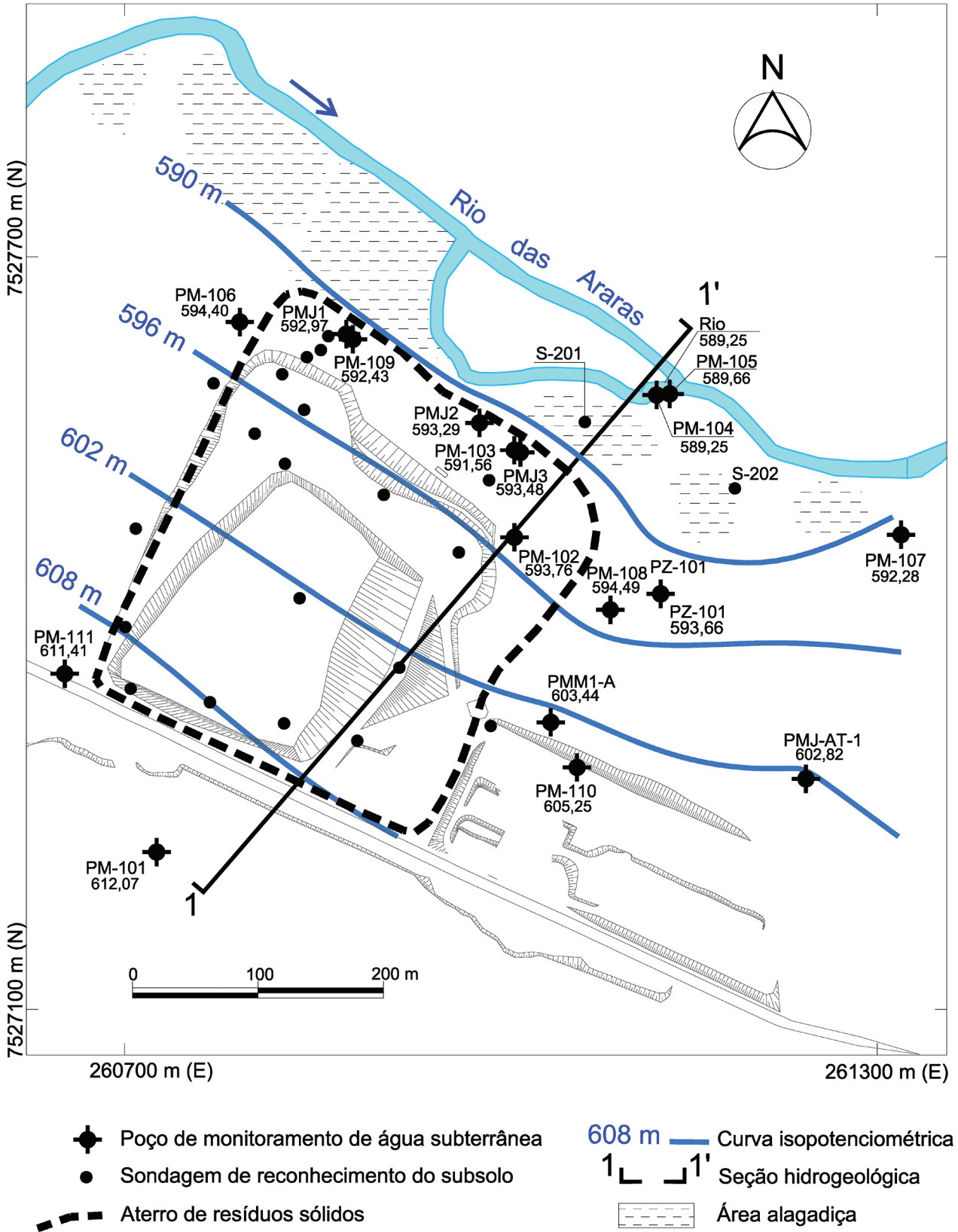


Figura 2. Pontos de investigação no aterro. Os valores sob as siglas dos poços se referem às cargas hidráulicas medidas em 19/04/2011.

a subsidiar um entendimento da distribuição dos contaminantes em três dimensões.

As cotas altimétricas das bocas dos poços foram levantadas por meio de receptor de dupla frequência GNSS (Global Navigation Satellite System) da TechGeo, modelo GTR-G2, com precisão vertical de ± 4 mm. Após o desenvolvimento dos poços e estabilização dos níveis d'água, foram efetuadas, em 19/04/2011, medições do nível d'água com medidor de nível 101 da Solinst.

Amostragem e análises da fase sólida

Durante a realização das sondagens, coletas de amostras de solos e resíduos foram efetuadas para análises laboratoriais. As amostras selecionadas para análise procuraram envolver condições sob o impacto do lixiviado e em condições de *background*. As amostras de solos foram coletadas em fevereiro de 2012 com *liners* descartáveis cravados no terreno com amostradores tubulares. As amostras coletadas foram encaminhadas ao laboratório Instituto Brasileiro de Análises (IBRA) para análise de granulometria, pH do solo, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC). Essas análises foram efetuadas por métodos utilizados pelo Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (Embrapa, 1997). As análises de Fe, Mn, Zn, Cu na CTC foram realizadas por meio de extração com ácido dietileno-triaminopentaacético (DTPA); a extração de B foi feita com água quente, e a extração de S, com $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Amostragem e análises de gases, água e lixiviado

Após a instalação e desenvolvimento dos poços de monitoramento, foram coletadas, em fevereiro de 2011, amostras de águas subterrâneas e lixiviado. As águas subterrâneas foram coletadas pelo método de baixa vazão, conforme procedimento estabelecido pela NBR 15847 (ABNT/NBR, 2010). A amostra de lixiviado foi coletada diretamente na caixa de retenção localizada perto da base do aterro. Durante a coleta das amostras líquidas, a turbidez foi observada e foram medidos pH, potencial de óxido-redução (ORP), temperatura, oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade elétrica em célula de fluxo com os equipamentos portáteis Hanna. A alcalinidade foi determinada em campo por titulometria, utilizando-se indicador misto e ácido sulfúrico a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Aos valores de ORP medidos em campo, somou-se um valor de 210 mV a título de obtenção do valor de Eh. Em campo, foi efetuada filtração (filtro de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$) das amostras a serem analisadas para parâmetros inorgânicos.

O metano dissolvido na água subterrânea foi estimado a partir de medições de gases no interior dos poços de monitoramento instalados, por meio de dois monitores de

gases portáteis: Innova SV da Thermo Gastech e GEM 2000 da Landtech. A Lei de Henry foi aplicada para a determinação de metano dissolvido na água subterrânea, conforme a Equação 1:

$$X = k \cdot P_g \quad (1),$$

onde: X = concentração de metano dissolvido (mol.L^{-1}); k = constante da lei de Henry (para CH_4 a 25°C , $k = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}\text{atm}^{-1}$ – Manahan, 1994; Sander, 1999); P_g = pressão parcial do metano (atm), função da pressão total (considerada como 1 atm) e da concentração de metano na boca do poço ($P_{\text{CH}_4} = P_t \cdot \%_{\text{CH}_4}$).

Os valores obtidos em alguns poços por meio deste método foram comparados com resultados obtidos por meio de análises laboratoriais de amostras de água realizadas no mesmo dia da coleta, tendo sido obtidos resultados semelhantes.

As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório Bioagri (acreditado pelo INMETRO NBR ISO/IEC 17025 – ABNT/NBR, 2005). As determinações dos cátions e metais foram realizadas por ICP-MS nas amostras filtradas e preservadas com HNO_3 ultrapuro. Os principais ânions foram determinados por cromatografia iônica de alta resolução (método SMEWW 4110 C). Os compostos orgânicos xenobióticos foram analisados por GC-MS.

Nas amostras de controle de qualidade (brancos de campo e de equipamento), não foram detectadas substâncias nas análises laboratoriais, indicando a não ocorrência de contaminação cruzada ou atmosférica. Os resultados dos procedimentos de garantia e controle de qualidade das análises de laboratório (análises em brancos, em padrões de concentrações conhecidas e em duplicatas) indicaram que os resultados analíticos obtidos apresentaram precisão e exatidão satisfatórias.

O desvio analítico global das análises, realizado por meio do cálculo da eletroneutralidade, indicou que 10 das 17 análises apresentaram desvios inferiores a 12%. Os maiores desvios foram encontrados nas amostras coletadas a jusante do aterro, sendo que quatro análises (PMs 102, 103, 105 e 106) apresentaram um desvio entre -20 e +23%.

Tratamento de dados

A avaliação dos processos geoquímicos que ocorrem na água subterrânea e no lixiviado foi realizada, entre outras técnicas, por meio de modelação geoquímica de especiação com o software PhreeqC (Parkhurst e Appelo, 1999) e utilizando-se do banco de dados termodinâmicos do próprio PhreeqC, que inclui informações termodinâmicas sobre o metano. Essa modelação permitiu determinar índices

de saturação de espécies químicas associadas a Fe, Mn e Al e a especiação química do nitrogênio amoniacal.

Para a determinação da fase do aterro, os resultados das amostras do lixiviado (obtidas diretamente da caixa de retenção de lixiviado e do lixiviado diluído com alguma água subterrânea em PMJ-01 e PMJ-03) foram comparados com os valores de referência das diversas fases do aterro que estão sintetizados em Alves e Bertolo (2012), a partir de compilação de Pohland e Harper (1985) e Ehrig (1988).

A identificação das zonas redox foi fundamentada na comparação dos resultados das análises químicas em águas subterrâneas com os critérios apresentados por Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg et al. (1995).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geologia e composição da fase sólida

As seguintes unidades litoestratigráficas locais foram identificadas:

- Grupo Itararé (CPI);
- Intrusivas Básicas (Ksg);
- Depósitos Aluvionares (Qa);
- Depósitos Tecnogênicos (Qt).

As unidades estão representadas na Figura 3 e descritas na Tabela 1.

Os resultados de análises de granulometria, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), pH do solo e concentração de matéria orgânica estão apresentados na Tabela 2.

Os valores entre 50 e 150 mmol/kg de CTC obtidos para as amostras analisadas (Tabela 2) são coerentes com o esperado para solos onde estão ausentes argilas de maior capacidade de troca catiônica, como esmectitas e vermiculitas, que chegam a atingir entre 600 e 2000 mmol/kg (McLaren e Cameron, 1996).

Quando comparadas as quantidades relativas de cátions trocáveis entre a amostra de background coletada em Qa1 (S-202) e aquelas impactadas pelo lixiviado também coletadas em Qa1 (PMJ-03 e S-201), observa-se que ocorre, nas amostras impactadas pelo lixiviado, uma maior concentração de K^+ e Na^+ e menores concentrações de Al^{3+} (que está ausente nas amostras impactadas), Fe^{2+} e H^+ . Esses resultados são indicadores de que, provavelmente, quando há o impacto do lixiviado na fácies argilosa do aluvião, ocorre troca catiônica envolvendo a dessorção do H^+ , Fe^{2+} e Al^{3+} e a adsorção do K^+ e Na^+ .

Aspectos hidrogeológicos

As águas subterrâneas que passam sob o aterro têm sua zona de recarga situada em toda a encosta da colina

(Figuras 2 e 3). O sentido do fluxo de água subterrânea tem sentido para o rio das Araras, que é a principal zona de descarga local.

Os níveis d'água subterrânea medidos em abril de 2011 foram de até 12 m de profundidade a montante do aterro (PM-101) e rasos a aflorantes no setor da planície de inundação (Tabela 3). As cargas hidráulicas nos poços multi-níveis (Tabela 3) indicam a ocorrência de fluxos de água subterrânea com uma componente vertical descendente no setor de encosta (região do PM-102 e par multinível PM-103/PMJ-03) e ascendente nas proximidades do rio das Araras, junto à sua planície de inundação (região do par multinível PM-104/PM-105).

O aquífero apresenta caráter semiconfinado no setor em que os sedimentos do Grupo Itararé ocorrem sob os solos argilosos de alteração de diabásio. Nos locais de afloramento do Grupo Itararé e sedimentos aluvionares, o aquífero é livre. No interior do aterro de lixo foram observados, durante a execução das sondagens, diversos níveis de água (e de lixiviados) suspensos. Esses níveis d'água decorrem da grande heterogeneidade observada no material que compõe o aterro, que inclui lentes de solo compactado. Essa condição faz com que uma significativa parte do lixiviado aflore junto ao talude do aterro e escoe para a planície aluvial do rio das Araras.

Nessa planície, considerando a diferença de condutividades hidráulicas esperadas entre a unidade Qa1 (argilosa) e a unidade Qa2 subjacente (arenosa com cascalho) e a constatação de existência de fluxos ascendentes em PM104/PM105, pode-se afirmar a possibilidade de que exista um fluxo convergente (proveniente da superfície do terreno e da unidade PCi) para a base da unidade aquífera aluvionar (Qa2), conforme ilustra a Figura 4.

Esse modelo conceitual pode explicar as elevadas concentrações de substâncias dissolvidas nas amostras coletadas no poço PM-109. O filtro deste poço inclui a camada de aluvião arenoso, e não a de lixo. Desta forma, seria pela camada de aluvião arenoso que as principais concentrações de poluentes estariam chegando ao poço.

Aspectos geofísicos

Os resultados do tratamento dos levantamentos geofísicos na forma de seção de resistividade sobre a seção geológica 1-1' (Figura 2) são apresentados na Figura 5.

De maneira geral, os resultados obtidos permitem a identificação de três zonas de resistividades:

- Zona 1: resistividades superiores a 80 ohm.m. Essas resistividades são elevadas e foram encontradas a montante do aterro a até 11 m de profundidade, estando associadas à zona não saturada local, como também indicam as leituras de nível d'água subterrâneo nos

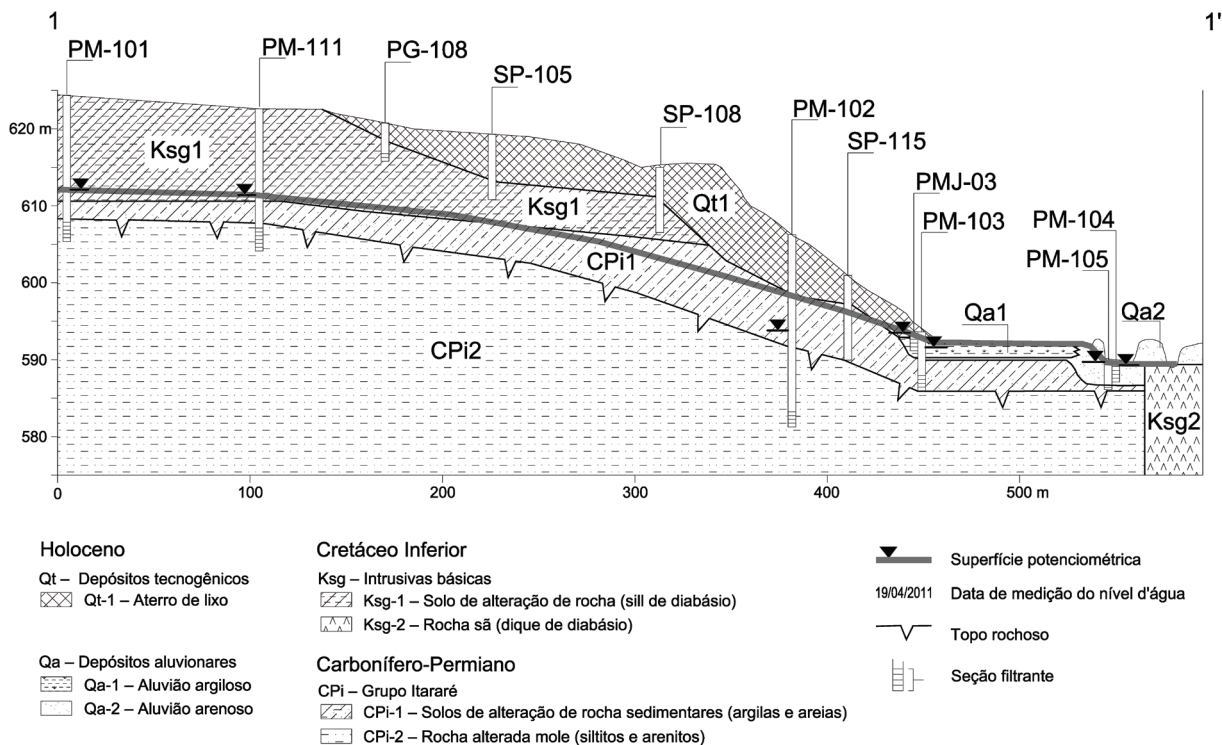


Figura 3. Seção geológica-hidrogeológica local.

Tabela 1. Descrição das unidades litoestratigráficas locais.

Unidades litoestratigráficas	Descrição do material e forma de ocorrência	Espessuras mensuradas
Qt1 – Depósitos tecnogênicos/Aterro de lixo	Lixo domiciliar (plásticos, matéria orgânica decomposta, pedaços de pneu, tecido, tijolo, madeira, borracha, arame), entulho de construção civil e restos de poda. Solos de diversas granulometrias e colorações ocorrem junto com o lixo. Resíduos Classe IIA (ABNT, 2004).	1 – 14 m
Qt2 – Depósitos tecnogênicos/Aterro de solo	Argilas siltosas avermelhadas moles. Ocorrem capeando toda área com lixo. São solos de alteração de diabásios oriundos da área de empréstimo localizada a montante do aterro.	0,5 – 1 m
Qa1 – Depósitos aluvionares/fácies argilosa	Argilas arenosas e siltosas cinza escuras, moles, ricas em matéria orgânica e com restos vegetais. Afloram na planície de inundação do rio das Araras.	1 – 3 m
Qa2 – Depósitos aluvionares / fácies arenosa	Areias finas a grossas cinza escuras. Na base, ocorre uma camada de espessura centimétrica de areia muito grossa e seixos. Afloram na margem do rio das Araras e ocorrem em subsuperfície, sob a unidade Qa1.	0,2 – 1 m
Ksg1 – Intrusivas básicas/Solo de alteração de rocha (sill de diabásio)	Argilas siltosas avermelhadas. Afloram da meia encosta ao topo da colina onde está situado o aterro. Em subsuperfície, ocorrem sob parte da porção superior do aterro. São produtos da alteração do sill diabásio.	1 – 13 m
Ksg2 – Intrusivas básicas/Rocha sã (dique de diabásio)	Diabásio fanerítico equigranular com algumas fraturas subverticais. Aflora junto ao leito do rio das Araras. Consiste em um ou mais diques, provavelmente associados a sistemas de falhamentos locais.	Não determinada
Cpi1 – Grupo Itararé/Solo de alteração de rochas sedimentares	Areias siltosas amarelas, brancas e vermelhas com compactidade aumentando com a profundidade. Afloram nas laterais do aterro. Em subsuperfície, ocorrem principalmente sob o aterro e depósitos aluvionares.	1 – 6 m
Cpi2 – Grupo Itararé/Rocha alterada mole (siltitos e arenitos)	Arenitos e siltitos amarelos com estruturas plano-paralelas. Ocorrem em subsuperfície em todo o subsolo da colina onde está situado o aterro até a calha do rio das Araras, onde é interrompido pelo dique de diabásio.	Não determinada

Tabela 2. Resultados de análises de solos (granulometria, matéria orgânica e cátions adsorvidos).

Amostra (profundidade da amostra – m)	S-202 (0,1 – 0,3)	PMJ-03 (1,0 – 1,5)	S-201 (0,2 – 0,5)	PM-104 (1,1 – 1,3)	PM-105 (1,8 – 2,0)	PM-106 (1,5 – 2,0)
Geologia	Qa1	Qa1	Qa1	Qa2	Qa2	CPi1
Argila	49%	30%	43%	11%	0%	46%
Silte	19%	16%	19%	8%	0,7%	14%
Areia	32%	54%	36%	81%		40%
Areia (0,05 – 0,2 mm)					3,6%	
Areia (0,2 – 2 mm)					95,7%	
Shepard (1954)	Argila arenosa	Areia argilosa	Argila arenosa	Areia	Areia	Argila arenosa
Densidade aparente kg.dm ⁻³	1,21	1,22	1,18	1,31		1,24
pH tampão (SMP)	6,11	7,35	7,68	6,35		7,47
Matéria Orgânica g.kg ⁻¹	9,09	14,75	6,78	5,34		0,81
P (resina) mg.kg ⁻¹	3,31	5,74	11,86	55,73		1,61
Na mmolc.kg ⁻¹	2,81	9,84	25,08	1,91		4,11
K mmolc.kg ⁻¹	1,74	18,69	35,59	0,61		0,40
Ca mmolc.kg ⁻¹	40,50	29,51	38,98	22,90		33,87
Mg mmolc.kg ⁻¹	38,84	19,67	32,20	5,34		43,55
Al mmolc.kg ⁻¹	14,88	–	–	3,82		–
H mmolc.kg ⁻¹	16,53	8,20	5,93	18,32		7,26
CTC mmolc.kg ⁻¹	115,29	85,90	137,80	52,90		89,19
Fe (DTPA) mg.kg ⁻¹	277,69	145,90	50,85	146,56		4,84
Mn (DTPA) mg.kg ⁻¹	9,59	6,39	14,92	3,97		0,16
S mg.kg ⁻¹	2,48	6,56	5,93	10,69		3,23
B mg.kg ⁻¹	1,04	1,98	2,12	0,27		0,65
Cu (DTPA) mg.kg ⁻¹	1,82	1,64	1,95	2,52		0,32
Zn (DTPA) mg.kg ⁻¹	0,83	1,23	1,44	16,95		0,56

PMs 101 e 111 em locais de ocorrência de solo de alteração de diabásio (Ksg1);

- Zona 2: resistividades entre 15 e 80 ohm.m. Essa zona foi identificada em profundidades rasas até profundas. Em profundidades rasas, essas resistividades foram encontradas no interior do aterro e em seu setor de montante, acima do nível potenciométrico local. Nesse setor, condutividades superiores às encontradas na Zona 1 podem estar relacionadas aos níveis d'água suspensos identificados nas sondagens executadas no interior do aterro. Em maiores profundidades, perfazem a maior parte da área investigada, indicando relativa homogeneidade, inclusive quanto a alterações litológicas e eventuais contaminações subterrâneas mais profundas;
- Zona 3: resistividades abaixo de 15 ohm.m. Essa zona se apresenta na Figura 5 como uma mancha escura no interior do aterro e está relacionada à influência do lixiviado na água subterrânea. Essa zona atinge maiores profundidades sob o aterro e é bastante rasa na região dos depósitos aluvionares. A conformação geométrica

dessa zona (mais espessa sob o aterro e mais delgada na planície aluvial) é coerente com o modelo conceitual hidrogeológico de existência de fluxos descendentes sob o aterro e ascendentes na planície aluvial.

Composição das águas subterrâneas e lixiviado

Os principais resultados obtidos com as análises químicas e físico-químicas das amostras líquidas coletadas estão apresentados na Tabela 3. Na Tabela 4, estão apresentados os resultados da modelação geoquímica. Com base nesses resultados e nas informações obtidas com os levantamentos geofísicos, foram elaborados desenhos ilustrativos da distribuição espacial de alguns dos principais parâmetros analisados (Figura 6).

A distribuição espacial dos resultados obtidos permitiu classificar os pontos de amostragem em quatro grupos distintos:

- Grupo A – Montante: amostras representativas da unidade CPi (Grupo Itararé) em condições não impactadas pelo aterro (PMs 101, 110, 111 e PMM-01);

Tabela 3. Resultados analíticos de água subterrânea e lixiviado associados ao Aterro de Araras*.

Amostra	PM 101	PM 102	PM 103	PM 104	PM 105	PM 106	PM 107	PM 108	PM 109	PM 110	PM 111	PMJ 01	PMJ 02	PMJ 03	PMM 01	PMJ AT-01	Lixiviado
Grupo	A	C	C	C	C	C	D	C	B	A	A	B	B	B	A	A	B
Prof. filtro (m)	16-19	23-25	5,7-7,7	0,5-2,5	3,2-3,8	1,0-3,0	0,3-2,3	0,5-2,5	6,2-7,2	5,0-7,0	15,5-18,5	2,1-4,1	0,7-2,7	0,5-2,5	4,2-6,2	2,5-4,5	
NA (m)	12,28	11,35	2,07	0,35	0,25	1,2	0,69	0,54	1,8	5,18	11,2	1,18	0,92	0,18	3,09	1,53	
CH (m)	612,07	593,76	591,56	589,25	589,66	594,4	592,28	594,49	592,43	605,25	611,41	592,97	593,29	593,48	603,44	602,82	
Geologia	CPI2	CPI2	CPI1	Qa2	CPI1	CPI1	Qa1/Qa2	CPI1	Qa2/CPI1	CPI1	CPI2	Qt1	Qt1/Qa1	Qt1/Qa1	CPI1	CPI1	
pH	6,2	6,5	6,3	6,9	6,8	6,5	6,8	7,0	6,9	6,4	6,0	7,0	6,3	6,5	6,4	5,8	7,5
Eh (mV)	91	-119	-49	239	220	210,1	905	484	190	77	92	230	-17	-19	44	409	6
Temp. (°C)	25,2	27,9	29	23,8	22,4	24,8	22,9	22,7	28,1	25,9	24,6	32,4	26,7	28	25,2	24,6	31,6
CE (µs/cm)	78	546	727	860	447	358	193	452	3040	162	78	5880	3230	6550	178	96	9700
OD (mg.L ⁻¹)	5,8	1,1	0,9	1,3	1,2	0,8	4,6	0,6	1,1	4,5	4,2	0,8	1,3	1,7	1,1	2,4	1,1
DBO (mg.L ⁻¹)	<2	<2	<2	6	3	<2	6	<2	184	<2	<2	460	110	286	<2	<2	489
DQO (mg.L ⁻¹)	6	<5	<5	15	<5	9	15	<5	338	<5	<5	820	193	550	<5	<5	943
CH ₄ (mg.L ⁻¹)	0,0	4,5	0,13	0,02	0,0	0,46		0,75	0,06	0,0	0,0	9,1	3,0		0,0	0,0	5,3
HCO ₃ (mg.L ⁻¹)	26	198	270	240	153	110	69	160	800	60	32	1700	850	2080	62	19	2900
SO ₄ (mg.L ⁻¹)	<1	2,8	<5	<6	<2	<2	6,9	2,7	<10	<1	<1	<2	<10	<20	1,4	1,2	<50
Cl (mg.L ⁻¹)	2	6,9	41	75	24	27	14	11	345	1,3	1,4	543	335	628	1,8	7,4	795
Br (mg.L ⁻¹)	<0,01	0,03	0,15	0,17	<0,02	0,19	<0,02	0,07	1,41	<0,01	<0,01	2,7	0,87	<0,2	<0,01	<0,01	1,95
Na (mg.L ⁻¹)	3	8,3	11	30	7,7	15	16,6	11,9	142	4,2	2,9	208,4	157	384,2	2,7	2,7	387
K (mg.L ⁻¹)	0,7	2,9	4,3	5,3	1,8	3,9	1,2	0,2	106,8	0,6	0,1	491,6	210,8	625,2	0,5	0,6	740,8
Mg (mg.L ⁻¹)	3,2	14,2	25,6	23	12,9	22,4	2,2	23,7	55,5	8,5	4,8	86,3	48,3	113,3	6,1	3,1	70,05
Ca (mg.L ⁻¹)	4,7	13,6	16,5	21,6	14,3	26,9	3,3	18	91,5	7,8	2,9	125,2	94,8	30,8	10,9	2,1	113
Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	0,01	<0,01	0,57	0,77	0,04	3	2,01	0,03	1,22	<0,01	<0,01	3,60	0,19	1,18	<0,01	0,01	1,66
Mn ²⁺ (mg.L ⁻¹)	0,01	0,02	1,74	0,99	<0,01	0,52	0,82	0,02	2,66	<0,01	0,11	0,82	0,47	0,61	<0,01	<0,01	0,29
SiO ₂ (mg.L ⁻¹)	22,7	38,3	25,6	42,6	34,2	12	35,6	39,1	38,3	38,3	14,1	31,1	30,6	17,4	37,7	15,3	39
NTK (mg.L ⁻¹)	1	1,5	3,6	2,4	0,7	2,1	3,4	0,9	55	0,4	0,7	176	71,5	123	0,3	0,1	495
NAT (mg.L ⁻¹)	0,1	1,5	2,3	1,7	<0,1	1,1	0,6	<0,1	33,6	<0,1	<0,1	106	48,2	121	<0,1	<0,1	200
NO ₃ (mg.L ⁻¹)	0,2	<0,2	<0,5	<0,5	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<1	0,6	0,6	<2	<1	<2	0,7	0,8	<5
Al (mg.L ⁻¹)	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	0,002	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	0,006	0,023	0,016	0,001	<1,10 ⁴	0,094	0,009	0,056	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	0,05
Ba (mg.L ⁻¹)	0,028	0,22	0,419	0,326	0,134	0,14	0,115	0,173	3,824	0,034	0,07	0,441	0,308	0,123	0,038	0,024	0,136
B (mg.L ⁻¹)	0,006	0,003	<5,10 ⁴	0,002	<5,10 ⁴	<5,10 ⁴	<5,10 ⁴	<5,10 ⁴	0,133	<5,10 ⁴	<5,10 ⁴	0,718	0,257	0,888	0,001	<5,10 ⁴	0,622
Co (mg.L ⁻¹)	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	0,005	0,005	<1,10 ⁴	0,020	0,006	<1,10 ⁴	0,088	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	0,005	0,002	0,023	<1,10 ⁴	<1,10 ⁴	0,026
EN	0,16	-0,20	-0,20	-0,14	-0,19	0,23	-0,16	0,06	-0,07	0,11	0,08	-0,03	0,01	-0,01	0,03	-0,06	-0,09

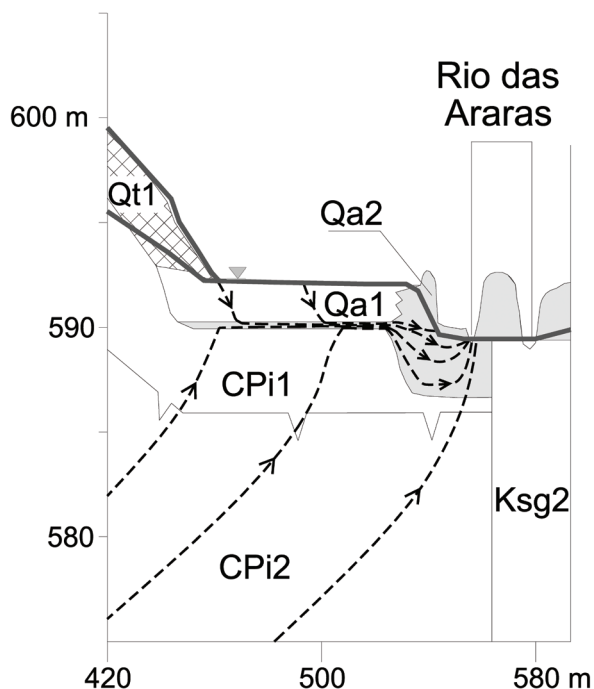
*Também foram detectados: (i) – XOCs (limite de detecção de 1 µg.L⁻¹) = (a) em PM-103 – tricloroeteno (12 µg.L⁻¹) e cis-1,2-dicloroeteno (18 µg.L⁻¹); (b) em PMJ-03 – etilbenzeno (31 µg.L⁻¹); (c) em PM-104 – tolueno (25 µg.L⁻¹); (d) no lixiviado – naftaleno (20 µg.L⁻¹) e 1,2,4-trimetilbenzeno (28 µg.L⁻¹). (ii) – Metais pesados (limite de detecção de 0,1 µg.L⁻¹) = (a) em PMJ-03 – Mo (6 µg.L⁻¹), Cu (64 µg.L⁻¹), Pb (4 µg.L⁻¹); (b) no lixiviado – Cd (8 µg.L⁻¹), Cu (10 µg.L⁻¹); (c) em PM102 – Cu (0,2 µg.L⁻¹). Não foram detectados NO₂ e S²⁻. NA = nível da água subterrânea; CH = carga hidráulica; CE = condutividade elétrica; OD = oxigênio dissolvido; NTK = nitrogênio total kjeldahl; NAT = nitrogênio amoniacal total; EN = eletroneutralidade.

- Grupo B – Aterro: amostras coletadas no tanque de retenção do lixiviado, em poços de monitoramento com ao menos parte do filtro no lixo (PMJs 01, 02 e 03) ou na base do aluvião sob o aterro (PM-109);
- Grupo C – Jusante: amostras coletadas a jusante do setor de maior impacto do lixiviado (PMs 102, 103, 104, 105, 106 e 108);
- Grupo D – amostra representativa da unidade Qa (Depósito Aluvionar) em setor não impactado pelo lixiviado.

São diversos os parâmetros que permitem a classificação acima descrita, entretanto, são destaques os

seguintes: condutividade elétrica (CE), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), bicarbonato, metano, oxigênio dissolvido (OD), nitrato, amônio, Fe²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Co, B e Ba, alguns dos quais estão representados na Figura 7.

Os parâmetros de interesse ambiental identificados em concentrações superiores a valores de referência aplicados no Estado de São Paulo (Brasil, 2011a, 2011b; CETESB, 2005) foram sólidos totais dissolvidos, demanda bioquímica de oxigênio, nitrogênio amoniacal, metano, Na, Cl, Fe, Mn, Ba, B, Co e Cd, estando a maior parte deles associados ao lixiviado. Alguns compostos orgânicos xenobióticos (XOCs) foram detectados,



Qt1 – lixo; Qa1 – argila orgânica; Qa2 – areia grossa com seixos; Ksg2 – diabásio (rocha sã); Cpi1 – silte arenoso; CPI2 – siltitos e arenitos. O fluxo tende a ocorrer pela base do aluvião (unidade Qa2), onde a condutividade hidráulica é superior. As setas tracejadas indicam as linhas de fluxo inferidas.

Figura 4. Modelo hidrogeológico conceitual da porção de jusante da Seção 1-1'.

porém sempre em concentrações inferiores aos padrões ambientais estabelecidos pela CETESB (2005).

Fase do aterro de Araras

A determinação da fase do Aterro de Araras foi realizada por meio da comparação dos resultados das análises laboratoriais das amostras do lixiviado com os esperados nas diversas fases de aterros de resíduos sólidos predominantemente domiciliares, apresentados em Alves e Bertolo (2012) a partir de compilação de informações apresentadas em Pohland e Harper (1985) e Ehrig (1988).

Nessa comparação, foi verificado que os parâmetros pH, Eh, CE, DBO/DQO, Ca, Mg e Alcalinidade estão na faixa das fases metanogênica e ácida. A concentração de nitrogênio total kjeldahl (NTK) está na faixa da fase ácida, e também ocorre produção localizada de H_2S gasoso em PMJ-01. Por outro lado, alguns parâmetros fundamentais para a determinação da fase do aterro, como DQO, nitrato, sulfato e, principalmente, metano, estão apenas na faixa da fase metanogênica.

Assim indica-se que o aterro de Araras esteja em fase metanogênica, ainda que localmente possam ocorrer processos associados à fase acidogênica de degradação da matéria orgânica. Esse resultado é esperado, uma vez que as últimas deposições de lixo no aterro datam de dois anos antes da coleta das amostras e que existem ocorrências de níveis suspensos de lixiviado que não chegaram a ter contato direto com lixiviados em fase metanogênica.

Zonas redox identificadas no aquífero

Entre os critérios utilizados para a determinação de zonas redox, Christensen et al. (2001) destacam os apresentados em Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg et al. (1995), que utilizam a composição das águas subterrâneas para determinação das zonas redox formadas a partir de um aterro de resíduos sólidos.

Os critérios definidos por esses autores somados a uma análise da composição das águas subterrâneas e lixiviado do aterro de Araras foram utilizados para o desenvolvimento de alguns critérios específicos aplicáveis para a classificação das zonas redox do aterro de Araras (Tabela 5). As classificações interpretadas para cada amostra são apresentadas na Tabela 4.

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam que os critérios aplicados ao aterro de Vejen (Lyngkilde e Christensen, 1992) são mais próximos aos de Araras. Ainda assim, existem diferenças que foram consideradas na interpretação da classificação de cada amostra.

O valor de referência para oxigênio dissolvido apresentado por Lyngkilde e Christensen (1992) ($> 1 \text{ mg.L}^{-1}$) para indicação de zona aeróbia não se mostrou aplicável às concentrações determinadas no Aterro de Araras, uma vez que amostras tipicamente de zona metanogênica apresentaram concentrações superiores ao valor de referência proposto por esses autores. Essa diferença pode estar relacionada à baixa precisão do equipamento utilizado, que, entretanto, propicia uma boa análise comparativa entre as amostras. Nesse sentido, o limite de concentração de oxigênio dissolvido de 2 mg.L^{-1} foi utilizado para a obtenção das classificações apresentadas.

A detecção de amônio em concentração inferior a $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ demonstrou ser um bom critério para classificação de amostras em zona aeróbia. Os valores de referência propostos por Lyngkilde e Christensen (1992) para ferro e manganês puderam ser utilizados no aterro de Araras para classificação de amostras representativas das zonas de redução de ferro até metanogênicas. Nitrito e sulfeto não puderam ser utilizados para a classificação de amostras coletadas no aterro de Araras, pois não foram detectados nas amostras analisadas. O nitrato foi sistematicamente detectado nas amostras da zona aeróbia, porém o elevado limite de detecção nas amostras das

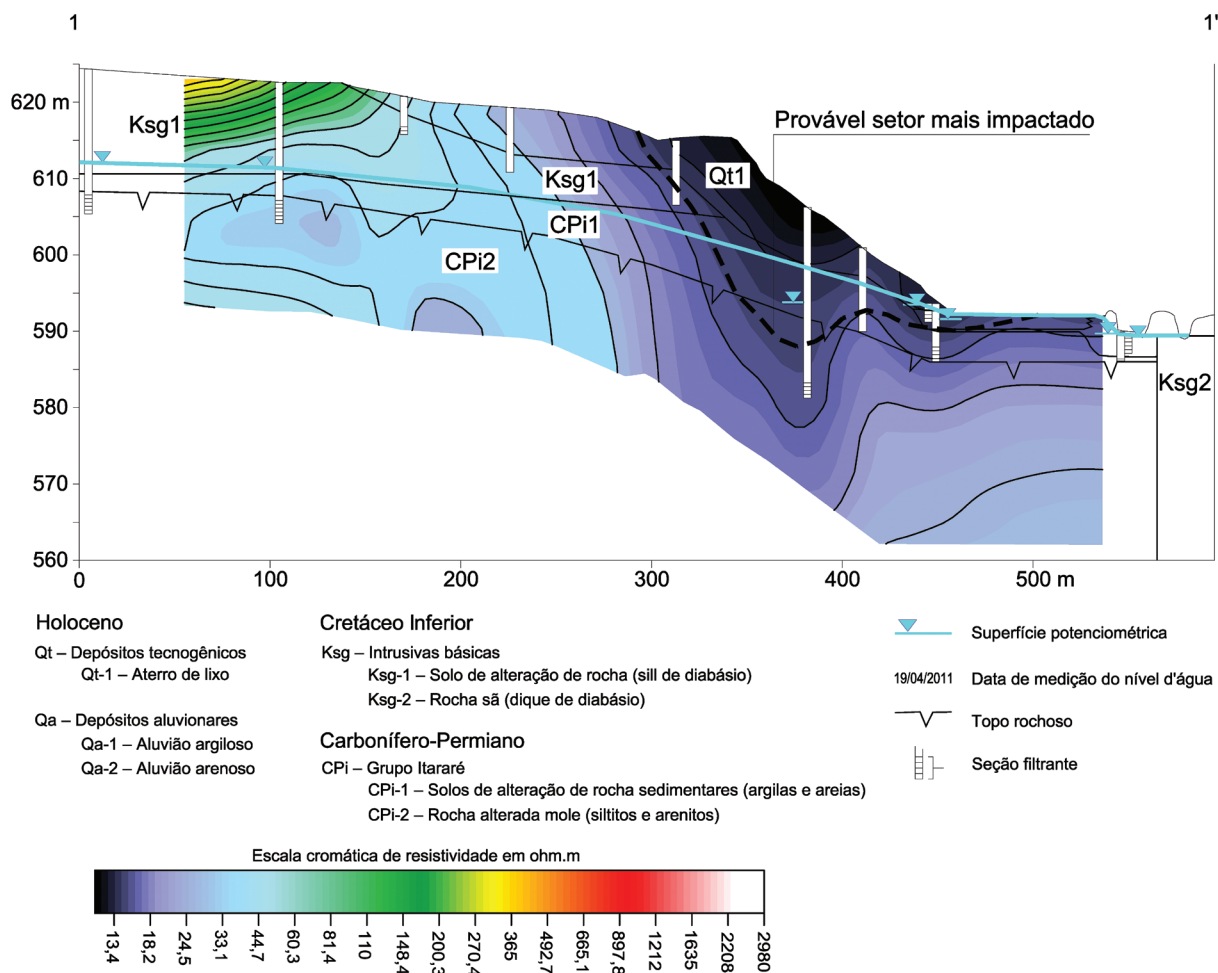


Figura 5. Seção geológica 1-1' e modelo geolétrico.

demais zonas impossibilitou uma análise mais detalhada para esse parâmetro.

O metano demonstrou ser um importante parâmetro para a determinação da zona metanogênica. Entretanto esse parâmetro foi detectado em amostras não pertencentes à zona metanogênica (como em PM-102). Essas ocorrências provavelmente estão relacionadas ao transporte do metano por processos hidráulicos (advecção e dispersão), oriundo da zona metanogênica localizada a montante. Este processo também foi identificado por Lyngkilde e Christensen (1992). Assim, para a determinação da zona metanogênica, também foram utilizados os resultados de análises de outros parâmetros característicos de lixiviados, tais como condutividade elétrica, bicarbonato, DBO e amônio.

Desta maneira, tendo em vista a necessidade de utilização de outros parâmetros que não apenas os relacionados

por Lyngkilde e Christensen (1992) e Bjerg et al. (1995) para a classificação das zonas redox do aterro de Araras, foi elaborada a Tabela 6, relacionando os principais parâmetros utilizados para esse fim.

MODELO CONCEITUAL DE CONTAMINAÇÃO DO ATERRO DE ARARAS

Na Figura 8, procurou-se representar, na forma de um modelo conceitual, os principais aspectos hidrogeológicos e geoquímicos relacionados à pluma de contaminação formada pelo aterro de Araras.

Entre as observações indicadas na Figura 8, destacam-se inicialmente os dois principais setores de impacto do lixiviado na água subterrânea: sob o aterro e a planície aluvial. A pluma de contaminação representada nessa

Tabela 4. Índices de saturação, especiação do nitrogênio amoniacal calculados por meio de modelação geoquímica PhreeqC e classificações das zonas redox das amostras coletadas no aterro Araras.

	PM-101	PM-102	PM-103	PM-104	PM-105	PM-106	PM-107	PM-108	PM-109	PM-110	PM-111	PMJ-01	PMJ-02	PMJ-03	PMM-01	PMJ-AT-01	Lixi-viado
Grupo	A	C	C	C	C	C	D	C	B	A	A	B	B	B	A	A	B
Geologia	CPI2	CPI2	CPI1	Qa2	CPI1	CPI1	Qa1/Qa2	CPI1	Qa1/CPI1	CPI1	CPI2	Qt1	Qt1/Qa1	Qt1/Qa1	CPI1	CPI1	
NH ₃ (mg.L ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,2	0,0	0,0	4,0
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0,1	1,5	2,3	1,7	0,0	1,1	0,6	0,0	33,5	0,0	0,0	105,6	48,2	121,2	0,0	0,0	196,7
I.S. Calcita	-3,0	-1,4	-1,4	-0,8	-1,2	-1,4	-2,2	-0,9	0,2	-2,3	-3,3	0,7	-0,4	-0,4	-2,1	-3,9	1,3
I.S. Dolomita	-5,9	-2,4	-2,2	-1,2	-2,2	-2,5	-4,3	-1,4	0,5	-4,1	-6,1	1,6	-0,7	0,1	-4,1	-7,3	2,8
I.S. Siderita	-3,4		-0,7	-0,1	-1,6	-0,1	-9,0	-1,5	0,3			1,1	-1,0	0,1		-10,7	1,3
I.S. Goethita	1,3		-1,1	0,1	5,8	-0,1	8,8	-1,3	0,1			0,5	-2,0	-0,8		5,7	1,0
I.S. Fe ^{III} (OH) ₃ (am)	-4,6		-7,1	-5,8	0,0	-6,0	3,0	-7,1	-5,9			-5,7	-8,0	-6,8		-0,2	-5,2
I.S. Pirita												9,7					
I.S. Fe ^{II} S (am)												1,1					
I.S. Rodocrosita	-3,2	-1,8	0,0	0,3		-0,6	-0,4	-1,5	0,9		-2,2	0,6	-0,4	0,1		-4,1	0,6
I.S. Manganita	-12,1	-15,8	-14,1	-13,0		-14,2	4,0	-14,7	-13,1		-11,4	-13,9	-15,1	-14,6		-1,2	-13,6
I.S. Pirolusita	-20,4	-28,3	-26,2	-25,8		-27,0	8,4	-27,9	-25,3		-19,9	-25,8	-27,6	-26,6		2,4	-25,6
I.S. Caulinita			3,06				4,60	5,42	4,76	3,30		5,34	4,82	5,66			4,10
I.S. Gibbsita			0,56				1,11	1,47	1,22	0,47		1,65	1,33	2,00			0,92
Zona Redox*	O ₂	Mn	Mn	Mn	NO ₃	Fe,Mn	Fe,Mn	NO ₃ ?	Mn	O ₂	O ₂	CH ₄	CH ₄	CH ₄	O ₂	O ₂	CH ₄

*Classificações de zonas redox: O₂ = aeróbia, NO₃ = desnitrificação; Fe = ferro redutora; Mn = manganês redutora; CH₄ = metanogênica.

figura é resultado, principalmente, do encontro das plumas provenientes desses dois setores de impacto.

Sob o aterro, o lixiviado provavelmente atinge a água subterrânea apenas onde o lixo faz contato com o Grupo Itararé já nas proximidades da zona saturada. No setor de montante sob o lixo, o lixiviado não atinge a água subterrânea devido à presença da camada de solos argilosos de alteração de diabásio (Ksg1), que possui baixa condutividade hidráulica. No contato do lixo com a unidade Ksg1, provavelmente ocorre fluxo de lixiviado no sentido da área onde o lixo faz contato com os sedimentos do Grupo Itararé (CPI1). A maior condutividade hidráulica da unidade CPI1 e a menor profundidade do nível da água subterrânea nesse local possibilita o contato do lixiviado com a água subterrânea. Nesse setor, como o fluxo subterrâneo é descendente, a pluma formada é levada para porções mais profundas do aquífero.

O lixiviado atinge diretamente a planície aluvial devido ao seu afloramento em um ponto no talude do aterro. Assim, a parte do lixiviado que escoar em superfície infiltra até a camada de areia que compõe a unidade Qa2, situada sob a base da fácies argilosa do aluvião. O provável fluxo convergente para a unidade Qa2 é possivelmente o responsável pela pequena profundidade alcançada pela pluma nessa região. Na planície aluvial, é possível ainda que ocorra diluição por recarga decorrente de chuvas e de inundações periódicas do rio das Araras. Entretanto, esse processo não impede que a pluma chegue ao rio das Araras.

A hipótese de ocorrência de fluxos de poluentes passando sob o rio das Araras é pouco provável, pois o rio é área de descarga dos fluxos rasos de água subterrânea e também por causa da existência de um dique de diabásio que aflora junto ao rio, constituindo uma barreira física ao fluxo subterrâneo.

As zonas redox identificadas para a área avaliada, com base em critérios desenvolvidos especificamente para esse aterro, foram: a montante do aterro, uma zona aeróbia; junto do aterro, uma zona metanogênica (corroborando com a fase do aterro); e a jusante do aterro, uma zona de redução de ferro e/ou manganês. Contornando a zona de redução de ferro e/ou manganês, foi inferida a existência de uma zona de desnitrificação. A Tabela 7 resume os principais parâmetros de interesse ambiental e processos geoquímicos observados nas zonas redox identificadas.

Na zona aeróbia, não foram identificadas alterações na qualidade das águas em decorrência do aterro estudado. Nessa zona, as águas possuem baixa condutividade elétrica, são bicarbonatadas cálcio-magnesianas, contêm nitrato e são empobrecidas em sulfato e cloreto. Existe capacidade de oxidação, principalmente pela presença de NO₃⁻ e O₂ (em fase dissolvida) e Fe(III) e Mn(IV) (provavelmente presentes na fase sólida, conforme indica a modelação geoquímica). Os índices de saturação de minerais carbonáticos são negativos,

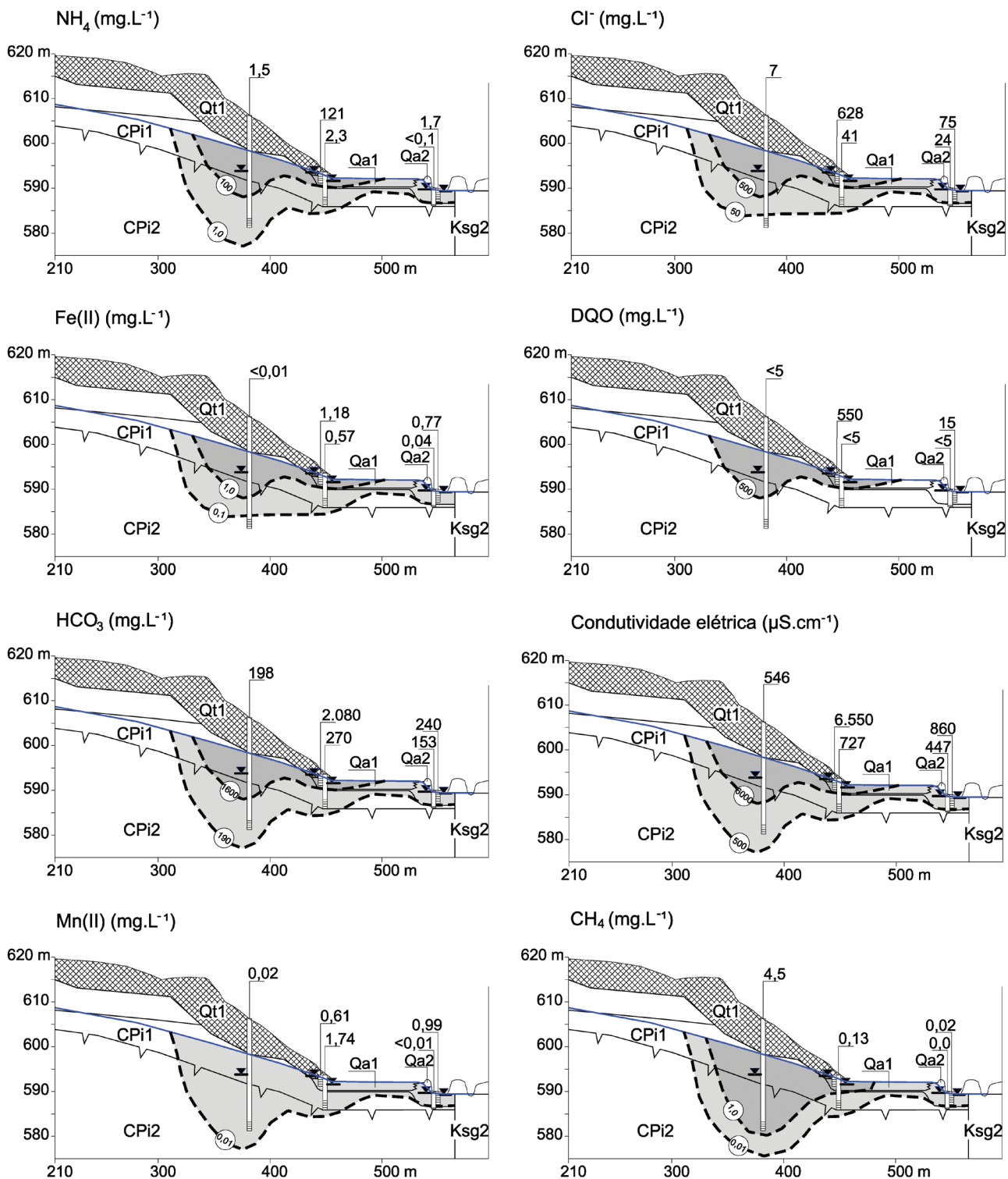


Figura 6. Isoconcentrações de substâncias dissolvidas no setor de jusante da seção 1-1'.

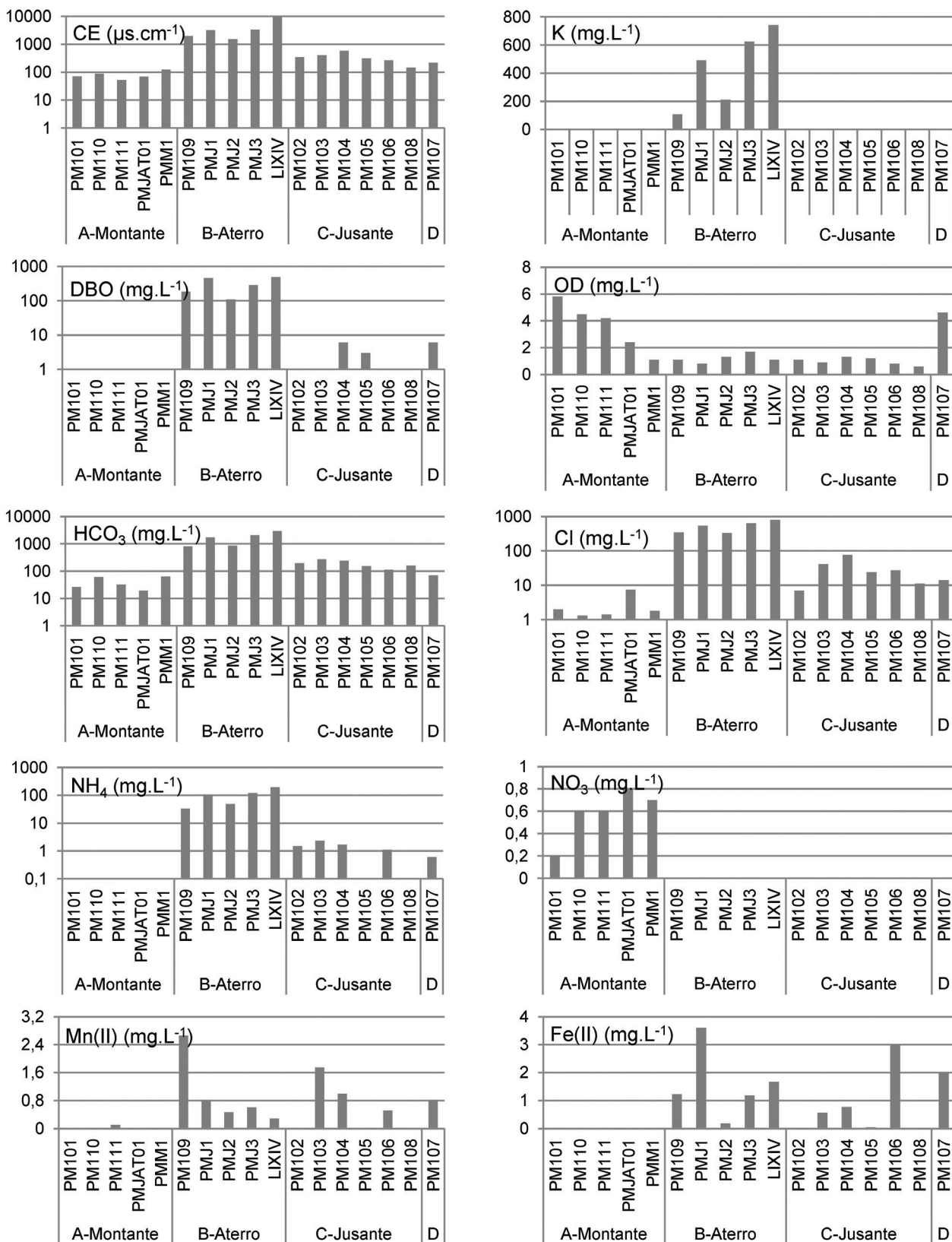


Figura 7. Distribuição das concentrações das espécies químicas nas amostras analisadas em função de sua posição em relação ao aterro.

Tabela 5. Critérios para classificação das zonas redox para o aterro de Araras considerando os parâmetros relacionados em Lyngkilde e Christensen (1992). Valores em mg.L⁻¹.

Parâmetro	Aeróbia	Desnitrificação	Manganês redutora	Ferro redutora	Sulfato redutora	Metanogênica
OD	> 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃	> 0,2	-	-	-	-	-
NO ₂	-	-	-	-	-	-
NH ₄	< 0,15	-	> 0,5	> 0,5	> 0,5	> 0,5
Mn ²⁺	< 0,2	< 0,2	> 0,2	-	-	-
Fe ²⁺	< 1,5	< 1,5	< 1,5	> 1,5	-	-
SO ₄	-	-	-	-	-	-
S ²⁻	-	-	-	-	-	-
CH ₄	< 0,02	-	-	-	-	> 1

Tabela 6. Variações das concentrações de principais parâmetros característicos das zonas redox identificadas para o aterro de Araras. Valores em mg.L⁻¹, exceto em unidades de pH e condutividade elétrica (µS/cm).

Zona redox	Aeróbia			Metanogênica			Ferro e/ou manganês redutora (e possivelmente de desnitrificação na borda da pluma)		
	mín.	máx.	méd.	mín.	máx.	méd.	mín.	máx.	méd.
pH	5,8	6,4	-6,2	6,3	7,5	-6,9	6,3	7	-6,9
CE	78	178	-96	3040	9700	-5880	358	860	-499
OD	1,1	5,8	-4,2	0,8	1,7	-1,1	0,8	1,3	1
DBO		< 2		110	489	-286	< 2	6	
CH ₄	0	0	0	0,06	9,1	-4,1	0*	4,5	-0,3
HCO ₃	19	62	-32	800	2900	-1700	110	270	-219
Cl ⁻	1,3	7,4	-1,8	335	795	-543	6,9	75	-34
Fe ⁺²	< 0,01	0,01	-0,01	0,2	3,6	-1,2	< 0,01	3	-0,6
Mn ⁺²	< 0,01	0,11	-0,01	0,29	2,66	-0,61	0,02	1,74	(0, 5)
NH ₄ ⁺	< 0,1	0,1		33,5	196,7	-106	< 0,1*	2,3	-1,6
NO ₃ ⁻	0,2	0,8	-0,6		< 1			< 0,5	

*CH₄ e NH₄ não detectados apenas em amostras de borda de pluma.

entretanto, é provável a existência de intemperismo de minerais aluminossilicáticos primários e consequente formação de caulinita. Não ocorrem parâmetros de interesse ambiental em concentrações superiores aos valores de referência considerados.

Na zona metanogênica, ocorre um aumento das concentrações de praticamente todas as substâncias dissolvidas (refletindo numa elevada condutividade elétrica das águas subterrâneas) e um aumento relativo das concentrações de Na⁺, K⁺ e Cl⁻ em relação às águas de montante, tornando as águas subterrâneas bicarbonatadas sódico-potássicas. As elevadas concentrações de NH₄⁺, CH₄, Mn²⁺ e, possivelmente, Fe²⁺ provavelmente estão relacionadas à oxidação da matéria orgânica associada à redução de NO₃, Mn(IV) e Fe(III). A grande disponibilidade de K⁺ e Na⁺ possibilitam a troca iônica envolvendo a adsorção dessas espécies e a dessorção de Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺ e H⁺.

As águas dessa zona apresentam concentrações mais elevadas de HCO₃⁻, Mn²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ e Mg²⁺, que juntamente com o pH próximo da neutralidade, geram condições de provável precipitação de calcita, siderita, dolomita e rodocrosita, segundo os resultados da modelação efetuada. Verificou-se que os seguintes parâmetros, associados ao lixiviado, estão em desacordo com os valores de referência: NH₄⁺, Ba, B, Co, Cd, Fe²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Cl⁻, sólidos totais dissolvidos, DBO e CH₄. Embora tenham sido detectados alguns XOCs no lixiviado e a jusante dele, nenhum desses compostos atingiu concentrações superiores aos limites de intervenção considerados.

Na zona de redução de ferro e manganês, a jusante do aterro, as águas são classificadas, como no setor de montante, como bicarbonatadas cálcio-magnesianas. A redução das concentrações relativas de sódio e potássio provavelmente se deve à adsorção dessas substâncias na zona metanogênica. As principais reações redox identificadas nessa zona estão relacionadas à

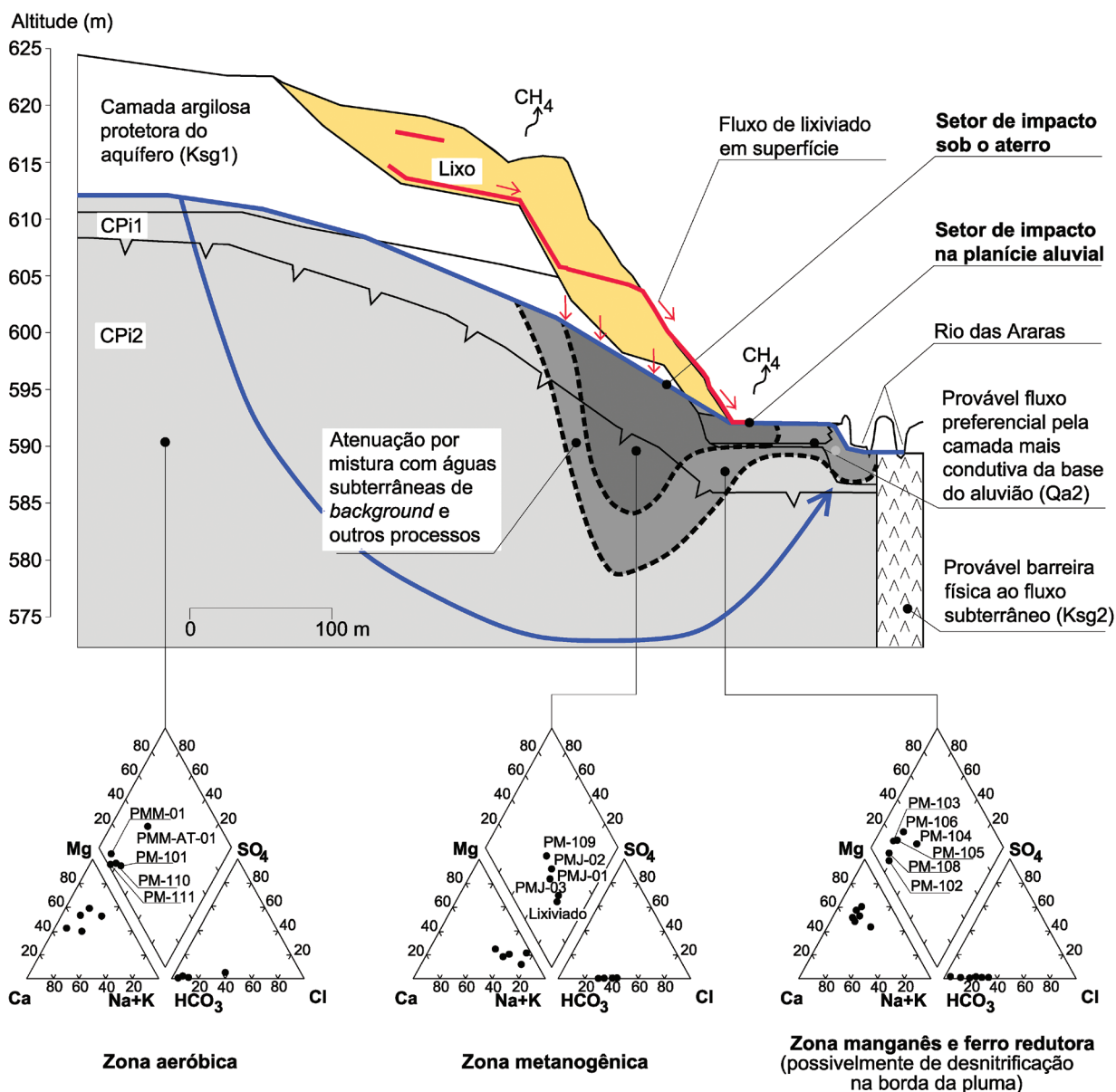


Figura 8. Modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico conceitual do Aterro de Araras.

oxidação da matéria orgânica com redução do Fe(III), Mn(IV) e Mn(III). As ocorrências dessas reações são corroboradas pela possível dissolução da manganita e pirolusita e condição de equilíbrio químico com a rodocrosita e a siderita.

A redução das concentrações de NH_4 também pode decorrer de oxidação (gerando NO_3) e de adsorção. Porém, a provável presença de NH_4 na planície aluvial em condições de *background* (representadas pelo PM-107) possivelmente impede que as concentrações dessa substância sejam completamente atenuadas nessa zona redox.

O bicarbonato tem sua atenuação controlada provavelmente por precipitação de minerais carbonáticos junto ao aterro (calcita, dolomita, siderita e rodocrosita) e na área a jusante do aterro (rodocrosita).

As significativas reduções das concentrações de sódio e cloreto no setor de jusante provavelmente estão mais relacionadas à dispersão e à diluição, sendo que a diluição no setor da planície de inundação do rio das Araras provavelmente ocorre por mistura com águas de chuva, cheias sazonais do rio das Araras e águas subterrâneas provenientes de montante, que atingem a planície aluvial com fluxo ascendente.

Tabela 7. Principais parâmetros de interesse ambiental e prováveis processos geoquímicos nas zonas redox identificadas.

Zona redox	Aeróbia	Metanogênica	Ferro e/ou manganês redutora (e possivelmente de desnitrificação na borda da pluma)
Parâmetros de interesse ambiental	Ausentes	NH ₄ ⁺ , Ba, B, Co, Cd, Fe, Mn, Na, Cl, CH ₄ , DBO, STD	- Co, Fe ²⁺ , Mn ²⁺ - Ausentes na borda da pluma
Prováveis processos geoquímicos	Dissolução de alumino silicatos primários com formação de caulinita	- OMO* / Metanogênese - OMO / Redução do manganês - OMO / Redução do ferro - Oxidação do nitrogênio - Troca iônica: Fe ²⁺ , H ⁺ e Al ³⁺ por Na ⁺ e K ⁺ - Precipitação de calcita, dolomita, siderita, rodocrosita, pirita, gibbsita, caulinita	- OMO / Redução do manganês - OMO / Redução do ferro - Oxidação do amônio - Desnitrificação? - Precipitação de caulinita - Dissolução de pirolusita e manganita

*OMO = oxidação da matéria orgânica.

Os metais Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ são os parâmetros de interesse ambiental identificados nessa zona em concentrações acima dos limites de potabilidade. Apenas o Mn²⁺ foi identificado no poço de monitoramento localizado junto ao rio das Araras. A não detecção de Cd, B e Ba a jusante do aterro é um indicativo da importante atenuação desses íons quando fora da massa de lixo. O cádmio e bário provavelmente têm suas atenuações controladas por adsorção nas argilas e matéria orgânica do aquífero, enquanto que o boro normalmente forma ânions fortemente adsorvidos em solos com pHs mais ácidos. O cobalto ocorre junto e a jusante do aterro sempre em associação com o manganês, o que era esperado uma vez que a geoquímica desse íon está relacionada com a do manganês (Hem, 1989; Regattieri et al., 2011).

A zona de desnitrificação foi inferida considerando a existência de águas pouco impactadas na borda da zona de redução do ferro ou manganês. Nessa zona, não foram detectados poluentes acima dos limites de potabilidade.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos são indicativos de que o aterro de Araras está em fase metanogênica e promove a alteração da qualidade das águas subterrâneas locais, propiciando a formação de zonas redox características de áreas impactadas por esse tipo de fonte de contaminação.

A geometria da pluma que abrange essas zonas redox possui importante controle imposto pelo arcabouço geológico e pelos fluxos superficiais e subterrâneos. Para a delimitação dessa pluma, foi fundamental o uso dos resultados dos levantamentos geofísicos, além dos demais dados obtidos em campo e laboratório.

As zonas redox identificadas na área foram: a montante do aterro, uma zona aeróbia; junto do aterro, uma

zona metanogênica; e a jusante do aterro, uma zona de redução de ferro e/ou manganês. Contornando a zona de redução de ferro e/ou manganês, foi inferida a existência de uma zona de desnitrificação. A não identificação de uma zona de redução de sulfato provavelmente se deve à baixa concentração dessa espécie química no aquífero local, embora não deva ser descartada a possibilidade de sua identificação em trabalhos que envolvam um maior número de pontos de amostragem.

Os principais parâmetros de interesse ambiental encontrados em concentrações superiores aos limites de intervenção adotados (NH₄⁺, Ba, B, Co, Cd, Fe, Mn, Na, Cl, CH₄, DBO e STD) foram detectados na zona metanogênica. Na zona de redução de ferro e/ou manganês, é notável uma importante atenuação das concentrações em relação à zona metanogênica: apenas Co, Fe e Mn foram detectados em concentrações acima dos limites citados nessa zona.

Além das reações redox associadas às zonas redox identificadas, foram notadas evidências de que provavelmente ocorram outros processos biogeoquímicos que contribuem para a atenuação das concentrações dos contaminantes detectados. Para o lixiviado que escoar sobre a planície de inundação provavelmente ocorrem: diluição em águas superficiais que sazonalmente atingem a planície por inundação; oxidação por contato com a atmosfera; e degradação pela atividade biológica de superfície. Para a pluma em subsuperfície, os processos incluem diluição por águas subterrâneas provenientes de montante; dispersão; troca iônica do Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺ e H⁺ por K⁺ e Na⁺; formação de complexos orgânicos e inorgânicos; dissolução e precipitação.

Embora a zona de descarga do aquífero impactado (rio Araras) ocorra bem próxima da área fonte, é notável a ocorrência de intensos fenômenos de atenuação natural dos contaminantes no aquífero, situação que faz gerar

uma pluma de contaminação de dimensões relativamente pequenas no sentido longitudinal e em profundidade. Essa característica pode ser semelhante à de outros casos de contaminação de aquíferos por aterros de resíduos domiciliares em clima tropical úmido no Brasil. Entretanto, é importante que as investigações de aterros de características semelhantes aos de Araras, que deverão ser realizadas por força do que é determinado pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, ocorram com a utilização de uma abordagem metodológica e de um plano de amostragem semelhantes aos que foram utilizados neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa Regea Geologia, Engenharia e Estudos Ambientais Ltda pelo apoio ao primeiro autor durante o curso de pós-graduação e à Prefeitura de Araras pela permissão de utilização dos dados para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Alves, C. F. C., Bertolo, R. A. (2012). Geoquímica de águas subterrâneas impactadas por aterros de resíduos sólidos. *Águas Subterrâneas*, 26(1), 43-64.
- Araras (Município). Prefeitura Municipal. (2008). Relatório de avaliação ambiental preliminar e investigação confirmatória de contaminação dos solos e águas subterrâneas para o aterro de resíduos sólidos de Araras. Regea Geologia e Estudos Ambientais Ltda. Relatório 1420R/08 Rev1. Araras: Prefeitura Municipal.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2004). *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2005). *NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2007a). *NBR 15492: Sondagens de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2007b). *NBR 15495-1: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados – Parte 1: Projeto e construção*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2008). *NBR 15495-2: Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados – Parte 2: Desenvolvimento*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2010). *NBR 15847. Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Método de purga*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2011). *NBR 15935: Investigações ambientais – Aplicação de métodos geofísicos*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Baedecker, M. J., Back, W. (1979). Hydrogeological process and chemical reactions at a landfill. *Ground water*, 17(5), 429-437.
- Benson, R. C., Glaccum, R. A., Noel, M. R. (1982). *Geophysical techniques for sensing buried wastes and waste migration*. EPA-600/7-84-064. Las Vegas: EPA.
- Bjerg, P. L., Albrechtsen H. J., Kjeldsen, P., Christensen, T. H., Cozzarelli, I. (2003). The groundwater geochemistry of waste disposal facilities. In: H. D. Holland, K. K. Turekian, Lollar B. S. (Eds.), *Treatise on geochemistry* (1a ed., v. 9, 579-612). Amsterdam: Elsevier.
- Bjerg, P. L., Rügge, K., Pedersen, J., Christensen, T. (1995). Distribution of redox-sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental Science e Technology*, 29(5), 1387-1394.
- Bjerg, P. L., Tuxen, N., Reitzel, L. A., Albrechtsen, H., Kjeldsen, P. (2011). Natural attenuation processes in landfill leachate plumes at three danish sites. *Ground water*, 49(5), 688-705.
- Brasil. (2010). *Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 3 de agosto de 2010. Seção 1, p. 3.
- Brasil. (2011a). Ministério da Saúde. *Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da República Federativa

- do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 13 de dezembro de 2011. Seção 1, p. 39.
- Brasil. (2011b). Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011*. 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. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 de maio de 2011. Seção 1, p. 89.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. (2005). Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. Acesso em 17 de janeiro de 2012, <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H. J., Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes: review. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 659-718.
- Ehrig, H. J. (1988). Water and elements balances of landfills. In: P. Baccini (Ed.), *The Landfill* (83-115). Berlin: Springer.
- Elis, V. R. (1999). *Avaliação da aplicabilidade de métodos elétricos de prospecção geofísica no estudo de áreas utilizadas para disposição de resíduos*. Tese (Doutorado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. (1997). *Manual de métodos de análise de solos*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPQ.
- Gallas, J. D., Taioli, F., Malagutti Filho, W. (2011). Induced polarization, resistivity, and self-potential: a case history of contamination evaluation due to landfill leakage. *Environmental Earth Sciences*, 63(2), 251-261. DOI: 10.1007/s12665-010-0696-y.
- Google Earth. (2012). Imagens de satélite de 2004 e 2010 da região de Araras, SP, Brasil. Acesso em 17 de janeiro de 2012, <<http://www.google.com/earth/>>.
- Hem, D. (1989). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (3a ed.). Dallas: USGS.
- Heron, G., Christensen, T. H. (1995). Impact of sediment-bound iron on redox buffering in a landfill leachate polluted aquifer (Vejen, Denmark). *Environmental Science & Technology*, 29(1), 187-192.
- Instituto Geográfico e Cartográfico – IGC (São Paulo, SP). (1979). *Projeto Macro Metrópole: Folha 63-94*. Escala 1:10.000. São Paulo: IGC.
- Kehew, A. E. (2001). *Applied chemical hydrogeology*. Upper Saddle River: Prentice-Hall.
- Lorah, M. M., Cozzarelli, I. M., Böhlke, J. K. (2009). Biogeochemistry at a wetland sediment-alluvial aquifer interface in a landfill leachate plume. *Journal of contaminant hydrology*, 105(3-4), 99-117.
- Lyngkilde, J., Christensen, T. H. (1992). Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, 10(4), 273-289.
- Manahan, S. E. (1994). *Environmental Chemistry* (2a ed.). Boca Raton: Lewis Publishers.
- Mclaren, R. G., Cameron, K. C. (1996). *Soil science. Sustainable production and environmental protection*. Auckland: Oxford University Press.
- Nicholson, R., Cherry, J., Reardon, E. (1983). Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study 6. Hydrogeochemistry. *Journal of Hydrology*, 63(1-2), 131-176. DOI: 10.1016/0022-1694(83)90226-3.
- Parkhurst, B. D., Appelo, C. A. (1999). *User's guide to Phreeqc (Version 2) – A computer program for speciation and inverse geochemical calculations*. Denver: USGS.
- Perrota, M. M., Salvador, E. D., Lopes, R. C., D'Agostinho, L. Z., Peruffo, N., Gomes, S. D., Sachs, L. L. B., Meira, V. T., Garcia, M. G. M., Lacerda Filho, J. V. (2005). *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. Escala 1:750.000. São Paulo: CPRM.
- Pohland, F., Harper, S. (1985). *Critical review and summary of leachate and gas production from landfills*. Washington: EPA.
- Regattieri, S. M., Ceccato, M., Bertolo, R. A. (2011). Cobalto em águas subterrâneas: poluição, anomalia geoquímica, erro analítico ou padrão ambiental restritivo? In: II CIMAS

Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, 2011, São Paulo. Anais, 2-5. São Paulo: ABAS.

Sander, R. (1999). *Compilation of Henry's Law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*. Version 3. Mainz: Max-Planck Institute of Chemistry.

São Paulo (Estado). (1977). *Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977*. Dispõe sobre o enquadramento

dos corpos de água receptores na classificação prevista no decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, e dá providências correlatas. Acesso em 17 de janeiro de 2012, <http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/legislacao/estadual/decretos/1997_Dec_Est_10755.pdf>

Van Breukelen, B. M. (2003). *Natural attenuation of landfill leachate: a combined biogeochemical process analysis and microbial ecology approach*. Thesis (PhD). Amsterdam: Vrije Universiteit.