



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

BRUNA REGINA BRITTES

**MOBILIDADE DOS METAIS Fe, Mn, Cr e Ni NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E
SEDIMENTOS DO ARROIO JOÃO CORREA, PROVENIENTE DE ÁREA DE
DISPOSIÇÃO IRREGULAR DE RESÍDUOS SÓLIDOS**

São Leopoldo

2017

BRUNA REGINA BRITTES

MOBILIDADE DOS METAIS Fe, Mn, Cr e Ni NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E
SEDIMENTOS DO ARROIO JOÃO CORREA, PROVENIENTE DE ÁREA DE
DISPOSIÇÃO IRREGULAR DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano

São Leopoldo

2017

B862m Brittes, Bruna Regina.
Mobilidade dos metais Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas e sedimentos do arroio João Correa, proveniente de área de disposição irregular de resíduos sólidos / Bruna Regina Brittes. – 2017.

168 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.

“Orientador: Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda ; coorientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano.”

1. Resíduos sólidos urbanos. 2. Disposição irregular. 3. Contaminação hídrica. 4. Metais pesados. 5. Mobilidade de metais. I. Título.

CDU 624

BRUNA REGINA BRITTES

MOBILIDADE DOS METAIS Fe, Mn, Cr e Ni NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E
SEDIMENTOS DO ARROIO JOÃO CORREA, PROVENIENTE DE ÁREA DE
DISPOSIÇÃO IRREGULAR DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovado por:

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda
Orientador

Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes
Coordenadora do PPGEC/UNISINOS

Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano
Coorientador

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lisete Celina Lange
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
Unisinos

SÃO LEOPOLDO, RS – BRASIL
Julho/2017

À Deus pelo conhecimento adquirido, por cada ajuda recebida e por cada meta alcançada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda, pela confiança, pela divisão de conhecimentos, pela orientação e acompanhamento deste trabalho, pela ajuda nas atividades em campo e por todo apoio prestado no decorrer destes quatro semestres.

Ao professor Dr. Marcelo Oliveira Caetano, pela ajuda na organização do trabalho, pela ajuda em todas as atividades em campo, pela ajuda no tratamento dos dados e por toda dedicação na coorientação deste trabalho.

Ao futuro colega de profissão e graduando Tiago Dill, pela disponibilidade e ajuda em todas as atividades em campo.

Aos colegas do PPGEC e aos bolsistas de iniciação científica, que desenvolvem suas pesquisas no laboratório de Saneamento Ambiental, por todo apoio e ajuda.

À M.Sc. Marlene Hunning Bom pela dedicação e empenho na calibração do ICP-MS, na preparação e leitura de amostras, pela paciência e por todo apoio prestado.

À laboratorista Aimeé pela divisão de conhecimentos, pelas dicas, pelas ajudas e pela paciência.

À laboratorista Jalir pelo apoio na determinação de OD e condutividade.

Ao IIT Fóssil por disponibilizar o ICP-MS para que esta pesquisa fosse desenvolvida.

Ao meu noivo Junior, pela paciência, pela compreensão e por me apoiar em todos os momentos.

À família e amigos pelo incentivo, compreensão e apoio.

Às colegas de trabalho pelo incentivo e apoio.

À CAPES-PROSUP, pela concessão da bolsa de estudos.

FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA



COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR
PROSUP – PROGRAMA DE SUPORTE À PÓS-GRADUAÇÃO DE INSTITUIÇÕES DE
ENSINO PARTICULARES

RESUMO

BRITTES, Bruna. **Mobilidade dos metais Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas e sedimentos do Arroio João Correa, proveniente de área de disposição irregular de resíduos sólidos**. São Leopoldo, 2017. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo, 2017.

Embora os investimentos em saneamento básico tenham aumentado em todo o Brasil nas últimas décadas, ainda é comum encontrar áreas onde os resíduos sólidos urbanos são depositados irregularmente no perímetro urbano de várias cidades brasileiras. Estas áreas após desativadas, frequentemente são ocupadas por moradores de baixa renda, e acabam sendo urbanizadas pelo poder público, representando riscos a integridade da população local. Neste sentido esta pesquisa objetivou avaliar a mobilidade de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas de uma antiga área de disposição irregular de resíduos sólidos urbanos em São Leopoldo, a qual é atualmente habitada. O local já havia sido objeto de um diagnóstico ambiental realizado por Gomes et al. (2016), onde foi constatado que a água subterrânea estava contaminada por Fe, Mn, Cr e Ni. Com base nas constatações levantadas pelo diagnóstico, o presente estudo avaliou a evolução da presença dos metais em estudo nas águas subterrâneas e também nas águas e sedimentos dos corpos hídricos superficiais presentes na área. Além do monitoramento das águas e sedimentos, uma amostra de solo foi coletada e analisada quanto a CTC, com a finalidade de verificar a sorção de contaminantes pelo solo. Concentrações de até 210.161,00 µg/L de Fe, 34.349,00µg/L de Mn, 3.486,00 µg/L de Cr e 164,00 µg/L de Ni nas águas subterrâneas, aliadas às correlações negativas entre os metais e o pH, às correlações positivas entre os metais e a infiltração das águas da chuva e o oxigênio dissolvido, ao fluxo das águas subterrâneas em direção às águas superficiais, à baixa capacidade do solo na sorção de contaminantes e às concentrações de até 255.841,00 mg/kg de Fe, 3.017,00 mg/kg de Mn, 433,00 mg/kg de Cr e 208,00 de Ni nos sedimentos do Arroio João Correa, o qual delimita com a área estudada, apontaram para a mobilidade dos metais e a migração destes, através das águas subterrâneas, para os sedimentos dos corpos de água. Sendo possível concluir que, o antigo depósito irregular de resíduos vem contaminando por metais pesados as águas subterrâneas e consequentemente o sedimento do Arroio João Correa.

Palavras-chave: Resíduos sólidos urbanos. Disposição irregular. Contaminação hídrica. Metais pesados; Mobilidade de metais.

ABSTRACT

BRITTES, Bruna, **Fe, Mn, Cr and Ni mobility in groundwaters and sediments of the João Correa Stream, provenient of area of irregular disposal of solid waste**. São Leopoldo, 2016 168 f. Dissertation (Master's Degree in Civil Engineering) – Post-Graduation Program in Civil Engineering, Unisinos, São Leopoldo, 2016.

Although the investments in basic sanitation have increased in Brazil as a whole in the last decades, it is still common to find areas where urban solid waste is irregularly disposed of in the urban perimeter of several Brazilian cities. These areas, after deactivated, are frequently occupied by low income citizens, consequently urbanized by the public power, posing risk to the integrity of the local population. In this sense, this research aimed to evaluate the mobility of Fe, Mn, Cr and Ni in groundwaters of an old area of irregular disposal of solid urban waste in São Leopoldo, which is now inhabited. The place had already been object of an environmental diagnosis done by Gomes et al. (2016), in which it was proven the groundwater was contaminated by Fe, Mn, Cr and Ni. Taking the discovery raised by the diagnosis, the current study evaluated the evolution of the aforementioned metals presence in the evaluated groundwaters, surface waters and sediments in the bottom of surface bodies of water. In addition to the monitoring of waters and sediments, a sample of soil was collected and analyzed as to cations exchange capacity, with the intention of verifying the sorption of the contaminants by the soil. Concentrations up to 210.161,00 µg/L of Fe, 34.349,00µg/L of Mn, 3.486,00 µg/L of Cr and 164,00 µg/L of Ni in the groundwaters, in conjunction to the negative correlations between the metals and the pH, to the positive correlations between the metals and the infiltration of rain waters and dissolved oxygen, to the flow of groundwaters towards surface waters, to the low contaminants sorption capacity of soil and to concentrations up to 255.841,00 mg/kg of Fe, 3.017,00 mg/kg of Mn, 433,00 mg/kg of Cr and 208,00 of Ni in sediments of João Correa Stream, which limits with the studed area, poited out the metal mobility and their migration through groundwaters to the sediments in the surface bodies of water. It was possible to conclude that the former irregular waste disposal site is polluting of groundwaters with metals and consequently the sediments of João Correa Stream.

Keywords: Urban solid waste. Irregular disposal. Hidric contamination. Heavy metals. Metal mobility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Índices de geoacumulação dos metais pesados presentes nos lodos de esgoto doméstico.	48
Figura 2. Imagem aérea de 1990 da área em estudo, com indício de depósito de resíduos....	64
Figura 3. Demarcação da área com provável existência de resíduos no subsolo.....	64
Figura 4. Seção Geológica A-A'	67
Figura 5. Seções Geológicas B-B' e C-C'	69
Figura 6. Mapa de representação da espessura da camada de resíduos sólidos.....	70
Figura 7. Mapa de representação da espessura da camada de aterro superficial de cobertura.	71
Figura 8. Mapa potenciométrico da área.....	72
Figura 9. Distribuição dos teores de metais pesados que se apresentaram fora dos padrões da Resolução CONAMA 420.	73
Figura 10	77
Figura 11. Localização dos pontos de coleta de amostras de água superficial.	79
Figura 12. Amostrador de sedimento.....	80
Figura 13. Fluxo da água subterrânea em 06 de dezembro de 2016.....	89
Figura 14. Fluxo da água subterrânea em 12 de janeiro de 2017.....	90
Figura 15. Fluxo da água subterrânea em 21 de fevereiro de 2017.	91
Figura 16. Fluxo da água subterrânea em 07 de março de 2017.....	92
Figura 17. Fluxo da água subterrânea em 21 de março de 2017.....	92
Figura 18. Fluxo da água subterrânea em 18 de abril de 2017.	93
Figura 19. Fluxo da água subterrânea em 23 de maio de 2017.....	94
Figura 20. Precipitação acumulada compreendendo os períodos de abril a novembro dos anos de 1989 a 2017.	95
Figura 21. Concentração de metais a montante da área estudada.	99
Figura 22. Concentração de metais a jusante da área estudada.	104
Figura 23. Concentração de metais a jusante da área estudada.	109
Figura 24. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 02.....	116
Figura 25. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 04.....	121
Figura 26. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 07.....	126
Figura 27. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 08.....	131

Figura 28. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 06 de dezembro de 2016.	133
Figura 29. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 12 de janeiro de 2017.....	134
Figura 30. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 21 de fevereiro de 2017.	134
Figura 31. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 07 de março de 2017.....	135
Figura 32. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 21 de março de 2017.....	135
Figura 33. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 18 de abril de 2017.....	136
Figura 34. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 23 de maio de 2017.....	136
Figura 35. Concentração de metais no sedimento do arroio a montante da área estudada. ...	142
Figura 36. Concentração de metais no sedimento do arroio a jusante da área estudada.	144
Figura 37. Ilustração esquemática dos processos em um aterro.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação da composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros.	33
Tabela 2. Caracterização convencional dos lixiviados estudados.	34
Tabela 3. Concentração dos metais pesados que ultrapassaram os limites da Resolução CONAMA 420 nas águas subterrâneas.	74
Tabela 4. Concentração dos metais pesados nas águas superficiais para fins de comparação com as concentrações encontradas nas águas superficiais.	74
Tabela 5. Localização dos piezômetros de coleta de água subterrânea, em coordenadas UTM.	77
Tabela 6. Localização dos pontos de coleta de água superficial, em coordenadas UTM.	79
Tabela 7. Nível da água subterrânea.	88
Tabela 8. Precipitação acumulada.	94
Tabela 9. Análises físico-químicas das amostras de água do arroio a montante.	97
Tabela 10. Concentração de metais nas amostras de água do arroio a montante.	98
Tabela 11. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do arroio a montante da área estudada.	101
Tabela 12. Análises físico-químicas das amostras de água do arroio a jusante.	102
Tabela 13. Concentração de metais nas amostras de água do arroio a jusante.	103
Tabela 14. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do arroio a jusante da área estudada.	106
Tabela 15. Análises físico-químicas das amostras de água da vala a jusante.	107
Tabela 16. Concentração de metais nas amostras de água da vala de drenagem.	108
Tabela 17. Correlações de Pearson entre parâmetros da água da vala de drenagem a jusante da área estudada.	111
Tabela 18. Diferença significativa entre os pontos de monitoramento de água superficial para cada parâmetro através do teste ANOVA.	112
Tabela 19. Diferença significativa entre os pontos de água superficial para cada parâmetro através de análise de Tukey.	113
Tabela 20. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 02.	114
Tabela 21. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 02.	115
Tabela 22. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 02.	118
Tabela 23. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 04.	119
Tabela 24. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 04.	120

Tabela 25. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 04.	123
Tabela 26. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 07.....	124
Tabela 27. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 07.....	125
Tabela 28. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 07.	128
Tabela 29. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 08.....	129
Tabela 30. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 08.....	130
Tabela 31. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 08.	132
Tabela 32. Diferença significativa entre os pontos de monitoramento de água subterrânea para cada parâmetro através do teste ANOVA.	137
Tabela 33. Diferença significativa entre os pontos de água subterrânea para cada parâmetro através de análise de Tukey.	138
Tabela 34. Concentração de metais nas amostras de sedimento do arroio a montante.....	141
Tabela 35. Correlações de Pearson entre metais presentes no sedimento no arroio a montante da área estudada.	142
Tabela 36. Concentração de metais nas amostras de sedimento do arroio a jusante.	143
Tabela 37. Correlações de Pearson entre metais presentes no sedimento no arroio a jusante da área estudada.	145
Tabela 38. Diferença significativa entre os pontos de monitoramento de sedimento do arroio para cada metal através do teste Tuckey.....	145
Tabela 39. Comparação dos valores médios de alguns parâmetros das águas subterrâneas com algumas características dos lixiviados brasileiros.....	148
Tabela 40. Correlações de Pearson entre parâmetros da água dos quatro piezômetros.....	151

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Técnicas para remediação de solos contaminados.	50
Quadro 2. Principais vantagens e desvantagens das tecnologias de remediação in situ e ex situ.	52
Quadro 3. Probabilidades de bioconversão de contaminates inorgânicos.	57
Quadro 4. Estratigrafia e características das camadas do subsolo.	66
Quadro 5. Atividades desenvolvidas ao longo dos seis meses de monitoramento.	76
Quadro 6. Parâmetros instrumentais do ICP-MS.....	82
Quadro 7. Coeficientes de determinação (R^2)/Isótopo/Modo de Leitura.....	83
Quadro 8. Parâmetros físico-químicos determinados.	83
Quadro 9. Tratamento estatístico dos dados.	87

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (Lei Abrangente Ambiental de Atendimento, Compensação e Responsabilidade)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca de cátion
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DTPA	Ácido Dietilenotriamina Penta Acético
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
Eh	Potencial redox
FEM	Força eletromotriz
FL	Fora do limite de detecção
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
KED	Modo de colisão (discriminação de energia cinética)
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
ND	Não detectado
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial hidrogeniônico
PRAD	Plano de recuperação de área degradada
RCRA	Lei de Recuperação e Conservação de Recursos
RSU	Resíduo sólido urbano
STD	Modo de leitura padrão
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez

UTM	Universal Transversa Mercator (localização terrestre, coordenadas métricas)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VOC	Composto orgânico volátil
WEF	Water Environment Federation
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	28
1.1 Objetivos.....	31
1.1.1 Objetivo Geral	31
1.1.2 Objetivos Específicos	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
2.1 Lixiviados	32
2.2 Efeitos da disposição inadequada de resíduos	37
2.3 Contaminação de solo e águas por metais pesados.....	39
2.4 Mobilidade dos metais pesados no solo, nas águas e nos lodos	42
2.5 Técnicas de remediação	49
2.5.1 Tratamentos in situ e ex situ.....	51
2.5.2 Atenuação natural.....	53
2.5.3 Atenuação natural em áreas de disposição de resíduos sólidos	57
2.5.4 Fatores que influenciam na atenuação natural	59
3 ESTUDO DE CASO.....	62
3.1 Histórico da Área.....	62
3.1.1 Informações do município.....	62
3.1.2 Geologia da região	62
3.1.3 Localização da área	63
3.1.4 Informações da área	63
3.2 Atividades desenvolvidas na avaliação ambiental da área	65
3.2.1 Caracterização da área degradada	66
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
4.1 Coleta e preservação de amostras de água subterrânea	76
4.2 Coleta e preservação de amostras de águas superficiais.....	78
4.3 Coleta e preservação de amostras de sedimento do arroio João Correa.....	79
4.4 Coleta e preservação da amostra de solo para determinação de CTC.....	81
4.5 Análises das amostras de água subterrânea e água superficial.....	81
4.5.1 Preparação das amostras para leitura das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni	81
4.5.2 Determinação da concentração de metais por ICP-MS.....	82
4.5.3 Determinação dos parâmetros físico-químicos	83

4.6 Análises das amostras de sedimento coletadas do fundo do Arroio João Correa.....	84
4.6.1 Preparação das amostras para leitura das concentrações de metais.....	84
4.6.2 Determinação da concentração de metais por ICP-MS	85
4.7 Determinação da CTC na amostra de solo	85
4.8 Precipitação acumulada a cada amostragem	86
4.9 Análise estatística dos dados	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
5.1 Nível da água subterrânea.....	88
5.2 Precipitação acumulada a cada amostragem	94
5.3 Capacidade de troca catiônica do solo no piezômetro SPT 08.....	95
5.4 Análise dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais.....	96
5.4.1 Arroio João Correa a montante da área estudada	96
5.4.2 Arroio João Correa a jusante da área estudada	102
5.4.3 Vala de drenagem a jusante da área estudada.....	107
5.4.4 Variâncias entre os pontos de monitoramento	112
5.5 Análise dos parâmetros físico-químicos nas águas subterrâneas	113
5.5.1 Piezômetro SPT 02	114
5.5.2 Piezômetro SPT 04	119
5.5.3 Piezômetro SPT 07	124
5.5.4 Piezômetro SPT 08	129
5.5.5 Distribuição de metais nas águas subterrâneas	133
5.5.6 Variâncias entre os pontos de monitoramento	137
5.6 Análise da contaminação por metais no sedimento do arroio João Correa	140
5.6.1 Arroio João Correa a montante da área estudada	140
5.6.2 Arroio João Correa a jusante da área estudada	143
5.6.3 Variâncias entre os pontos de monitoramento.....	145
5.7 Análise da mobilidade dos metais pesados na área de estudo	146
5.7.1 Análise das correlações entre os parâmetros para as águas subterrâneas	146
5.7.2 Migração dos metais para as águas superficiais	153
6 CONCLUSÃO	156
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	157
REFERÊNCIAS	159

1 INTRODUÇÃO

As imensas quantidades de resíduos, não aproveitados e sem tratamento, sempre demandaram grandes áreas para disposição. Entretanto, nem sempre houve incentivo e legislação mais rigorosa no Brasil, que impulsionassem uma preparação adequada destas áreas, a fim de atenuar ao máximo as consequências negativas desta atividade. Em função desta problemática, existem hoje inúmeras áreas que funcionavam como vazadouros a céu aberto e que necessitam de uma atenção especial quanto aos problemas ambientais, sociais e de saúde pública.

Resíduos sólidos urbanos são fontes de compostos orgânicos, lixiviados e elementos traço, e quando dispostos inadequadamente podem causar prejuízos à qualidade do solo, da água e do ar. (OLIVEIRA et al. 2014). Contaminantes potencialmente tóxicos ao atingirem o solo, podem interferir na organização e nos processos dos ecossistemas, assim como constituir risco à saúde das pessoas. (BRAZ, 2011). Uma fração de metais pesados contaminantes pode levar a uma severa intoxicação se poluir a água subterrânea usada para consumo humano ou irrigação. (LOU et al., 2017, p.734, tradução nossa).

A forma química do metal contaminante influencia na sua solubilidade, mobilidade, e toxicidade no sistema de água subterrânea. A forma química de um metal depende da fonte de resíduo de metal e da química da água subterrânea e do solo no ponto. (EVANKO; DZOMBAK, 1997, p. 01, tradução nossa). Metais pesados contaminantes tais como Cromo, Níquel, Cobre, Zinco, Cadmio e Chumbo são geralmente mais persistentes que contaminantes orgânicos. Eles podem ser mobilizados nos solos, atingindo os aquíferos. (LOU et al., 2017, p.734, tradução nossa).

Pode ocorrer uma variedade de reações que influenciam na especiação e mobilidade de metais contaminantes, incluindo ácido/base, precipitação/dissolução, oxidação/redução, sorção ou troca de íons. Reações de precipitação, sorção e troca de íons podem retardar a movimentação de metais na água subterrânea. A taxa e a extensão destas reações irão depender de fatores tais como pH, Eh, complexação com outros constituintes dissolvidos, sorção e capacidade de troca de íons pelos materiais geológicos, e o conteúdo de matéria orgânica. As características de fluxo das águas subterrâneas também influenciam o transporte de metais contaminantes. (EVANKO; DZOMBAK, 1997, p. 04, tradução nossa).

Uma caracterização detalhada do ponto deve ser conduzida para avaliar o tipo e a concentração dos metais presentes e possibilitar a análise da alternativa de remediação.

(EVANKO; DZOMBAK, 1997, p. 01, tradução nossa). Como geralmente há uma variedade de métodos disponíveis para atingir aos objetivos de um dado ponto, a atenuação natural monitorada pode ser avaliada e comparada a outros métodos viáveis de remediação (incluindo tecnologias inovadoras) durante a fase de estudo que leva à seleção de uma técnica de remediação.

Assim como as demais alternativas de remediação, a atenuação natural monitorada, deve ser selecionada apenas quando atende a todos os critérios relevantes de seleção do método de remediação, e onde atenderá aos objetivos de remediação do ponto dentro de um prazo razoável, em comparação ao oferecido por outros métodos. (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1999, p. 2, tradução nossa).

A atenuação natural inclui uma variedade de processos físicos, químicos ou biológicos que, em condições favoráveis, age sem a intervenção humana para reduzir a massa, toxicidade, mobilidade, volume, ou concentração dos contaminantes no solo ou águas subterrâneas. Este é um processo *in situ*, no qual estão inclusos biodegradação; difusão; diluição; sorção; volatilização; desintegração radioativa; e estabilização química ou biológica, transformação, ou destruição de contaminantes. (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 1999, p. 3, tradução nossa).

Antes de 1994, a atenuação natural não era uma técnica de remedição aceitável. No entanto, em 1996, muitos estados dos Estados Unidos tinham adaptado diretrizes a respeito da bioremediação intrínseca. Em 1998, a Força Aérea (Estados Unidos) avaliou-a como uma opção para remediação de muitos dos seus pontos contaminados com petróleo. (MULLIGAN; YONG, 2004, p. 587, tradução nossa).

A USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) reconhece a atenuação natural como remediação na Lei Abrangente Ambiental de Atendimento, Compensação e Responsabilidade (CERCLA), na Lei de Recuperação e Conservação de Recursos (RCRA) e em pontos regulamentados com tanque de armazenamento subterrâneo. . O sucesso da atenuação natural depende da subsuperfície geológica, hidrologia e microbiologia. (MULLIGAN; YONG, 2004, p. 587, tradução nossa).

Neste estudo foi avaliada a mobilidade de Fe, Mn, Cr e Ni e a atenuação natural nas águas subterrâneas e superfícies de uma antiga área de depósito de resíduos a céu aberto, com aproximadamente 8,0 hectares, localizada no Município de São Leopoldo, a qual se encontra atualmente habitada, predominando a existência de unidades residenciais unifamiliares de baixa renda. A área já passou por uma avaliação ambiental e foi objeto de um plano de recuperação

de área degradada (PRAD). A avaliação ambiental serviu de ponto de partida para o presente estudo.

Na etapa em que a área passou pela avaliação ambiental, Gomes et al. (2016) constataram que as águas subterrâneas encontravam-se acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009 para os metais Fe, Mn, Cr e Ni. Ainda nesta mesma etapa, verificou-se uma tendência de concentrações mais elevadas para Fe e Mn, próximo ao arroio João Correa, que delimita com a área, e próximo a uma vala de drenagem, que também delimita com a área em outra direção. No entanto, nestas águas superficiais, no geral, foram constatadas concentrações bem inferiores às encontradas nas águas subterrâneas, mesmo tendo sido constatado que as águas subterrâneas têm seu fluxo direcionado para estas.

O presente estudo buscou esclarecer se estes contaminantes estão se mobilizando, e analisar a evolução da atenuação destes pelos solos e águas, a fim de ser obtido controle dos riscos que podem causar às pessoas e ao meio ambiente. Duas hipóteses foram estudadas, a primeira corresponde na mobilidade dos metais junto ao fluxo subterrâneo em direção às águas superficiais, onde, ao entrarem em contato com estas últimas tendem a precipitar no fundo do arroio e da vala de drenagem, devido às diferentes condições do meio, não sendo detectados nas águas superficiais.

A segunda hipótese consiste numa possível sorção dos metais pela camada de solo de argila orgânica, presente abaixo da camada de resíduos, visto que solos argilosos e com alta concentração de matéria orgânica tem elevada capacidade de troca catiônica (CTC), fazendo com que os contaminantes liguem-se às partículas de argila e matéria orgânica, neutralizando as cargas negativas destas.

Para compreender a atenuação natural da área, frente à contaminação detectada, considerando esta uma estratégia de remediação, assim como fizeram outros autores, (MOREIRA; DOURADO, 2007; NUNES; CONSEUIL, 2007; BENTO et al., 2003, LONGE; ENKWECHI, 2007), e para identificar os caminhos e o destino destes contaminantes, foram realizados uma caracterização do solo e o monitoramento das águas subterrâneas, das águas do Arroio João Correa, da vala de drenagem e do sedimento do Arroio João Correa. O solo foi caracterizado quanto à sua capacidade de troca catiônica (CTC) e o monitoramento das águas subterrâneas e superficiais foi realizado para os parâmetros Fe, Mn, Cr, Ni, pH, OD, DQO, turbidez, cor aparente e condutividade. O sedimento foi monitorado quanto às concentrações dos metais Fe, Mn, Cr e Ni.

O monitoramento foi realizado num período de seis meses, e para as águas subterrâneas foram representadas em mapa a concentração dos quatro metais em cada ponto, a cada

amostragem, com o objetivo de entender a ocorrência e a abrangência da contaminação ao longo da área, para um melhor entendimento da mobilidade dos contaminantes e também da atenuação natural.

1.1 Objetivos

Os objetivos deste trabalho encontram-se listados a seguir.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a mobilidade dos metais Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas e no sedimento do Arroio João Correa, localizado no Município de São Leopoldo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) avaliar a concentração de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas e no sedimento do arroio João Correa;
- b) investigar a mobilidade de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas, da área de disposição irregular de resíduos sólidos;
- c) determinar a concentração de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas da área de disposição irregular de resíduos sólidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aterro sanitário é um método de disposição de resíduos, no entanto, da forma como é praticado atualmente é fundamentalmente insustentável. Os baixos custos financeiros, em curto prazo, ocultam os potenciais custos ambientais em longo prazo, uma vez que aterros sanitários tradicionais requerem longo tempo de gerenciamento a fim de mitigar quaisquer possíveis danos ambientais. Aterros sanitários antigos podem requerer cuidados posteriores por décadas ou até séculos, e em alguns casos, remediação pode ser necessária. (RICH; GRONOW; VOULVOULIS, 2008, p. 1039, tradução nossa).

É frequente a contaminação do solo e das águas, decorrente da percolação de lixiviados provenientes de resíduos dispostos no meio ambiente. Estas complicações têm impulsionado a busca por métodos capazes de fornecer diagnóstico ambiental das áreas de disposição final de resíduos. (BORTOLIN; MALAGUTTI FILHO, 2012).

Esta problemática sugere investigações ambientais, buscando avaliação da estabilidade das áreas de disposição, assim como da análise dos mecanismos de migração dos contaminantes no meio. (ALMEIDA, 2009). De acordo com Alberte, Carneiro e Kan (2005), existe uma necessidade de gestão adequada das áreas de disposição final de resíduos. A intenção é atenuar ou eliminar os danos causados ao ambiente e também à saúde pública, proporcionando uma recuperação técnica, social e ambiental destas áreas.

2.1 Lixiviados

Conforme Wiszniowski (2006, p. 51, tradução nossa), embora no atual momento aterros modernos venham sendo projetados para eliminar ou minimizar os impactos negativos causados nas áreas de disposição de resíduos e entornos, a geração de lixiviados continua sendo uma consequência inevitável da prática de disposição de resíduos atual, bem como dos futuros aterros. O lixiviado é produzido a partir da água da chuva que percola no aterro somada aos líquidos gerados a partir da degradação dos resíduos presentes no interior do aterro.

Os lixiviados provenientes da disposição de resíduos sólidos urbanos são formados a partir da biodegradação da fração orgânica presente nestes, em conjunto com a infiltração das águas da chuva, que solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos. Desta forma, o volume de água pluvial infiltrada é o principal determinante da vazão de lixiviados em um aterro e as características dos resíduos são as maiores influenciadoras das características físicas, químicas e microbiológicas do lixiviado. (GOMES et al., 2009).

O lixiviado é uma mistura de alta toxicidade com alta concentração de contaminantes orgânicos e inorgânicos, incluindo ácidos húmicos, nitrogênio amoniacal, metais pesados, xenobióticos e sais inorgânicos. (WISZNIOWSKI et al., 2006, p. 51, tradução nossa). “[...] mas também outras substâncias tóxicas, provenientes do recebimento de resíduos industriais, ou mesmo perigosas de maneira inadvertida nos aterros.”. (GOMES et al., 2009, p. 26).

De acordo com Almeida (2009), as particularidades da população, o local e o tempo de disposição dos lixiviados influenciam nas suas propriedades, as quais, dependendo da variação podem constituir potenciais ou efetivos riscos à saúde humana e impactos ao meio ambiente, à sociedade e à economia, sendo necessária a sua adequada gestão. Em um contexto geral, a composição química dos lixiviados é influenciada consideravelmente pela idade do aterro e sua composição é caracterizada por elevados valores de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e nutrientes, e baixos valores de pH, além de metais pesados.

De acordo com Gomes et al. (2009), o tempo em que os resíduos encontram-se enterrados tem influência na qualidade dos lixiviados e embora exista a concepção de que o potencial poluidor seja inversamente proporcional ao tempo de aterramento, os aterros em operação não vêm evidenciando com clareza este comportamento.

Na tabela 1 está apresentada a variação na composição dos lixiviados no Brasil, ela foi elaborada com base nos principais aterros brasileiros.

Tabela 1. Variação da composição do lixiviado gerado em aterros brasileiros.

Variável	Faixa Máxima	Faixa Mais Provável	FVMP (%)
pH	5,7-8,6	72-8,6	78
Alcalinidade total (mg/L de CaCO ₃)	750,0-11.400,0	750,0-7.100,0	69
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	95,0-3.100,0	95,0-2.100,0	81
Condutividade (µS/cm)	2.950,0-2.500,0	2.950,0-17.660,0	77
DBO (mg/L de O ₂)	<20,0-30.000,0	<20-8.600,0	75
DQO (mg/L de O ₂)	190,0-80.000,0	190,0-22.300,0	83
Óleos e Graxas (mg/L)	10,0-480,0	10,0-170,0	63
Fenóis (mg/L de C ₆ H ₅ OH)	0,9-9,9	0,90-4,0	58
NTK (mg/L de N)	80,0-3.100,0	Não há	-
N-amoniacal (mg/L de N)	0,4-3.000,0	0,4-1.800,0	72
N-orgânico (mg/L de N)	5,0-1.200,0	400,0-1.200,00	80
N-nitrito (mg/L de N)	0-50,0	0-15,0	69
N-nitrato (mg/L de N)	0-11,0	0-3,5	69
P-total (mg/L de P)	0,1-40,0	0,1-15,0	63
Sulfeto (mg/L)	0-35,0	0-10,0	78
Sulfato (mg/L)	0-5.400,0	0-1.800,0	77
Cloreto (mg/L)	500,0-5.200,	500,0-3.000,0	72

Sólidos totais (mg/L)	3.200,0-21.900,0	3.200,0-14.400,0	79
Sólidos totais fixos (mg/L)	630,0-20.000,0	630,0-5.000,0	60
Sólidos totais voláteis (mg/L)	2.100,0-14.500,0	2.100,0-8.300,0	74
Sólidos suspensos totais (mg/L)	5,0-2.800,0	5,0-700,0	68
Sólidos suspensos voláteis (mg/L)	5,0-530,0	5,0-200,0	62
Ferro (mg/L)	0,01-260,0	0,01-65,0	67
Manganês (mg/L)	0,04-2,6	0,04-2,0	79
Cobre (mg/L)	0,005-0,6	0,05-0,15	61
Níquel (mg/L)	0,03-1,1	0,03-0,5	71
Cromo (mg/L)	0,003-0,8	0,003-0,5	89
Cádmio (mg/L)	0-0,26	0-0,065	67
Chumbo (mg/L)	0,01-2,8	0,01-0,5	64
Zinco (mg/L)	0,01-8,0	0,01-1,5	70

Fonte: Souto e Povinelli (2007, apud GOMES et al., 2009). FVMP: Frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

De acordo com Gomes et al. (2009), o lixiviado do aterro de São Leopoldo apresenta uma biodegradabilidade variável, se considerada a razão entre os valores de DQO e DBO. A biodegradabilidade em momentos é intensificada, apresentando características de lixiviado novo e em outras ocasiões é reduzida, apresentando características de lixiviado antigo. Na tabela 2 está apresentada a caracterização convencional do lixiviado do aterro de São Leopoldo.

Tabela 2. Caracterização convencional dos lixiviados estudados.

Parâmetros	São Leopoldo (média (mínimo-máximo))
Alcalinidade (mg/L)	5.129 (589-13.048)
pH	7,8 (7-9)
DBO	3.211 (115-7.830)
DQO	5.141 (9.777-1.319)
Nitrogênio total	1.225 (210-3.896)
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	826 (136-1.803)
Nitrito (mg/L)	0,25 (0,1-0,5)
Nitrato (mg/L)	15 (2,9-32)
Fósforo total (mg/L)	14 (1,9-26)

Fonte: Gomes et al. (2009).

Quando os resíduos são confinados em um aterro, ocorre uma série complexa de reações químicas e biológicas conforme os resíduos vão sendo decompostos. (KJELDSEN et al., 2002, p. 298, tradução nossa). Durante a fase aeróbia inicial, o oxigênio presente nos espaços vazios do resíduo recentemente confinado, é consumido rapidamente, resultando na produção de CO₂ e possivelmente no aumento da temperatura dos resíduos. (KJELDSEN et al., 2002, p. 300, tradução nossa).

A fase aeróbia no aterro ocorre durante poucos dias, pois o oxigênio não é repostado, uma vez que geralmente os aterros são cobertos. A maioria do lixiviado produzido durante esta fase resulta da liberação da mistura durante a compactação, bem como da percolação das águas da chuva através do resíduo confinado. (KJELDSEN et al., 2002, p. 300, tradução nossa). Como as fontes de oxigênio são esgotadas, os resíduos se tornam anaeróbios, os quais sofrem reações de fermentação. (BARLAZ et al., 1989 apud (KJELDSEN et al., 2002, p. 300, tradução nossa).

Celulose e hemicelulose representam de 45 a 60% do peso seco dos resíduos sólidos urbanos e estes são os constituintes mais biodegradáveis. (BARLAZ et al., 1989 apud (KJELDSEN et al., 2002, p. 300, tradução nossa). A biodegradação da celulose e da hemicelulose é realizada a partir de três grupos de bactérias: a bactéria hidrolítica e fermentativa que hidrolisa os polímeros e fermenta os monossacarídeos para ácidos carboxílicos e álcoois; a bactéria acetogênica que converte estes ácidos e álcoois para acetato, hidrogênio, e dióxido de carbono; e as metanogênicas que convertem os produtos finais das reações acetogênicas para metano e dióxido de carbono. (ZEHNDER, 1982 apud KJELDSEN et al., 2002, p. 300, tradução nossa).

A fase subsequente, que é atingida após, talvez, um século é chamada “fase húmica”. Acredita-se que a duração da fase húmica seja longa. Desde o fim da fase de produção de metano até provavelmente milhares de anos. (BOZKURT, 1998 apud BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 102, tradução nossa).

Antes da fase de produção de metano, apenas uma pequena porção dos metais tóxicos depositados em um aterro é lixiviada e, portanto, os depósitos de resíduos ainda têm uma grande potencial de contaminação. Mais de 99,9% dos metais ainda são achados no sólido residual ao final da fase anaeróbia. (BELEVI; BACCINI, 1989 apud BOZKURT; MORENO E NERETNIEKS, 2000, p. 102, tradução nossa). Processos que ocorrem a longo prazo, os quais podem alterar o comportamento de lixiviação dos resíduos são, por esta razão, de grande importância. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 102, tradução nossa).

A liberação de metais, que ocorre durante a fase metanogênica, é provavelmente causada, em grande extensão, a partir de metais complexados por matéria orgânica ou na forma de partículas sólidas, transportadas do depósito junto às águas, como pequenas partículas ou colóides. Portanto, é possível, que uma fração dos metais seja móvel mesmo durante a fase de produção do metano. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEK, 2000, p. 108, tradução nossa).

De acordo com Kjeldsen et al. (2002) um aterro de resíduos passa por oito fases de degradação, sendo que as quatro primeiras são a fase aeróbia, a ácida, a metanogênica inicial e a metanogênica estável. Os processos que ocorrem após a fase metanogênica podem ser divididos

nas fases V, VI, VII e VIII, sendo que as fases V e VI podem ser vistas como fases intermediárias entre a fase metanogênica estável e fase de dióxido de carbono, onde o aterro torna-se aeróbio. A seguir seguem descritas as quatro fases conforme Kjeldsen et al. (2002, p. 323, tradução nossa):

1. Fase V – Oxidação de metano: Após a fase metanogênica estável a taxa de produção de gás decresce continuamente. Para aterros com um sistema de extração e utilização de gás ativo, o ar pode ser puxado para dentro do aterro devido ao succionamento nas últimas fases, quando as taxas de geração de gás são baixas. Para aterros sem a extração de gás ativa, uma pequena pressão impulsiona a emissão de gás, e a intrusão de ar ocorrerá somente devido a mudanças na pressão barométrica, que pode succionar ar para dentro das camadas de resíduos superiores. Se o aterro possui cobertura estanque e saídas de gás abertas (com a extração de gás e o flare desativados), a intrusão de ar pode ser muito localizada e provavelmente de pouca importância. Para coberturas mais permeáveis, o oxigênio entrará no aterro em elevada pressão barométrica ou devido à difusão promovida pela oxidação do metano ainda produzido no aterro. A oxidação do metano ocorrerá principalmente na cobertura do solo ou na massa de resíduo no entorno das saídas de gás, isto é, uma parte insignificante do resíduo enterrado entrará em contato com o ar.
2. Fase VI – Intrusão de ar: Como a produção de metano decresce continuamente, o ar será introduzido através da cobertura para dentro da atual massa de resíduos. Em um dado momento, quase todo o metano produzido deverá ser oxidado na massa de resíduos e na cobertura. Isto significa que o volume médio de metano no aterro decrescerá continuamente, e pode ser previsto o aumento nas concentrações de dióxido de carbono, mediante sua produção nas reações de oxidação de metano. Além disso, a quantidade de Nitrogênio se elevará devido à intrusão de ar, enquanto o oxigênio será quase indetectável devido seu rápido consumo. A sobrepressão produzida pelo metano gerado se aproximará de zero.
3. Fase VII – Dióxido de carbono: A produção de metano será insignificante na fase VII, e o oxigênio introduzido no aterro será consumido por oxidação do metano residual, matéria orgânica e espécies inorgânicas reduzidas (espécies contendo Ferro, Nitrogênio e Enxofre) confinadas no aterro. Em condições aeróbias, oxidação adicional dos rejeitos ocorrerá, visto que alguns dos substratos lignocelulósicos são mais degradáveis em condições aeróbias do que em condições anaeróbias. O gás será composto em grande parte por dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio. Há

relatos de que a produção de CO₂ resulta no decréscimo do pH em ambos, resíduos (REVANS et al., 1999 apud KJELDEN et al., 2002, p. 323, tradução nossa) e sedimentos (CALMANO et al., 1993 apud KJELDEN et al., 2002, p. 324, tradução nossa). Outro fator que exerce decréscimo no pH da massa de resíduos é a oxidação de Enxofre, Nitrogênio e Ferro reduzidos, visto que estas reações de oxidação liberam prótons. (CALMANO et al., 1993 apud KJELDEN et al., 2002, p. 324, tradução nossa). Tem sido mencionado que a medida que o pH decresce, precipitados de carbonatos metálicos dissolvem e os carbonatos tamponam o pH, no entanto, isto não tem sido demonstrando experimentalmente. (CALMANO et al., 1993 apud KJELDEN et al., 2002, p. 324, tradução nossa). Esta fase também tem sido chamada de fase húmica. (BOZKURT et al., 1999 apud KJELDEN et al., 2002, p. 324, tradução nossa).

4. Fase VIII – Esta é a fase onde o aterro torna-se aeróbio através da troca de ar entre o aterro e atmosfera por difusão, troca induzida pelo vento, convecção natural (diferença de densidade) e pressão barométrica. (BOZKURT et al., 1999 apud KJELDEN et al., 2002, p. 324, tradução nossa).

De acordo com Kjeldsen et al. (2002, p. 326, tradução nossa), é esperado um decréscimo do pH durante a fase de dióxido de carbono, e também é conhecido que metais são dissolvidos em pH baixo. Durante a decomposição anaeróbia dos resíduos, sulfatos presentes nestes são reduzidos a sulfetos que formam precipitados insolúveis com a maioria dos metais. (CHRISTENSEN et al., 2000 apud KJELDEN, 2002, p. 326, tradução nossa).

Todavia, como a massa de resíduos torna-se aeróbia, pode ocorrer que estes sulfetos precipitados sejam oxidados para sulfatos metálicos. Os compostos de sulfato são consideravelmente mais solúveis que os correspondentes sulfetos metálicos, que podem aumentar a mobilização dos metais. (KJELDEN, 2002, p. 326, tradução nossa).

Em síntese, há um número de fatores que influencia na mobilidade dos metais, uma vez que os resíduos vão de um estado anóxico para um estado aeróbio, incluindo pH, Eh, grupos funcionais na matéria húmica, e a capacidade de sorção da massa de resíduos. (KJELDEN, 2002, p. 326, tradução nossa).

2.2 Efeitos da disposição inadequada de resíduos

As condições de destinação final dos resíduos urbanos e industriais gerados vêm causando uma série de impactos ambientais a nível mundial, sendo que em todo o mundo, os

efeitos causados pela forma como os resíduos são dispostos são considerados como um das fontes preponderantes da contaminação de águas subterrâneas. (ELIS, 2003).

Devido às características peculiares do compartimento solo de não “transparecer” a contaminação nele disposta, ele funciona há séculos como verdadeiro sumidouro, pois tem sido utilizado como destino final para todo tipo de resíduos sólidos e líquidos. A condição de sumidouro do solo só recentemente passou a ser questionada e tem razões óbvias: o subsolo armazena mais água doce do que os mananciais superficiais e, tais reservas estão sendo contaminadas e a produção de alimentos, afetada pela contaminação dos solos agricultáveis. (MOURA, 2006, p. 13).

Solos contaminados por elementos tóxicos podem afetar a qualidade ambiental e a saúde humana por meio dos seguintes mecanismos: transporte da toxicidade até as águas subterrâneas e contaminação das mesmas; alterações em ciclos biogeoquímicos; acumulação de toxicidade em organismos vivos e contaminação de humanos via cadeia alimentar; inibição da atividade enzimática dos microorganismos presentes no solo; e redução da diversidade de populações da fauna e da flora. (LANGE, 2012).

Quando resíduos são dispostos em lixões sem qualquer medida mitigadora, ou ainda em aterros controlados, onde as medidas tomadas em geral ainda trazem riscos ao meio ambiente, pode haver potencial contribuição para a intensificação do efeito estufa, devido ao biogás produzido na digestão dos resíduos, no qual estão presentes principalmente, metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂) e gás sulfídrico (H₂S). (BORTOLIN, 2009).

Além da geração de gases, a digestão dos resíduos gera lixiviado, o qual se percolado no solo pode causar a contaminação de águas subterrâneas, ou até mesmo de águas superficiais, devido ao escoamento do contaminante para dentro de corpos de água, ou até mesmo em função do afloramento de águas subterrâneas já contaminadas que abastecem corpos de água. Há casos, em que alimentos cultivados em áreas adjacentes às áreas de disposição de resíduos sólidos, são contaminados devido à presença de lixiviado no solo. (BORTOLIN, 2009).

Fuzzi e Leal (2016) ao estudar o gerenciamento dos resíduos sólidos na cidade de Pirapozinho-RS, verificaram que além dos prováveis problemas ambientais causados pelo lixão, atualmente em operação no município, tais como contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais e do ar, ainda há um problema social, a vulnerabilidade dos catadores à acidentes de trabalho e à contaminação, pois não existe qualquer controle da sua atividade, que é realizada sem EPIs. Outros fatores demonstrados por Fuzzi e Leal (2016) foram a presença de animais domésticos e pássaros e o acúmulo de lixiviados na superfície do solo, sem qualquer sistema de coleta e tratamento.

Longe e Enekwechi (2007, p. 133, tradução nossa), ao investigarem a influência da hidrologia local na atenuação natural de contaminantes de lixiviados em aquíferos superficiais subjacentes a base ativa do aterro de Oluson no estado de Lagos na Nigéria, observaram por meio de resultados analíticos, impacto considerável na qualidade da água subterrânea, causado pelo fluxo de lixiviado. Nitrato, cloreto, sulfato, e os metais pesados Cr₃, Cd e Cu, foram detectados em concentrações elevadas no gradiente de água subterrânea do local do aterro, sem qualquer padrão particular de atenuação.

2.3 Contaminação de solo e águas por metais pesados

Águas superficiais e subterrâneas podem ser contaminadas com metais provenientes da descarga de efluentes, ou por contato direto com o solo, lodos, resíduos minerais e detritos contaminados por metais. Os sólidos que contém metais em locais contaminados podem ser originados de uma vasta variedade de fontes, na forma de emissões atmosféricas, disposição de resíduos sólidos, lodos e derramamentos. (EVANKO; DZOMBAK, 1997, p. 03, tradução nossa).

As fontes de contaminantes influenciam na heterogeneidade dos pontos contaminados em escala macroscópica e microscópica. Variações na concentração e na matriz do contaminante influenciam nos riscos associados à contaminação por metais e nas opções de tratamento. (EVANKO; DZOMBAK, 1997, p. 03, tradução nossa).

Os aterros sanitários podem conter resíduos sólidos processados, lodos ou outras fontes de contaminantes com metais. A infiltração da água superficial ou a migração das águas subterrâneas podem passar através do resíduo no aterro sanitário, resultando em lixiviado contaminado. Os solos do entorno podem tornar-se contaminados devido ao lixiviado do aterro sanitário. Aterros sanitários não controlados também podem liberar contaminantes por meio dos ventos e erosões na superfície. (USEPA, 1995, tradução nossa).

Ferro e Manganês são comumente achados em água subterrânea, devido ao intemperismo e a lixiviação de Manganês, ligadas aos minerais e rochas em aquíferos; concentrações podem variar por várias ordens de grandeza e com muita frequência excedem os valores paramétricos para águas potáveis. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Ferro e Manganês podem estar presentes no ambiente em vários estados de oxidação. Na água, Ferro existe principalmente como Fe (II) ou Fe (III) e Manganês como Mn (II) e Mn (IV). Em condições anóxicas, tais como em águas subterrâneas ou hipolímnia de reservatórios

eutróficos, Ferro e Manganês ocorrem em estado de oxidação +2 relativamente solúveis. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

O Ferro é vital para todos os organismos vivos, pois é essencial para processos metabólicos múltiplos, incluindo transporte de oxigênio, síntese de DNA e transporte de elétrons. Ferro é acumulado no fígado e no baço. A hemoglobina e a mioglobina contém em torno de 70% do Ferro total do organismo humano. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Quando exposto ao oxigênio ou desinfetantes durante o tratamento e distribuição de água, Fe (II) é oxidado para a forma Fe (III) insolúvel, que precipita e causa a liberação de Ferro do sistema de distribuição. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Elevadas concentrações de Ferro na água podem causar manchas nos encanamentos, roupas e utensílios de cozinha, e pode transferir indesejados gostos e cores para os alimentos. As concentrações recomendadas pela Organização das Nações Unidas da Agricultura e Alimentos para águas de irrigação é 5 mg/L. A concentração máxima de contaminante do padrão secundário da U. S. EPA para água potável é 0,3 mg/L. O padrão secundário da U. S. EPA estabelece diretrizes para auxiliar no controle da cor, sabor e odor da água potável. (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS (AWWA) ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF), 1999, p. 440, tradução nossa).

A presença de Manganês na água bruta apresenta problemas durante o tratamento de água, dado que, diferente do Ferro, Manganês não é oxidado pelo ar em pH neutro e não é removido durante os processos de tratamento de água, a menos que uma etapa de oxidação química seja incluída. A presença de Manganês, mesmo em baixas concentrações, em água enviada para o sistema de distribuição, pode resultar em deposição de óxidos de Manganês na tubulação. Isto pode causar o desprendimento de depósitos de Oxídidos de Manganês e resultar em redução da qualidade estética da água. A água passa a ter cor marrom escura, gosto indesejável, e causa manchas nas instalações, equipamentos, piscinas e roupas. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Assim como o Ferro, o Manganês é considerado um incômodo, ao invés de um componente tóxico na água potável, mas representa um problema importante para a avaliação de risco pois ele é ambos nutriente essencial e um potente neurotóxico. Suas propriedades neurotóxicas tem emergido quase exclusivamente à exposição por inalação, embora alguns dados sugerem que altas concentrações em água potável podem ser associadas com insuficiência neurológica. As concentrações registradas variando de 160 a 1200 µg Mn/L são

muito maiores que os limites estéticos - 50 µg Mn/L, sugeridos pela OMS, e implementados na diretriz de água potável. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Concentrações de Manganês acima de 0,2 mg/L tornam a água desagradável para beber, com efeitos tóxicos não específicos. (LONGE; ENEKWECHI, 2007, p. 138, tradução nossa).

Um problema adicional associado a lagos e lagoas é estratificação e rotação sazonal. Durante a estratificação de verão, a temperatura e o oxigênio dissolvido diminuem com o aumento da profundidade da água e correlacionam-se com a produção de espécies químicas solúveis reduzidas de Ferro, Manganês, Amônia e Sulfeto de Hidrogênio no hipolímnio ou fundo anóxico de água de lagos, como um resultado da decomposição de matéria orgânica. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

No final do outono, quando a temperatura do epilímnio decresce, a diferença de densidade e a força eólica atuantes na superfície são energéticas o suficiente para provocar uma reversão das camadas, permitindo à água do hipolímnio subir até a superfície. Variações sazonais de temperatura modificam adicionalmente a estrutura vertical e as condições redox. Ferro, Manganês e outros compostos (exemplo, Enxofre como Sulfeto de Hidrogênio) podem tornar-se altamente móveis e quando liberados dos sedimentos anóxicos do fundo podem causar problemas de gosto e odor. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Na maioria dos pontos contaminados por metais, Cromo é liberado para o solo, águas superficiais e subterrâneas, a partir de operações de galvanização e de curtimento de couro, fabricação de pigmentos e aplicações, fabricação de tecidos, e da disposição de resíduos que contém Cromo. Cromo usualmente carrega valência +VI ou +III. O Cromo hexavalente (CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é a espécie de Cromo mais usada na indústria (exceto para curtimento), é mais tóxico e mais móvel). As duas formas de Cromo Hexavalente são dependentes do pH. O íon Cromato (CrO_4^{2-}) predomina em pH acima de 6 em condições de oxidação e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ predomina em pH baixo em condições de redução moderadas. (USEPA, 1995, tradução nossa).

As vias de exposição ao Cromo são inalação de poeiras, ingestão de alimentos contaminados, águas superficiais, águas subterrâneas e solos. A forma hexavalente afeta o trato gastrointestinal, rins, sistema respiratório e é cancerígeno em seres humanos; o principal efeito da forma trivalente é a dermatite. (USEPA, 1995, tradução nossa).

Fontes de Níquel na água incluem contaminação oriunda de lodos de esgoto, efluentes de estações de tratamento, e águas subterrâneas próximas a aterros sanitários. Indústrias de cerâmicas, de siderurgia e ligas, de galvanização e refratários, contribuem para a presença de Níquel na água. Fontes antropogênicas incluem queima de combustíveis e descarga de resíduos industriais. (BHAGURE; MIRGANE, 2011, p. 650, tradução nossa).

As concentrações de Níquel nas águas potáveis geralmente são inferiores a 0,05 mg/L. A OMS não tem recomendado qualquer padrão para Níquel nas águas potáveis, pois acredita-se que o Níquel representa uma ameaça toxicológica insignificante para a água potável. (BHAGURE; MIRGANE, 2011, p. 650, tradução nossa).

2.4 Mobilidade dos metais pesados no solo, nas águas e nos lodos

De acordo com Iwai (2012), cada metal se comporta de forma diferente no sistema solo/água, sendo que os principais mecanismos influenciadores da mobilidade são precipitação, solubilização, absorção, troca iônica, complexação e diluição. Os principais fatores ambientais que têm influência sobre a mobilidade dos metais pesados são pH, potencial redox, atividade microbológica e a química do solo.

A capacidade redox pode, de forma simplificada, ser vista como a quantidade máxima de oxigênio com a qual os resíduos podem agir. A mobilidade dos metais pesados é fortemente influenciada pelo pH, condições redox e a presença de substâncias que podem formar complexos com os metais. Portanto, os fatores que afetam estas propriedades são de maior importância para as previsões a longo prazo; em particular processos envolvidos na fração orgânica do resíduo. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 102, tradução nossa).

Durante a fase húmica, também conhecida como a fase de dióxido de carbono, na qual a produção de metano já não é mais significativa, o pH e o redox são determinados pela infiltração da água da chuva oxigenada, por oxigênio e dióxido de carbono que se difunde no interior do aterro, e pela capacidade tampão remanescente dos sólidos. Dióxido de carbono também é produzido no aterro a partir da degradação da fração orgânica. O depósito pode tornar-se aeróbio e acidificado quando ou a fração orgânica é escassa ou as reações tornam-se muito lentas para consumir o oxigênio atmosférico difundido. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 103, tradução nossa).

Se a capacidade de redução é baixa e a capacidade de tamponamento do pH em grande parte da fração orgânica é esgotada, então os metais podem ser dissolvidos nas águas ácido-oxidantes dos poros e podem escapar do aterro com a água fluindo através deste e também por difusão. Como uma consequência da intrusão de oxigênio no aterro, a matéria orgânica e os sulfetos podem degradar e liberar metais acumulados. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 103, tradução nossa).

Metais fracamente associados incluem os metais presentes nas frações móvel, trocável e solúvel. Estes metais geralmente são ligados a carbonatos, são trocáveis, formam complexos

metálicos nas superfícies dos sólidos, e são facilmente liberados por reações ácidas e de troca. Os metais fortemente ligados ao sedimento incluem os metais lixiviados nas frações redutível, oxidável e residual. Estes metais são incorporados em óxidos amorfos (fração redutível), ligados à matéria orgânica ou na forma de sulfetos metálicos (fração oxidável), incorporados nas estruturas minerais cristalinas, matéria orgânica não oxidada refratária, como óxido de ferro amorfo não dissolvido (fração residual). (WIJAYA, 2017, p. 06, tradução nossa).

O lixiviado de aterros para resíduos não perigosos pode produzir condições de redução na base do aterro, aumentando assim a percolação de soluções de Ferro e Manganês dos depósitos subjacentes. A composição química do lixiviado varia devido aos diversos fatores conhecidos, tais como idade, tipo de resíduo, práticas operacionais da área e taxa de percolação através do aterro para o lençol freático. Metais pesados, tais como Cadmio, Arsênio e Cromo têm sido registrados em concentrações excessivas na água subterrânea, devido à operação de aterro. (LEE, et al., 1986; STOLLENWERK AND COLEMAN, 2003, apud, LONGE; ENEKWECHI, 2007, p. 133, tradução nossa).

Ao estudar as águas subterrâneas abaixo de uma vala de deposição de resíduos sólidos urbanos no aterro sanitário de Angatuba-SP, Iwai (2012) constatou que valores de pH variando de 4,5 a 5,7, podem ter influenciado em altas concentrações de Fe, Al e Mn na maioria dos poços estudados. No entanto, segundo o autor, não foi verificado comportamento de migração dos contaminantes através das águas subterrâneas, uma vez que não foi detectada a formação de uma pluma e sim alterações localizadas, onde as concentrações e os contaminantes variaram de ponto a ponto estudado.

A solubilidade do íon ferroso (Fe^{2+}) é controlada pela concentração de carbono. Visto que a água subterrânea é frequentemente anóxica, qualquer Ferro solúvel nesta estará normalmente no estado ferroso. Ao ser exposto ao ar ou com a adição de oxidantes, o ferro ferroso é oxidado para o estado férrico (Fe^{3+}) e pode hidrolizar para formar óxido férrico hidratado vermelho insolúvel. Na ausência de íons formadores de complexos, o Ferro férrico não é significativamente solúvel a menos que o pH esteja muito baixo. (APHA; AWWA; WEF, 1999, p. 440, tradução nossa).

Em águas superficiais o Ferro está geralmente presente como sais que contêm Fe (III) quando o pH está acima de 4,5. A maioria destes sais é insolúvel e se deposita ou é adsorvida em superfícies; portanto, as concentrações de ferro em águas bem aeradas raramente são altas. (POSTAWA; HAYES, 2013, p.01, tradução nossa).

Devido à natureza aniônica, Cr (VI) precipita com metais cátions, tais como Ba^{2+} , Pb^{2+} e Ag^+ . Cr (VI) também é complexo com múltiplos locais em superfícies do solo, com sítios

carregados positivamente, cujo número diminui com o aumento do pH do solo. Como um resultado, a adsorção de Cr (VI) na superfície de óxidos de Ferro, óxidos de Alumínio, e outros constituintes do solo, ocorre apenas em pH ácido ou neutro. O Cromo trivalente é menos tóxico e tende a ser adsorvido em argilas em pH abaixo de 4. (USEPA, 1995, tradução nossa).

Em pH acima 5, a imobilidade do Cromo é atribuída à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sólido, e pH entre 4 e 5 tende à precipitação e adsorção. (Chrotowski et al., 1991 apud USEPA, 1995, tradução nossa). Cr (III) também forma complexos com fluoreto, amônia, cianeto, sulfato e muitos ligantes orgânicos solúveis, os quais podem aumentar a mobilidade do Cromo. (USEPA, 1995, tradução nossa).

Cr (VI) é reduzido para Cr (III) na presença de ferro ferroso, sulfetos dissolvidos e compostos orgânicos, particularmente grupos sulfidrílicos. A reação de redução ocorre a uma taxa lenta sob pH e temperaturas ambiente; Todavia, a taxa de reações aumenta com a redução do pH do solo. Cr (III) pode ser oxidado pelo excesso de MnO_2 . A oxidação por oxigênio ocorre lentamente nas condições naturais da água. (Chrotowski et al., 1991 apud USEPA, 1995, tradução nossa).

Cr (VI) de pontos contaminados por metais podem ser reduzidos para Cr (III) pela matéria orgânica do solo e por minerais de Fe (II). A taxa desta reação de redução é lenta, mas se eleva com a redução do pH do solo. Cr (III) é facilmente absorvido pelo solo ou pelas formas insolúveis $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dependendo do pH do solo. Portanto, Cr (III) é relativamente imóvel nos solos em contraste com o Cr (VI). A formação de complexos com matéria orgânica solúvel, contudo, aumenta a mobilidade de Cr (III) nos solos. (USEPA, 1995, tradução nossa.).

A mobilidade do Cromo no solo também depende das características de sorção do solo; os fatores determinantes são os teores de argila, Fe_2O_3 e matéria orgânica. O escoamento superficial através do solo pode transportar ambas as cargas solúvel e precipitada de Cromo para as águas superficiais. A lixiviabilidade do Cr (VI) no solo aumenta conforme o pH do solo também aumenta. Por outro lado, pH mais baixo de chuvas ácidas podem aumentar a lixiviação de compostos Cr (III) e Cr(VI) solúveis em ácido. A maior parte do Cromo liberado em água acabará depositada no sedimento. O Cromo solúvel remanescente está presente como Cr (VI) e complexos solúveis de Cr (III). Assim como nos solos, Cr (VI) em água eventualmente será reduzido para Cr (III) pela matéria orgânica presente na água. (USEPA, 1995, tradução nossa.).

Após atingir as águas superficiais e subterrâneas, Cr (VI) precipitará com cátions de metais, tais como Ba^{2+} , Pb^{2+} e Ag^+ . Em condições anaeróbias, Cr (VI) será reduzido para Cr

(III) pelos íons S^{2-} ou Fe^{2+} com uma redução da meia vida, variando de instantânea para poucos dias. (SALEH et al. 1989 apud USEPA, 1995, tradução nossa).

Entretanto, a redução de Cr (VI) por fontes de energia orgânica é muito lenta, dependendo do tipo e da quantidade de matéria orgânica e das condições redox da água. A transformação do Cromo na água subterrânea depende das condições redox e do pH no aquífero. Cr (VI) predomina usualmente em aquíferos pouco profundos onde existem condições aeróbias. Cr (III) predomina em águas subterrâneas mais profundas dentro de condições de redução devido ao Eh. Devido ao pH na maioria das águas subterrâneas variam de 6 a 8, CrO_4^{2-} predomina. (USEPA, 1995, tradução nossa.).

Cr (III), após ser liberado nas águas superficiais e subterrâneas, formam complexos com matéria orgânica dissolvida, absorvem partículas de argila suspensa e partículas de óxidos, ou precipita como $Cr(OH)_3$ ou Cr_2O_3 sólidos em $pH > 5$. A oxidação de Cr (III) para Cr (VI) é insignificante, mesmo em águas bem aeradas. A presença de MnO_2 acelera estas reações, mas apenas decrescendo a meia vida de oxidação de nove para dois anos. (SALEH et al. , 1989 apud USEPA, 1995, tradução nossa). $Cr(OH)_2^{1+}$ predomina em valores de pH mais ácidos. Já as espécies $Cr(OH)_3$ e $Cr(OH)_4^{-1}$ predominam em valores de pH mais alcalinos. (CALDER , 1988 apud USEPA, 1995, tradução nossa).

Biddappa, Chino e Kumazawa (1982, p. 300, tradução nossa) estudaram a mobilidade dos metais Cu, Zn, Cd, Pb e Ni em um solo aluvial do Bairro Arakawa em Toquio no Japão, a partir de colunas de solo em laboratório. O comportamento do Ni foi totalmente diferente dos demais metais pesados investigados. Sendo que, de acordo com os autores, a mobilidade do Ni é de uma natureza distinta.

De acordo com Biddappa, Chino e Kumazawa (1982, p. 314-315, tradução nossa), a fração solúvel em água forma a fração dominante seguida por KNO_3 . A concentração de Ni extraível se elevou com a profundidade, apresentando as fortes propriedades de migração deste elemento. A recuperação de Ni total dos perfis foi inferior à dos outros metais pesados, sugerindo que este tenha sido removido do sistema do solo a partir da influência das soluções de lixiviação. Uma vez que o Níquel apresentou as melhores propriedades de migração, as quais foram influenciadas pela natureza das soluções de lixiviação, pode haver maior risco de contaminação da água subterrânea por este elemento.

Oliveira e Jucá (2004) constataram que Ferro e Alumínio foram os metais de maior acumulação pelo solo argilo arenoso estudado, de forma que cada quilograma de solo absorveu no máximo 4.500,0 mg de Ferro, 3.800,0 mg de Alumínio, 700,0 mg de Sódio, 2.800 mg de Cálcio, 8,5 mg de Chumbo, 23,0 mg de Cobre e 60,0 mg de Manganês. Ao observarem que Fe

e Al foram os elementos com maior concentração no percolado, os autores evidenciaram que “existe uma relação direta entre a concentração de metal sorvido no solo e a sua concentração no percolado.”. (OLIVEIRA; JUCÁ, 2004, p. 215). Os autores ainda observaram que “os metais pesados apresentaram menor mobilidade no solo que os metais leves analisados.”. (OLIVEIRA; JUCÁ, 2004, p. 217).

De acordo com Oliveira e Jucá (2004), os metais pesados, Chumbo, Cobre e Manganês foram os metais pesados com maior preferência de sorção pelo solo, em comparação ao Ferro, Cromo e Alumínio. Sendo que, para os autores, o transporte de metais pesados não está relacionado apenas à condutividade hidráulica do solo, mas também à presença de microorganismos e matéria orgânica.

Ao estudarem a lixiviação de metais em solos tratados com lodo de esgoto, utilizando tubos de percolação, Bertoncini e Mattiazzo (1999) constataram que o cromo, adicionado através do lodo de esgoto, foi fortemente retido nos solos, Areia Quartzosa, Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho Escuro, quando submetidos à percolação de água deionizada. No entanto, quando submetidos à passagem de KCl, apenas o lixiviado coletado da Areia Quartzosa tratada com lodo apresentou uma concentração de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ de Cromo, o correspondente à 0,3% do adicionado ao solo através do lodo.

Bertoncini e Mattiazzo (1999) observaram que independente da percolação de água deionizada ou das soluções salinas KCl, KNO_3 , K_2SO_4 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, para a Areia Quartzosa foi detectada a presença de Níquel em todos os lixiviados, sendo que os sais K_2SO_4 e KCl foram os que provocaram maior arraste deste elemento, 1,9 e 1,6% do total adicionado, respectivamente. Os autores associaram a lixiviação de Níquel pela adição de KCl à formação de cloro-complexos de Ni, e a movimentação deste mesmo elemento, após percolação de K_2SO_4 , devido à possibilidade de formação de pares iônicos entre Ni e SO_4^{2-} .

O elemento Níquel não foi encontrado no percolado coletado nos solos, Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho Escuro, tratados com lodo de esgoto, estudados por Bertoncini e Mattiazzo (1999). Segundo os autores, a retenção de Cd, Cu, Cr e Ni, se elevou para maiores concentrações de Ferro nos solos, o que indica a sua influência na retenção de metais.

Em colunas de 20 cm com amostras de solo do horizonte Bt de um Podzóico Vermelho-Amarelo, tratado com resíduo siderúrgico ácido, Amaral Sobrinho, Velloso, Costa e Oliveira (1998) observaram que ao longo de toda profundidade o Cromo se distribuiu apenas entre as frações óxidos de ferro e manganês e com a fração residual, sendo que na primeira camada de

0 à 5,0 cm de profundidade a ocorrência na forma óxido foi 25% mais elevadas que as mais profundas.

Amaral Sobrinho, Velloso, Costa e Oliveira (1998), constataram que os elementos Manganês e Níquel apresentaram aumento na concentração com a profundidade, sendo que a partir da segunda camada (5,0 à 10,0 cm) Níquel e Manganês apresentaram-se em torno de 50% e acima de 75%, respectivamente, na fração trocável, evidenciando a elevada labilidade e/ou biodisponibilidade destes elementos.

De acordo com Bertoncini e Mattiazzo (1999), a menor mobilidade de metais, em colunas de solo, foi observada para os elevados valores de pH e o acréscimo no teor de matéria orgânica promovidos pela adição de lodo de esgoto. Enquanto a mobilidade foi intensificada quando os sais KCl e K₂SO₄ foram adicionados. Já, Jiancheng et al. (2016, p. 4025, tradução nossa), ao estudar lodos de diferentes unidades de tratamento, observou que a mobilidade e a biodisponibilidade de Cu, Cr, Mn, Cd e Ni, obtiveram correlação positiva com o teor de matéria orgânica no lodo, indicando que alto teor de matéria orgânica e carbonato pode se associar fortemente com Cu, Cr, Mn, Cd e Ni.

A acumulação de metais pesados em lodos é devido à assimilação de íons de metais pesados provenientes de efluentes domésticos e industriais por biomassa de lodo ativado (biossorção) e devido à precipitação de sulfetos na digestão anaeróbia. O acúmulo intracelular subsequente e quelante de metais, adsorção em paredes, invólucros e cápsulas das células microbianas são os principais mecanismos de biossorção. (CHIPASA, 2003; WANGE et al., 2005; ZHU et al., 2013 apud HUNG et al. 2015, p. 138, tradução nossa).

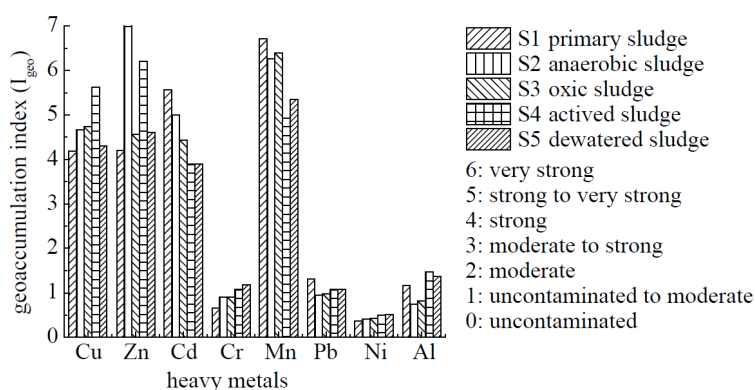
As formas químicas dos metais pesados podem ser definidas como a identificação e quantificação das diferentes, definidas espécies, formas ou fases no lodo (DAVIDSON et al. 1994, apud JIANCHENG et al., 2016, p. 4015, tradução nossa). Cinco formas físicas definidas por reagentes são convencionalmente estudadas na caracterização de metais pesados no lodo de esgoto doméstico; são elas, solúvel em água, solúvel em ácido, redutível, oxidável e fração residual (FUENTE et al., 2010; REURET, 1998 apud JIANCHENG et al., 2016, p. 4015, tradução nossa).

Um procedimento de extração sequencial pode determinar as frações químicas caracterizadas pelo decréscimo da mobilidade. No geral, as frações, solúvel em água, solúvel em ácido, reduzida, oxidável e residual são consideradas, ativa, facilmente mobilizada, facilmente absorvida, fracamente mobilizada e forma química estável, respectivamente. (JIANCHENG et al., 2016, p. 4022, tradução nossa).

A investigação da especiação de metais, ambos em lodo e solo tratado com lodo, pode ajudar a avaliar a biodisponibilidade das frações de metais e a possibilidade de mobilização destes metais no solo. O uso de extração sequencial, embora mais demorado, fornece informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte de metais. (SHRIVASTAVA; BANERJEE, 2003, p. 220, tradução nossa).

De acordo com Jiancheng et al. (2016, p. 4021, tradução nossa), o grau médio de poluição por metais pesados, do lodo de esgoto doméstico, amostrado em cinco unidades de tratamento, da estação de tratamento Taiping em Harbon, na China, decresce na seguinte ordem: Zn > Mn > Cu > Cd > Al > Pb > Cr > Ni, conforme pode ser observado na figura 1.

Figura 1. Índices de geoacumulação dos metais pesados presentes nos lodos de esgoto doméstico.



Fonte: Jiancheng et al. (2016).

Jiancheng et al. (2016, p. 4024, tradução nossa) constataram Cromo, principalmente na fração oxidável (44,26 - 92,7%), nos lodos, primário, anaeróbico, aeróbico e ativado, e na fração residual (47,9 - 79,8%) nos lodos, anaeróbico, aeróbico, ativados e desidratado, enquanto a soma das frações, solúvel em água, solúvel em ácido e reduzida, foi bastante baixa em todos os tipos de lodo, o que indicou baixas mobilidade e biodisponibilidade. No entanto, a fração residual (2,37%) no lodo primário é bem mais baixa do que nos outros lodos, o que indica que os microorganismos nos processos de tratamento podem transformar Cromo biodisponível em Cromo ligado a óxidos de Ferro cristalinos ou Cromo dentro de uma estrutura de cristal de silicato.

Para Manganês, Jiancheng et al. (2016, p. 4024, tradução nossa) observaram distribuição bastante diferente entre os lodos. Sendo que nos lodos primário e anaeróbico Mn esteve presente, principalmente, na fração residual (69,1 - 63,9%), enquanto nos demais lodos,

Mn esteve presente em maior quantidade nas frações, solúvel em água, solúvel em ácido e reduzida (53,2 – 76,5%).

Conforme Jiancheng et al. (2016, p. 4024, tradução nossa), os resultados mostram que Manganês foi transformado nas frações móveis e biodisponíveis, por microorganismos presentes nos processos de tratamento. Uma vez que, a soma das concentrações das frações, solúvel em água, solúvel em ácido e redutível, nos lodos aeróbio, ativado e desidratado, apresentaram a seguinte ordem de mobilidade: Mn > Zn > Cu > Cr > Cd. Em comparação com Cu, Cr e Cd, presentes no lodo, Mn apresentou alta concentração total (657,9 – 1.042,0 mg/kg).

Jiancheng et al. (2016, p. 4024, tradução nossa) verificaram que o Níquel foi amplamente distribuído nas cinco frações individuais de todas as amostras. De forma que foram constatadas, entre os tipos de lodo, pequenas diferenças nas frações, ativa, facilmente mobilizada, facilmente absorvida e fracamente mobilizada e diferença significativa na fração estável. De acordo com os autores, os resultados mostram que o Ni esteve presente na fração relativamente estável durante o tratamento do esgoto, e a ordem do tipo de lodo para o potencial de mobilidade do Níquel é: primário > anaeróbio > ativado > aeróbio > desidratado.

Shrivastava e Banerjee (2003, p. 226, tradução nossa) ao estudarem o lodo de esgoto de uma planta de tratamento de lodo em Delhi na Índia, observaram o seguinte padrão de distribuição para Cr: residual > oxidável > solúvel em ácido > redutível > trocável, e para Ni: residual > oxidável > redutível > solúvel em ácido > trocável.

De acordo com Shrivastava e Banerjee (2003, p. 226, tradução nossa), Cr e Ni foram encontrados principalmente na fração residual, 61,4 e 79,1%, respectivamente. Isto sugere que estes metais podem ser menos disponíveis no lodo de esgoto.

2.5 Técnicas de remediação

Existem várias tecnologias para remediação de solos e águas contaminados por metais-pesados. Estas tecnologias estão contidas em cinco categorias gerais de remediação: isolamento, imobilização, redução da toxicidade, separação física e extração. Geralmente combinações de técnicas pertencentes a uma ou mais destas categorias são utilizadas com frequência, com a finalidade de se obter um tratamento da área contaminada com melhor custo e efetividade. (EVANKO; DZOMBAK, 1997, p. 14, tradução nossa).

Segundo Chabernau, Bedient e Loehr (1992, p. 4, tradução nossa), a escolha de qual é o melhor para remediação da área, ou se a remediação é ainda necessária, é complexa, visto que os dados requeridos para avaliar as consequências ambientais causadas pela contaminação da

água subterrânea, não estão prontamente disponíveis e a faixa de aplicação de algumas das tecnologias é pobremente conhecida. O questionamento a respeito da necessidade de remediação depende de três informações:

- d) É preciso saber se o local tem sido uma fonte de contaminação para o ambiente. A quantidade e o tempo de lançamento da contaminação podem permacer em questionamento;
- e) Conhecer o caminho potencial de transporte da contaminação: caminhos subterrâneos, perda por volatilização, ressuspensão do solo, transporte atmosférico;
- f) A existência de uma potencial população exposta. Se ao examinar os caminhos de transporte for verificado que não há população potencialmente exposta nos vários pontos de conexão com a biosfera, então não há risco para populações e a necessidade de remediação pode ser questionada.

De acordo com Dermont et al. (2008, p. 190, tradução nossa), as tecnologias de remediação podem ser classificadas de acordo com a natureza da ação que é aplicada nos metais (imobilização e extração); a localização onde o processo é aplicado (in situ ou ex situ); e o tipo de tecnologia, como métodos de contenção e disposição, ou tratamentos químicos, físicos, térmicos e biológicos, ou atenuação natural monitorada.

No Quadro 1 estão apresentadas algumas técnicas de remediação de solos contaminados. As técnicas estão divididas pela natureza da sua ação (imobilização ou extração).

Quadro 1. Técnicas para remediação de solos contaminado: (continua)

Imobilização/Isolação		Extração	
Tecnologia	Descrição	Tecnologia	Descrição
Contenção in situ	Estrutura de isolamento que visa prevenir a movimentação da água subterrânea ou a infiltração para prevenir a migração dos contaminantes;	Lavagem de solo/Separação física	Técnica ex situ baseada nas tecnologias de processamento mineral (separação por tamanho, gravidade, flotação, atrito, magnetismo) para remover os contaminantes;
Disposição off-site	Solos contaminados são escavados e transportados para aterros de resíduos perigosos;	Lavagem de solo/Separação química	Técnica ex situ que usa um fluido aquoso de extração contendo agentes químicos (ácidos, bases, surfactantes, agentes quelantes) para extrair contaminantes do solo;
Atenuação Natural Monitorada	Estabilização e redução da toxicidade via processos naturais no subsolo;	Extração Biológica	Técnica ex situ (normalmente processo em fase de lodo), usa microorganismos para auxiliar na mobilização

			dos contaminantes (técnicas de bioloxiviação);
Solidificação/Estabilização	Baseado principalmente em processo de consolidação, objetiva capturar o contaminante em uma matriz de solo fortemente modificada;	Extração Térmica	Técnica ex situ que visa separar os contaminantes por volatilização;
Estabilização Química	Visa reduzir a biodisponibilidade/solubilidade sem afetar a matriz do solo;	Eletrocinética	Técnica que usa processos eletroquímicos para remover contaminantes do solo saturado. Estratégias in situ são mais interessantes que ex situ;
Vitrificação	Pode ser ex situ ou in situ, imobilização que usa altas temperaturas para o solo entrar em ponto de fusão e encapsular o contaminante em uma massa vitrificada solidificada após o resfriamento;	Fitoextração	Técnica in situ que usa plantas hiperacumuladoras para extrair contaminantes do solo. Podem requerer (conclusão) para
Redução/Oxidação Química	Ex situ ou in situ, converte compostos móveis/tóxicos em formas químicas mais estáveis, menos móveis ou menos tóxicas;	Lavagem do solo	Técnica in situ que usa injeção de água ou fluido aquoso contendo um agente químico (reagente de lavagem) para otimizar a solubilidade dos contaminantes presentes no solo e extraí-los por bombeamento da água subterrânea.
Fitoestabilização	Técnica in situ emergente que usa plantas para prevenir a erosão do solo (devido ventos e chuvas), para estabilizar os contaminantes e evitar que migrem até as águas subterrâneas;		
Estabilização Biológica	Técnica in situ emergente que usa biosólidos ou atividade microbiana para reduzir a toxicidade ou a biodisponibilidade dos contaminantes para o ambiente. É frequentemente associada com estabilização química.		

Fonte: Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR, 2006, apud DERMONT et al. 2008); Adriano et al. (2004, apud DERMONT et al. 2008); Mantin and Ruby (2004, apud DERMONT et al. 2008); Smith et al. (1995, apud DERMONT et al. 2008); USEPA (1995, apud DERMONT et al. 2008).

2.5.1 Tratamentos in situ e ex situ

Tecnologias de remediação subterrâneas, que requerem alguma ação, podem ser basicamente classificadas em dois grupos. O primeiro consiste nas tecnologias que tratam ou

realizam a contenção dos contaminantes no próprio local. O contaminante não é movido para outro local para tratamento e podem ser chamadas de tecnologias in situ. O segundo grupo de tecnologias de remediação subterrânea consiste naquelas que requerem transporte do contaminante para outro local para tratamento ou disposição. (CHARBENEAU; BEDIANT; LOEHR, 1992, p.5, tradução nossa).

A seleção da estratégia de remediação dependerá de vários fatores, tais como: condições hidrogeológicas, situação ambiental (se a área é industrial, urbana, rural, florestal, etc.), dimensões da área, tipo de horizonte afetado (zona saturada ou insaturada), e as características do solo. (DERMONT et al., 2008, p. 193, tradução nossa).

No ambiente urbano, onde a área deve ser rapidamente disponibilizada, as medidas de remediação ex situ são mais adequadas quando por escavação se elimina a contaminação do solo. Por outro lado, para uma imensa área, como uma grande mina, uma estratégia in situ seria preferível que um procedimento de remediação ex situ. (DERMONT et al., 2008, p. 193, tradução nossa). No Quadro 2 estão descritas as principais vantagens e desvantagens para o uso de estratégias de remediação in situ e ex situ, listadas por Dermont et al. (2008, p. 192, tradução nossa).

Quadro 2. Principais vantagens e desvantagens das tecnologias de remediação in situ e ex situ.

	Vantagens	Desvantagens/Limitações
Ex situ	Remediação rápida da área; Praticamente independente da geologia da área; Otimização do processo e o resultado final podem ser facilmente controlados; Potencial de recuperação de metais (extração); Potencial de reuso do solo após limpeza (extração). Eficiência do processo pode ser facilmente verificada;	Riscos de exposição dos operadores e do meio durante as operações de escavação; Requer transporte se o tratamento for off site; Requer equipamentos pesados; Dificuldades de aplicação quando a infraestrutura existente é complexa; Influenciada pelo tipo e pela forma mineralógica e química dos metais (extração); Requer instalações fixas ou unidade de tratamento móvel; Normalmente requer altos custos para tratamento onde há presença de metais.
In situ	Tratamento por Solidificação/Estabilização é relativamente simples e eficiente; Usualmente independe do tipo de metais (imobilização); Potencial de reuso para materiais vitrificados. Não requer escavações, transporte e instalações fixas para tratamento off site; Minimiza a exposição às pessoas e ao ambiente; Normalmente não requer equipamentos pesados; Usualmente é apropriado para grandes áreas (exceto para vitrificação);	Dificuldade para verificar a eficiência dos processos; Influenciado pelas condições específicas da área; Limitado pela heterogeneidade subterrânea; Limitado pela profundidade da contaminação; Preocupa quanto à integridade do local a longo prazo; Demanda longo prazo para a manutenção da área; Requer controle de acesso/limitação de reuso futuro da área; Normalmente é requerido longo tempo de tratamento; Requer adição/injeção de reagentes químicos para mobilizar metais (extração); Potencial de contaminação do aquífero pela solução de lavagem residual (extração);

<p>Normalmente é mais econômico e eficiente; Reduz a lixiviação e a mobilidade dos metais (imobilização); Reduz a biodisponibilidade para os receptores ecológicos (imobilização); Possibilidade de tratamento das águas subterrâneas; Possibilidade de reestabelecimento da vegetação da área (exceto para vitrificação e solidificação/estabilização).</p>	<p>Limitado pela baixa permeabilidade do solo (extração); Influenciado pelo tipo, química e estrutura do solo (extração); Influenciado pela concentração, fracionamento e especiação dos metais (extração); Preocupante quanto ao controle da biomassa (fitoextração); Limitado pelas baixas concentrações e pelas baixas profundidades (fitoextração); Requer tratamento subsequente do fluido de extração (eletrocínética, lavagem do solo).</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fonte: Dermont et al. (2008, p. 192, tradução nossa).

2.5.2 Atenuação natural

Um das técnicas de menor custo empregadas para a remediação de áreas contaminadas é o monitoramento da atenuação natural, na qual um dos mais importantes processos é a degradação microbiana. (MOREIRA; DOURADO, 2007). Além da biodegradação, Charbeneau, Bedient e Loehr (1992, p. 4, tradução nossa), também citam outros processos naturais como a volatilização e a sorção, para remediar ou conter a contaminação. De acordo com estes autores, este método de remediação, também conhecido por remediação natural ou remediação passiva, é o método mais simples e mais barato.

O solo tem a capacidade de funcionar como um depurador, retendo grande parte das impurezas, às quais é exposto, de forma que as características de atenuação e transporte de poluentes do solo dependem da sua composição e granulometria. Entretanto o solo possui certo limite para os mecanismos de atenuação, visto que, sendo este ultrapassado, podem surgir problemas de qualidade do solo em função da acumulação excessiva dos poluentes, havendo riscos da migração constante destes poluentes até as águas subterrâneas, o que pode trazer um problema ainda maior quando estas águas são usadas para consumo. (IWAI, 2012).

A atenuação natural tornou-se quase rotineira como processo de remediação do solo, mas também tem sido usada em combinação com outros processos. (Brown et al., 1994, apud MULLIGAN; YONG, 2004, p. 587, tradução nossa). Diretrizes têm sido emitidas pelo Conselho Nacional de Pesquisa dos Estados Unidos (NRC) para pontos contaminados por metais e orgânicos, além de outras pela American Society for Testing e Materials (ASTM), Força Aérea dos Estados Unidos, Instituto do Petróleo Americano (API), Marinha dos Estados Unidos, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e vários estados e províncias. Embora existam muitos protocolos, não foi alcançado um acordo sobre os requisitos

para avaliação e monitoramento da atenuação natural. (MULLIGAN; YONG, 2004, p. 587, tradução nossa).

Nunes e Conseuil (2007) destacam como vantagens da atenuação natural os baixos custos envolvidos neste processo e a transformação dos contaminantes em compostos inofensivos à saúde humana. No entanto, o elevado período de tempo demandado para que este processo seja efetivo, torna o seu uso não aconselhável, em locais próximos a poços de abastecimento de água e rios, onde a migração do contaminante se tornaria crítica.

Segundo Charbeneau, Bedient e Loehr (1992, p. 4, tradução nossa), os mecanismos de restauração natural são complexos, e as propriedades físicoquímicas fundamentais são altamente variáveis. Com isto é difícil estabelecer evidências e garantias da melhoria na qualidade das águas subterrâneas por mecanismos naturais. Todavia, apesar destas incertezas, a restauração natural pode ainda demonstrar ser adequada à proteção do ambiente.

Resultados obtidos por Iwai (2012) apontam que a capacidade de atenuação natural do solo está ligada a dois quesitos básicos: a carga de contaminantes disposta no solo e as características do solo. A carga de contaminantes é influenciada diretamente pelas características dos resíduos e a forma de execução e operação do aterro, enquanto as características do solo que interferem na atenuação natural são seus mecanismos físicos, químicos e microbiológicos.

Geralmente a atividade biológica imobiliza compostos orgânicos e inorgânicos, convertendo compostos orgânicos em massa celular e precipitando compostos inorgânicos. Porém a mobilização também pode ocorrer devido à solubilização e a fragmentação dos compostos, além da solubilização de metais em função de reações de redução e liberações devido ao meio ácido. (IWAI, 2012).

Nunes e Conseuil (2007) adotaram uma técnica baseada na atenuação natural para a remediação de uma área contaminada por gasolina, em função dos processos de redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes, tanto em termos do tempo como em termos do espaço de deslocamento. Uma vez que, segundo eles, os mecanismos influenciadores da taxa de migração dos contaminantes são a advecção, a dispersão e a sorção, enquanto que a biodegradação é o mecanismo que reduz por transformação a concentração do contaminante.

Bento et al. (2003), ao avaliar a degradação de hidrocarbonetos de petróleo em solos contaminados com óleo diesel, comparando os métodos de atenuação natural, bioestimulação e bioaugmentação, verificaram que, apesar de a bioaugmentação ter apresentado o melhor desempenho, a atenuação natural foi mais efetiva que a bioestimulação. Experiências como esta evidenciam que nem sempre os métodos mais interventivos e mais caros são os mais adequados

na remediação de áreas contaminadas, visto que isto vai depender do tipo de contaminante, da zona do solo atingida pela contaminação, das características do solo, etc. Conforme Iwai (2012, p. 256), é evidente “que não é somente com o emprego de tecnologias altamente avançadas e dispendiosas que são conquistados ganhos ambientais e à saúde pública”.

Baseados na sua própria consideração, Nunes e Conseuil (2007) verificaram atividades biológicas na área estudada, a partir das transformações de massas, ocorridas nos receptores de elétrons e nos respectivos subprodutos, além da redução na concentração de oxigênio durante os cinco primeiros meses, a qual foi associada à degradação de etanol. Também foram observados processos anaeróbios na degradação de etanol e de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) a partir de ferro-redução e metanogênese.

Martins, Almeida e Leite (2008) ao estudarem a biorremediação de metais pesados inseridos em um sistema aquoso contaminado com hidrocarbonetos, criado em laboratório, onde a concentração adicionada dos metais Cd, Zn e Cu foi de 1,0 ppm e a concentração de gasolina foi de 0,1% em volume, verificaram que o desenvolvimento microbiano não foi significativamente afetado por estas concentrações, as quais chamaram de “baixas concentrações”, embora na legislação brasileira estejam acima dos limites aceitáveis para várias classes de águas doces e salgadas.

Com base neste comportamento microbiano, Martins, Almeida e Leite (2008, p. 785, tradução nossa) chegaram à conclusão de que sistemas naturais contaminados com hidrocarbonetos, onde as concentrações de metais pesados e gasolina são “baixas”, podem possivelmente ser suscetíveis à atenuação natural, sem a necessidade de intervenção, desde que o processo seja conduzido em um longo período de tempo, uma vez que o consórcio microbiano apresentou boa resistência e adaptação às condições usadas nos experimentos.

Serrano et al. (2008, p. 494, tradução nossa) ao avaliarem a atenuação natural de hidrocarbonetos alifáticos em um solo agrícola contaminado experimentalmente com derramamento de diesel, verificaram que cerca de 95% dos hidrocarbonetos alifáticos ficaram retidos na camada superficial do solo, entre 0 e 10 cm de profundidade, de forma que nos 18 primeiros dias a concentração do poluente decresceu drasticamente devido à vaporização.

Na sequência Serrano et al. (2008, p. 494, tradução nossa), observaram que, por meio de taxas de degradação, microorganismos presentes no solo, utilizaram os hidrocarbonetos alifáticos como fonte de carbono e energia. Os níveis originais de qualidade, biomassa microbiana e atividade de desidrogenase do solo foram recuperados em aproximadamente 200 dias após o derramamento. Já as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, dentro de limites legalmente aceitos para solos, foram obtidos após 400 dias decorridos do derramamento.

2.5.2.1 Processos bióticos

De acordo com Moreira e Dourado (2007), a biodegradação é um dos processos mais influentes na atenuação natural, ocorrendo, através da ação microbiana, a transformação dos compostos contaminantes. Uma vez que, sob condições adequadas, os microorganismos participam parcial ou integralmente nas reações químicas, resultando em compostos de baixo e até inexistente risco aos seres vivos.

De acordo com Nunes e Conseuil (2007), na avaliação do processo de atenuação natural deve ser observado se as massas do contaminante foram reduzidas essencialmente por transformações biológicas, diferente dos processos de transferência de massas, como é o caso da volatilização.

Microorganismos são as chaves para o tratamento de contaminantes, dentre eles bactérias, protozoários, fungos, algas e vírus (Mulligan, 2002, apud MULLIGAN; YONG, 2004, p. 590, tradução nossa). Microorganismos são menores que células de animais e plantas e são divididos em dois grupos, dependendo da estrutura das células: procariotas (simples, células individuais menores que 5 μm) e eucariotas (célula única ou multicelulares mais complexas, maiores que 20 μm). (MULLIGAN; YONG, 2004, p. 590, tradução nossa).

Procariotas têm uma região nuclear sem membrana, com apenas um único filamento de ácido desoxirribonucleico (DNA), enquanto que os eucariotos têm um núcleo envolvido por uma membrana contendo moléculas de DNA. Eucariotas são subdivididos em organismos unicelulares que têm células polivalentes e organismos multicelulares (plantas e animais) com células de finalidade específica. (MULLIGAN; YONG, 2004, p. 590, tradução nossa).

Digestão aeróbia e anaeróbia são os dois processos de decomposição biológica realizados na estrutura do subsolo, e a ocorrência de um ou de outro vai depender da presença de oxigênio molecular. Em condições aeróbias ocorrem as seguintes conversões: matéria orgânica carbonácea em dióxido de carbono, amônia em nitrato, sulfeto em sulfato, fósforo em fosfato, Ferro e óxidos de Ferro e Manganês em óxidos de Manganês. Enquanto em condições anaeróbias a matéria orgânica carbonácea é convertida em ácidos orgânicos, dióxido de carbono, metano e outros compostos orgânicos complexos, além de ocorrerem à desnitrificação e a redução de metais. (IWAI, 2012).

A disponibilidade de oxigênio e outros aceptores de elétrons, tal como, nitrato, sulfato e Ferro (III), determina a taxa de biodegradação. Além de outros fatores, tais como, presença de água e nutrientes minerais. (MULLIGAN; YONG, 2004, p. 590, tradução nossa). No Quadro 3 estão apresentadas as probabilidades de bioconversão de contaminantes inorgânicos.

Quadro 3. Probabilidades de bioconversão de contaminantes inorgânicos.

Contaminante	Transformação	Nível de conhecimen	Continua
Cobre, Níquel e Zinco	Imobilização por sorção.	Moderado	
Cádmio e Chumbo	Imobilização, possibilidade de metilação.	Moderado	
Ferro e Manganês	Aumento na mobilidade por redução, imobilização por precipitação e sorção.	Moderado	
Cromo	Imobilização por precipitação	Moderado	
Mercurio	Volatilização, imobilização por precipitação e sorção.	Baixo	
Arsênio	Volatilização ou imobilização por precipitação ou sorção.	Baixo	
Selênio	Volatilização ou imobilização por precipitação ou sorção.	Baixo	
Nitrato	Conversão para nitrogênio	Baixo	
Perclorato	Redução para clorato	Baixo	
Urânio	Imobilização por precipitação	Baixo	Conclusão
Plutônio	Aumento na mobilidade por redução, imobilização por precipitação e sorção.	Baixo	
Tecnécio	Imobilização por precipitação	Baixo	

Fonte: Adaptado de Yong e Mulligan (2004, apud MULLIGAN; YONG, 2004, p. 591, tradução nossa).

2.5.3 Atenuação natural em áreas de disposição de resíduos sólidos

Sorção e precipitação são considerados mecanismos significantes para a imobilização de metais e sua posterior baixa concentração no lixiviado. Os resíduos contêm solos e matéria orgânica que, especialmente, nos valores neutros e altos de pH, que prevalecem no lixiviado metanogênico, tem uma significativa capacidade sorptiva. (BOZKURT, 1999 apud KJELDSEN et al., 2002, p. 311, tradução nossa).

A solubilidade de muitos metais com sulfetos e carbonatos é baixa, e estes anions são típicos em aterros. Sulfetos são formados a partir da redução de sulfatos durante a decomposição dos resíduos no aterro, e a precipitação de sulfetos é frequentemente citada como uma explicação para as baixas concentrações de metais pesados. (CHRISTENSEN et al., 2000; CHRISTENSEN et al., 1994 apud KJELDSEN et al., 2002, p. 311, tradução nossa).

A atenuação de compostos orgânicos xenobióticos no núcleo de uma pluma de lixiviado pode ser substancial devido à diversidade de ambientes redox. Aterros antigos são tipicamente ricos em matéria orgânica durante a fase de produção de metano. (KJELDSEN et al., 2002, apud BJERG et al., 2011, p.695, tradução nossa). O maciço do aterro é o primeiro estágio no sistema de ambientes redox interconectados que os compostos orgânicos xenobióticos encontrarão. Desta maneira, as condições são ideais para descloração redutiva, transformando

hidrocarbonetos alifáticos clorados tais como tetracloroetileno e tricloroetileno em compostos inofensivos, tais como eteno e etano. Conforme foi verificado em vários casos em áreas de aterro. (CHRISTENSEN et al. 2001, apud BJERG et al., 2011, p.695, tradução nossa).

No Aterro Vejen, quantidades insignificantes de hidrocarbonetos alifáticos clorados estavam presentes tanto no lixiviado do aterro (KJELDSEN, 1993, apud BJERG et al., 2011, p.695, tradução nossa), quanto na pluma de lixiviado (LYNGKILDE e CHRISTENSEN, 1992, apud BJERG et al., 2011, p.695, tradução nossa). No aterro de Grindsted, hidrocarbonetos alifáticos clorados foram achados apenas em uma área onde resíduos industriais foram despejados (KJELDSEN et al., 2008, apud BJERG et al., 2011, p.695, tradução nossa). Hidrocarbonetos aromáticos não foram identificados na pluma de lixiviado do aterro Sjoelund. Desta maneira, a hipótese geral para este fato, é a de que os hidrocarbonetos aromáticos são fortemente atenuados no núcleo anaeróbio. Além disso, é provável que o benzeno seja o composto mais persistente. (BJERG et al., 2005, apud BJERG et al., 2011 p.695, tradução nossa).

Pesticidas foram identificados em lixiviados de muitos aterros, conclusões gerais sobre o comportamento na zona anaeróbia da pluma não são possíveis, mas é previsto que a degradação anaeróbia é limitada para muitos pesticidas. (ALBRECHTSEN et al., 2001, apud BJERG et al., 2011 p.696, tradução nossa). Ácidos fenoxilos são usados por todo o mundo e frequentemente observados em lixiviados. Em um estudo dos aterros Dinamarqueses, ácido metilfenoxipropanoico, pertencente ao grupo dos ácidos fenoxi, foram achados nos lixiviados de 9 de 10 aterros investigados (BAUN, et al., 2004, apud BJERG et al., 2011 p.696, tradução nossa).

No aterro de Vejen, ácido metilfenoxipropanoico foi observado na pluma 130,0 metros a jusante do aterro em 1989. (LYNGKILDE; CHRISTENSEN, 1992, apud BJERG et al., 2011 p.696, tradução nossa). Na reanálise à área, dez anos mais tarde, Baun et al. (2003, apud BJERG et al., 2011 p.696, tradução nossa) verificou que os ácidos metilfenoxipropanoicos estavam recalcitrantes no núcleo da pluma a 135,0 metros do aterro.

Longe e Enekwechi (2007, p. 139, tradução nossa), observaram um padrão irregular e imprevisível de atenuação de contaminantes em águas subterrâneas de poços localizados até a distância de 200 m do aterro de Alusosun na Nigéria. A geologia local da área estudada parece ter desempenhado um papel importante a este respeito. As variações estratigráficas visíveis que representam a geologia local podem ter influenciado a atenuação natural dos contaminantes, seu padrão de transferência e subsequente avanço no corpo de água subterrânea. Os contrastes de condutividade hidráulica ocorrem devido a intercalações de camadas semipermeáveis e

impermeáveis. Este ambiente hidrogeológico existente favorece a adsorção e retenção dos contaminantes nos espaços dos poros, de modo que torna o comportamento de dispersão do lixiviado muito irregular e difícil de prever.

No entanto, Longe e Enekwechi (2007, p. 139, tradução nossa), reportaram que como alguns dos contaminantes são achados na água subterrânea em concentrações mais elevadas do que o apontado pelo histórico da química das águas subterrâneas do aquífero em Lagos, há, portanto, a tendência de suspeita quanto ao aterro como uma das fontes de contaminação da área estudada por eles.

Longe e Enekwechi (2007, p. 139, tradução nossa) destacam a importância da estratigrafia do solo sob a base do aterro como um considerável fator na atenuação nos constituintes do lixiviado. O cenário hidrogeológico local pode ter contribuído para a intensificação da atenuação natural até certo grau. No entanto, o comprometimento da qualidade da água subterrânea não está completamente removido ou eliminado. Há uma forte tendência para um aumento na contaminação da água subterrânea no entorno do aterro, levando em consideração as concentrações de cloreto, nitrato e orgânicos identificados nas águas subterrâneas, as quais estão acima das concentrações de referência.

2.5.4 Fatores que influenciam na atenuação natural

Os solos naturais apresentam um sistema complexo e dinâmico em que interagem continuamente os processos físicos, químicos e biológicos. O solo é um sistema heterogêneo e polidisperso de componentes sólidos, líquidos e gasosos, em diversas proporções, e são também bastante porosos e constituem corpos quimicamente solventes pela presença de água em seus interstícios. Os solos consistem de compostos quimicamente inertes, de substâncias de alta ou baixa solubilidade, de uma grande variedade de compostos orgânicos e de organismos vivos, e ainda apresentam um meio favorável no qual ocorrem atividades biológicas complexas de forma simultânea. A força de interação e a predominância de uma reação sobre outra é controlada pelos constituintes específicos do solo. Os constituintes e sua importância variam com a matriz (rocha), o tempo, o clima, a topografia, e a vegetação. (IWAI, 2012, p.109).

Segundo Almeida (2009), a matéria orgânica presente no solo tem a capacidade de agregar partículas minerais, torna o solo mais poroso, aumenta a retenção de água e é um dos principais responsáveis pela capacidade de troca catiônica (CTC) do solo. A CTC está relacionada com a redução da perda de cátions por lixiviação e com a inativação de compostos tóxicos, sendo que os elementos químicos dos contaminantes tem a possibilidade de se ligarem às cargas negativas da argila e da matéria orgânica presentes no solo.

A CTC é um parâmetro importante na retenção dos poluentes orgânicos e outros íons menos móveis, indicando a capacidade de retenção do solo. Refere-se à maior ou menor capacidade que o solo possui em trocar cátion para neutralizar as cargas negativas, sendo função da textura, mineralogia e pH do solo. Ela pode ser alterada se houver variação do pH e, à medida que o material vai sendo saturado pela passagem de contaminante, seu valor vai diminuindo. (ALMEIDA, 2009, p. 103).

A adsorção é o mecanismo pelo qual elementos se aderem às partículas do solo, já na desorção estes elementos se desprendem da superfície de uma partícula. Constituem um processo influenciado pelo pH e pelas características do solo e do contaminante, e que é considerado o processo mais comum para atenuar a concentração de contaminantes, através da remoção de sólidos dissolvidos do lixiviado. As argilas minerais são as principais partículas responsáveis pela adsorção, embora os sais de alumínio hidratado, óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica também participem deste mecanismo. (MCBEAN et al., 1995; QASIN et al., 1994; BAGCHI, 1994 apud IWAI, 2012).

Ao avaliar a sorção de elementos traços em solos de três diferentes aterros, Oliveira et al. (2014) verificaram que, embora um dos aterros tenham apresentado maior fração de argila este não foi o que apresentou maior CTC. Os autores associaram isto a uma possível diferença entre os argilo-minerais presentes nos solos e também ao pH, que era mais elevado para o solo com maior CTC. No entanto foi constatado que a quantidade de matéria orgânica presente nos solos influenciou no aporte de cargas, sendo também uma das explicações para os resultados obtidos nos ensaios de CTC.

Oliveira et al. (2014) verificaram que houve uma preferência na sorção dos elementos investigados, o que segundo os autores está relacionado à valência dos elementos, sendo a seguinte ordem decrescente de classificação por desempenho: Zn, Cd, Cu, Pd, e Li. Ou seja, o Li apresentou maior potencial de contaminação das águas subterrâneas, visto que obteve a menor sorção pelo solo.

O clima é um fator importante a ser considerado na intensidade de contaminação de um solo, um exemplo disto é o clima tropical chuvoso onde ocorre maior lixiviação dos contaminantes devido às águas da chuva, mas que por outro lado intensifica a formação de óxi-hidróxidos de Fe e Mn que tem influência na fixação dos elementos. (ANICETO; HORBE, 2012). As reações de redox (oxidação e redução) são muito influentes na solubilidade dos contaminantes, exemplos disso são o Ferro e Manganês oxidados que são pouco solúveis. A redução na solubilidade de outros metais em um meio redutor e com sulfeto na quantidade suficiente são favoráveis à atenuação. (IWAI, 2012).

Ao avaliarem a acumulação de metais pesados nas frações do solo de um lixão encerrado em 1969, Aniceto e Horbe (2012) constataram que o Zn se acumulou principalmente nas frações de hidróxidos de ferro amorfos e oxi-hidróxidos de ferro, o Cu nas frações hidróxidos de ferro amorfos e matéria orgânica, o Mn nas frações de hidróxidos de ferro amorfos e oxi-hidróxidos de ferro e o Pb nas frações oxi-hidróxidos de ferro e residual. Já no solo de um lixão encerrado em 1986, a acumulação de Zn, Cu e Mn ocorreu de forma silimilar, no entanto o Pb foi acumulado principalmente na fração de hidróxidos de ferro amorfos, oxi-hidróxidos de ferro e residual, e o Ni que se acumulou principalmente na fração residual.

3 ESTUDO DE CASO

O presente estudo teve como apoio o estudo de caso de diagnóstico ambiental, já realizado no mesmo local, cuja finalidade foi propor um Plano de Recuperação de Área Degradada (PRAD).

3.1 Histórico da Área

3.1.1 Informações do município

São Leopoldo está localizado na Região Metropolitana de Porto Alegre e dista em 31,4 Km da sede estadual, também se localiza na região conhecida com Vale dos Sinos. (PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO LEOPOLDO (PMSL), 2016). Tem um território de 102,738 Km² e uma população, em 2010, de 214.087 pessoas. (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), 2016). São Leopoldo faz divisa com os municípios de Sapucaia do Sul, Novo Hamburgo, Estância Velha e Portão.

São Leopoldo pertence à bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, a qual está localizada nas províncias geomorfológicas do Planalto Meridional e Depressão Central. O Rio dos Sinos, que dá nome à bacia, tem sua nascente na cidade de Caraa, passando por diversos municípios, dentre eles São Leopoldo e desaguando no delta do Jacuí em Canoas (SECRETARIA DO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO RIO GRANDE DO SUL (SEMA), 2010).

3.1.2 Geologia da região

Conforme o Mapeamento Geológico Integrado da Bacia do Guaíba da Secretaria da Coordenação e Planejamento Pró-Guaíba (PRÓ-GUAÍBA, 1998), a litologia do município de São Leopoldo é composta das seguintes formações:

- a) Cobertura sedimentar da Bacia do Paraná - Era Mesozóica:
 - Período Triássico: Grupo Rosário do Sul, formado por arenitos arcossianos, siltitos e lamitos, com níveis de conglomerados intraformacionais, preservados como blocos abatidos em estruturas do tipo *graben*; arenitos avermelhados finos a médios com estratificação paralela, cruzada acanalada, *climbing*, *Wavy-linsen*;

- Período Jurássico: Formação Botucatu, composta por arenitos finos a médios, róseo-avermelhados, bem selecionados, bimodais, com estratificação cruzada tangencial e plano-paralela de médio a grande porte.
- b) Cobertura Cenozóica:
- Período Terciário: Depósitos eluviais e coluviais, formados por conglomerados, diamictitos, arenitos conglomeráticos, arenitos e lamitos avermelhados, maciços ou com estruturas acanaladas, gradam para sistemas de leques e canais anastomosados;
 - Período Quaternário: Depósitos aluvionares atuais, compostos por cascalhos, areias grossas a finas e sedimentos siltico-argilosos, inconsolidados, que preenchem calhas de rios e suas planícies de inundação.

3.1.3 Localização da área

A área objeto deste estudo localiza-se no Bairro Vicentina, zona urbana do município de São Leopoldo-RS, que se situa a oeste do município, na margem esquerda da BR 116. Delimita-se ao nordeste pelo arroio João Correa, ao noroeste pela vala de drenagem, localizada paralela à Rua Affonso Linck, ao sudoeste pela Travessa Três e ao sudeste por uma linha imaginária que segue na mesma direção da Rua João Alberto. O Rio dos Sinos passa muito próximo desta área, de forma que recebe as águas da vala de drenagem e do arroio João Correa.

3.1.4 Informações da área

A área, atualmente urbanizada e atualmente com aproximadamente 8,0 hectares, tratava-se de um depósito de resíduos a céu aberto, nela a equipe que realizou o Relatório de Avaliação Ambiental verificou atividades residenciais, comerciais, de serviços e industriais. (GOMES et al, 2016).

No levantamento das edificações, realizado para o Relatório de Avaliação Ambiental da área, foram identificadas na área, objeto deste estudo: 180 casas de alvenaria de um pavimento, 92 casas de madeira de um pavimento, 44 casas de alvenaria de dois pavimentos e 4 casas de madeira de dois pavimentos. (GOMES et al., 2016).

Figura 2. Imagem aérea de 1990 da área em estudo, com indício de depósito de resíduos.



Fonte: SEMMAM (1990, apud GOMES et al., 2016).

Através de imagem aérea do ano de 1990 (figura 2), cedida pela Secretaria Municipal do Meio Ambiente de São Leopoldo (SEMMAM), a qual mostra indícios de deposição de resíduo no local em estudo, Gomes et al. (2016) demarcaram a área da provável deposição, sobrepondo os limites desta com uma imagem aérea atual, resultando na figura 3. A figura 3 orientou a locação dos pontos de amostragem, medições, monitoramento e levantamento das condições da área.

Figura 3. Demarcação da área com provável existência de resíduos no subsolo.



Fonte: Gomes et al. (2016).

3.2 Atividades desenvolvidas na avaliação ambiental da área

A avaliação ambiental do local impactado, a qual consiste no estudo de caso que serviu como base para o corrente trabalho, foi realizada através de um contrato de prestação de serviços entre a Unisinos e a Prefeitura Municipal de São Leopoldo. As atividades executadas foram:

- a) levantamento do número de edificações existentes sobre a área estudada, o material de que eram construídas e o número de pavimentos, a partir de relatório fotográfico e entrevista com os moradores;
- b) coleta de cinco amostras de solo em uma profundidade de aproximadamente 1,0 m, com o uso de um trado, para realizar os ensaios de análise granulométrica, massa específica, limite de liquidez e limite de plasticidade, além da análise dos parâmetros físico-químicos referidos na Resolução CONAMA 420/2009 para uso residencial;
- c) sondagem a percussão (SPT) em dez pontos, onde foram instalados piezômetros para coletadas de amostras de água subterrânea. A partir da furação também foi realizada a caracterização geológica do subsolo, e obtidos parâmetros para determinar o comportamento do fluxo e as características hidroquímicas das águas subterrâneas;
- d) análise de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e metano (CH_4), em nove pontos, quatro deles em furos realizados com trado e cinco em furos de sondagem à percussão;
- e) ensaios de infiltração para determinar a permeabilidade das camadas do subsolo em três pontos de sondagem;
- f) coleta de seis amostras de água subterrânea nos furos de sondagem, para análise dos parâmetros físico-químicos conforme a Resolução CONAMA 420/2009;
- g) coleta de três amostras de águas superficiais para análise dos parâmetros físico-químicos, de acordo com a Resolução CONAMA 420/2009, sendo duas a jusante, uma delas coletada na vala de drenagem, localizada a oeste da área de estudo, e a segunda no arroio João Correa, a terceira amostra foi coletada no Rio dos Sinos, a montante da área;

3.2.1 Caracterização da área degradada

3.2.1.1 Estratigrafia e características das camadas do solo

A partir da estratigrafia do subsolo da área, foram constatadas duas informações importantes, abaixo da camada de resíduos há uma camada de argila orgânica de baixa permeabilidade e a camada de resíduos encontra-se saturada, pois o nível de água subterrâneo ou está acima do topo da camada de resíduos, ou encontra-se nivelado a ela. (GOMES et al., 2016). No Quadro 4 estão apresentadas as características das camadas do subsolo da área em estudo.

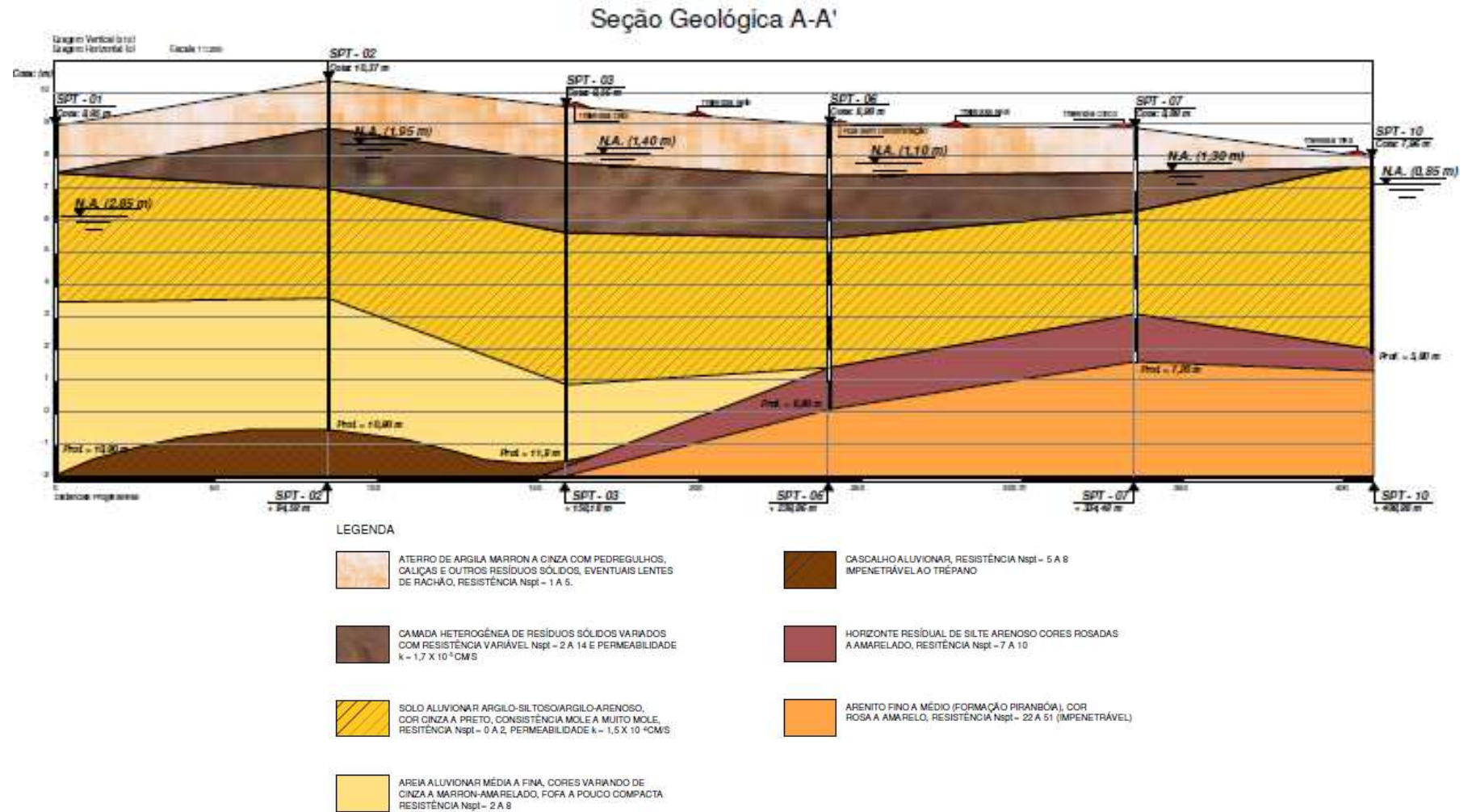
Quadro 4. Estratigrafia e características das camadas do subsolo.

Horizonte	Características	Espessura
Aterro superficial	Aterro argiloso marrom, contendo resíduos sólidos dispersos, caliça, pedregulhos e eventuais lentes de rachão, resistência à penetração de 1 a 5.	0,50-1,90
Camada de resíduos sólidos	Camada de resíduos sólidos variados contendo gás, resistência à penetração de 2 a 14 e permeabilidade $k=1,7 \times 10^{-5}$ cm/s.	1,10-3,10
Aluvião argiloso	Camada aluvionar argilo-siltosa a argilo-arenosa, com matéria orgânica, cor cinza a preto, resistência à penetração de 0 a 2 e permeabilidade $k=1,7 \times 10^{-6}$ cm/s	1,30-4,8
Aluvião arenoso	Camada aluvionar de areia média a fina, marrom amarelada e resistência à penetração de 2 a 8.	0,90-4,2
Cascalho aluvionar	Camada de cascalho aluvionar, resistência de penetração de 5 a 8, impenetrável ao trépano.	
Saprolito	Horizonte de alteração residual da rocha arenítica, composição silto arenosa, cor rosa amarelado, resistência à penetração de 7 a 10.	0,70-1,5
Arenito Pirambóia	Arenito eólico de granulometria fina a média, cor rosa amarelado, impenetrável ao trépano (formação Perambóia).	

Fonte: Gomes et al. (2016).

A partir das sondagens foram obtidas três seções geológicas da área (figuras 4 e 5), além de dois mapas (figuras 6 e 7) que representam a espessura da camada de resíduos e da camada de cobertura, sendo que este último também representa a profundidade em que se encontra o topo da camada de resíduos.

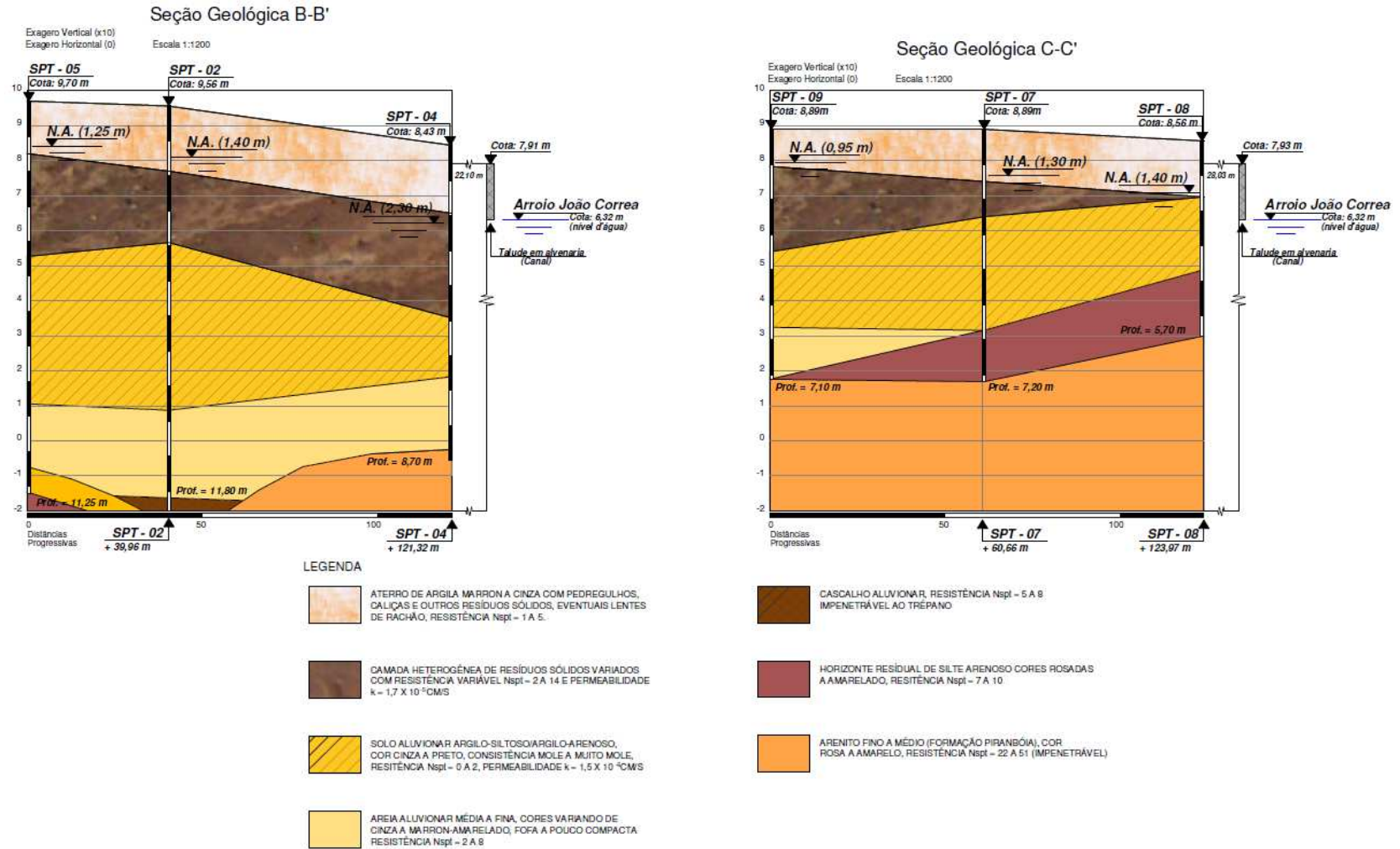
Figura 4. Seção Geológica A-A'



Fonte: Gomes et al. (2016).

De acordo com o Relatório Final de Avaliação Ambiental Para Definição de Plano de Recuperação de Área Degradada no Município de São Leopoldo-RS PRAD JCorrea, verificou-se que a camada de resíduos apresenta-se contínua e com uma extensão de 350 m ao longo da seção A-A', apresentada na figura 4. O que também pode ser verificado é o fato de a camada de solo aluvionar argilo-siltoso e argilo-arenoso ser contínua em toda a seção, diferentemente das camadas inferiores a esta última, as quais não abrangem toda a seção e possuem espessura variada.

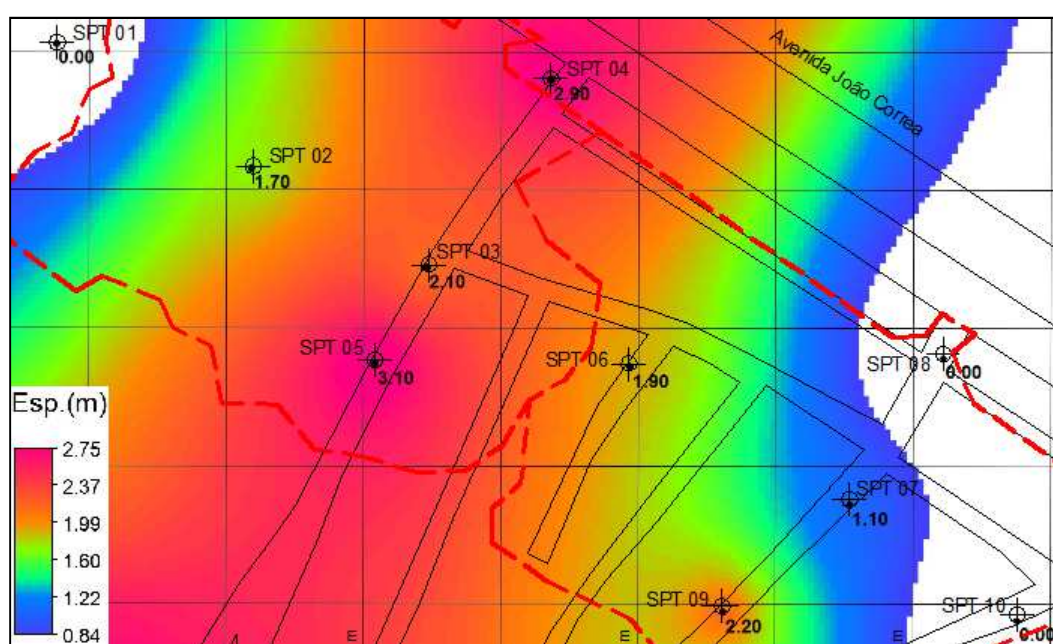
Figura 5. Seções Geológicas B-B' e C-C'



Fonte: Gomes et al. (2016).

A espessura da camada de resíduos sólidos, obtida a partir da interpolação dos resultados está representada nas seções B-B' e C-C', apresentadas na figura 5. As maiores espessuras foram detectadas na parte central da área, entre 1,10 e 3,10 m, como também pode ser visto no mapa apresentado na figura 6. O volume de resíduos foi estimado em $155 \times 10^3 \text{ m}^3$. (GOMES et al., 2016).

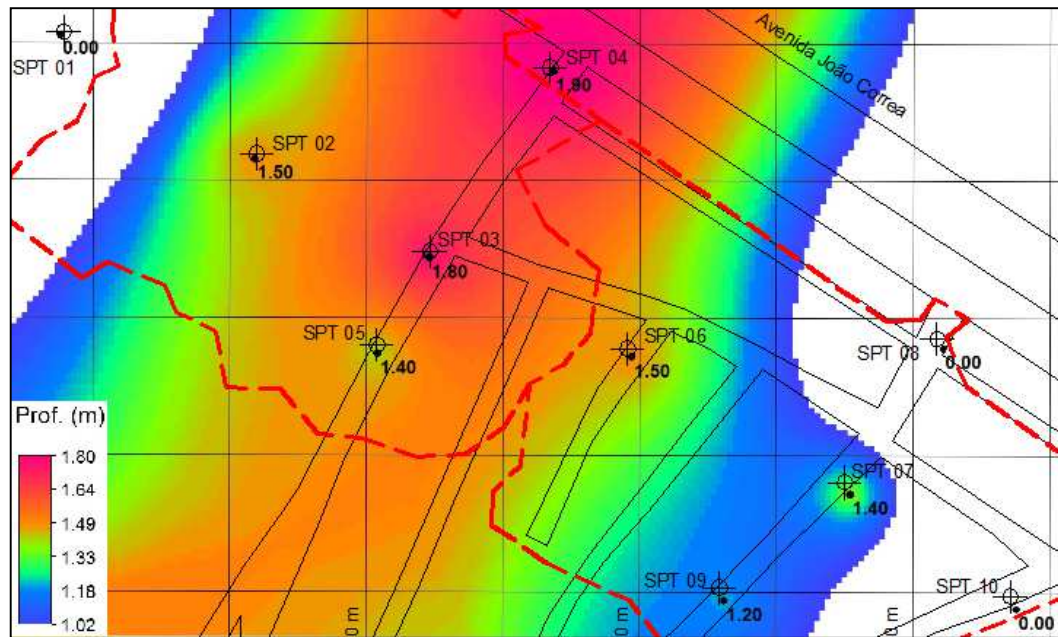
Figura 6. Mapa de representação da espessura da camada de resíduos sólidos.



Fonte: Gomes et al., 2016.

No mapa representado na figura 7, também elaborado através da interpolação entre os resultados obtidos nas sondagens, pode ser observado que os resíduos encontram-se cobertos por uma camada de aterro superficial de no máximo 1,90 m de espessura na porção central da área.

Figura 7. Mapa de representação da espessura da camada de aterro superficial de cobertura.

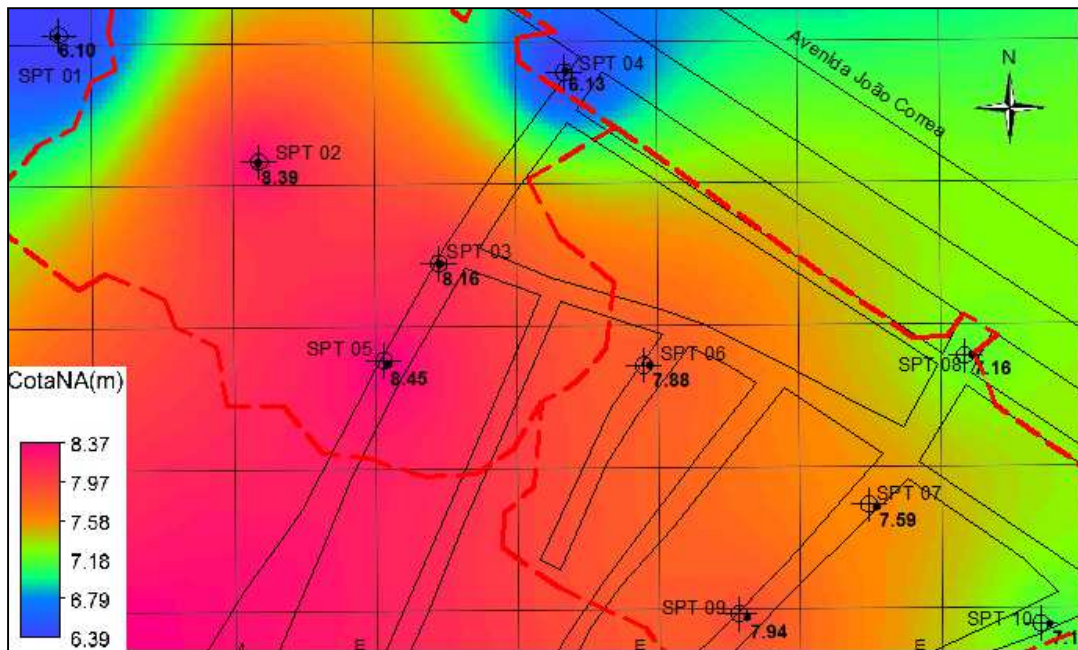


Fonte: Gomes et al. (2016).

3.2.1.2 Hidroestratigrafia e fluxo subterrâneo

A camada aluvionar argilosa com matéria orgânica, presente logo abaixo da camada de resíduos e que apresenta baixa permeabilidade, tem influência no fluxo das águas subterrâneas, uma vez que restringe a percolação de água para as outras camadas após esta atingir e saturar a camada de resíduos, de maneira que é a camada de resíduos sólidos que condiciona o fluxo de água subterrânea. (GOMES et al., 2016). A figura 8 corresponde ao mapa potenciométrico da área.

Figura 8. Mapa potenciométrico da área.



Fonte: Gomes et al. (2016).

De acordo com o Relatório de Avaliação Ambiental da área, desenvolvido por Gomes et al. (2016), a partir do mapa potenciométrico pode-se verificar que o fluxo subterrâneo tem preferência para a direção nordeste, no sentido que vai para o arroio João Correa, onde o nível da água é inferior ao das águas subterrâneas. Além desta direção, também foi constatado fluxo na direção noroeste no sentido que vai para o Rio dos Sinos.

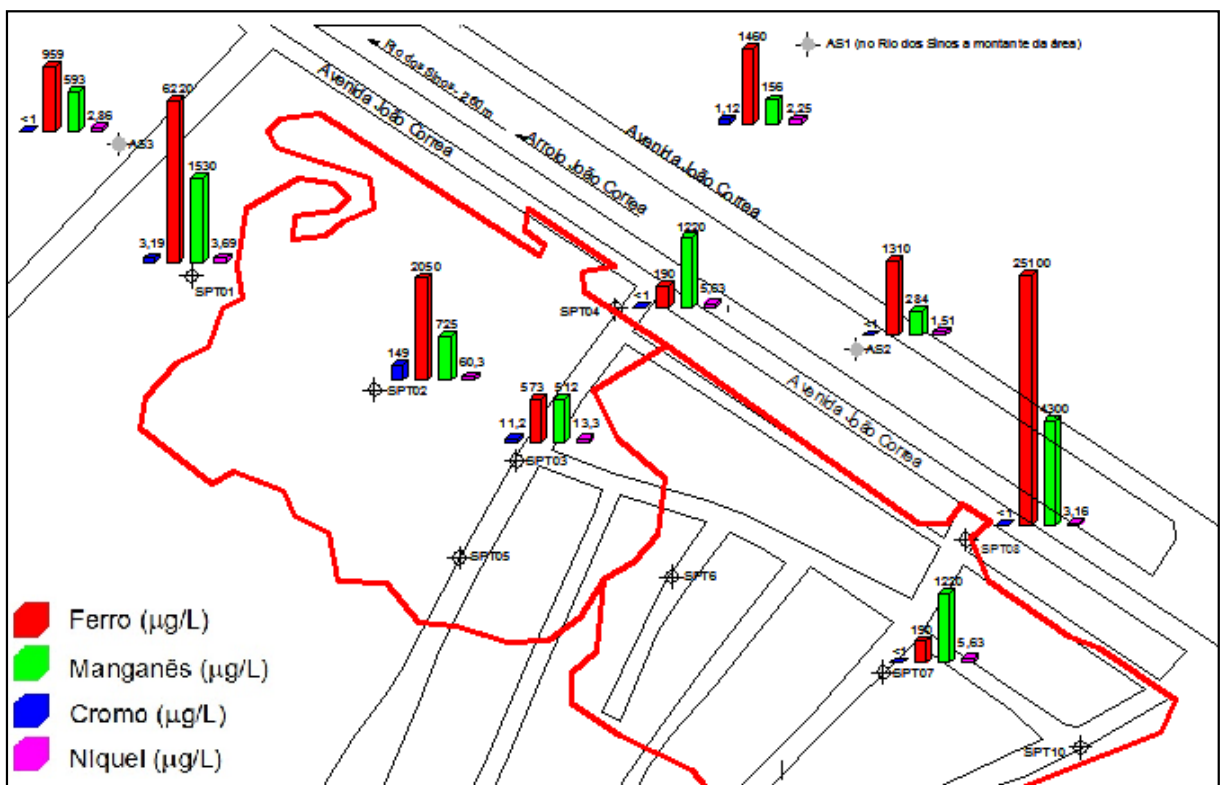
3.2.1.3 Características hidrogeoquímicas e contaminação da água subterrânea

Conforme o Relatório de Avaliação Ambiental da área, alguns dos pontos estudados apresentaram concentrações dos elementos Cromo, Ferro, Manganês e Níquel acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 420/2009 nas águas subterrâneas. O comportamento destes elementos pode ser analisado a partir da tendência de mobilidade do Ferro e do Manganês, “os quais são relativamente móveis em subsuperfície e tendem a precipitar em condições superficiais.”. (GOMES et al., 2016, p. 73).

Na área em estudo as concentrações de Ferro nas águas subterrâneas apresentaram um acréscimo considerável com relação ao sentido de fluxo, atingindo valores muito elevados. Já nas águas superficiais, mesmo recebendo as águas subterrâneas, a concentrações mantiveram-se sempre na mesma ordem de grandeza, não ultrapassando os 1.460,0 $\mu\text{g/L}$. Isto evidencia que as elevadas cargas metálicas, recebidas através da água subterrânea, tenham sofrido diluição, precipitação de óxidos/hidróxidos e remoção pelo fluxo superficial. (GOMES et al., 2016).

Comportamento similar foi observado para o Manganês. Estas observações corroboram para o mapa potenciométrico elaborado a partir dos resultados das sondagens. (GOMES et al., 2016). A distribuição dos metais pesados que extrapolaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 420, estão apresentados no mapa representado na figura 9.

Figura 9. Distribuição dos teores de metais pesados que se apresentaram fora dos padrões da Resolução CONAMA 420.



Conforme já mencionado anteriormente, um dos desafios neste trabalho é entender o comportamento dos metais pesados, tanto nas águas subterrâneas como nas águas superficiais. Para isto, além de levar em conta a caracterização das águas, do subsolo e dos fluxos da água subterrânea, promovidos pelo estudo de caso descrito neste capítulo, no presente trabalho serão conduzidos monitoramento das águas superficiais e subterrâneas e investigação do sedimento presente no fundo do arroio João Correa, a fim de detectar, com mais clareza, quais os principais mecanismos responsáveis pelo comportamento dos metais pesados.

3.2.1.4 Metais pesados nas águas subterrâneas e superficiais

Os resultados obtidos para os parâmetros Cromo, Ferro, Manganês e Níquel, nas águas subterrâneas e superficiais (tabelas 3 e 4, respectivamente), durante o estudo de caso, serviram

de base para o presente trabalho. Partindo destes resultados prévios, um dos desafios deste estudo foi esclarecer o comportamento dos elementos supracitados e a relação da sua concentração, das águas subterrâneas para as águas superficiais.

Tabela 3. Concentração dos metais pesados que ultrapassaram os limites da Resolução CONAMA 420 nas águas subterrâneas.

Parâmetro	SPT-01	SPT-02	SPT-03	SPT-04	SPT-07	SPT-08	CONAMA 420
Cromo ($\mu\text{g/L}$)	3,19	149,0	11,2	< 1	<1	<1	50,0
Ferro ($\mu\text{g/L}$)	6.220,0	2.050,0	573,0	190,0	190,0	25.100,0	2.450,0
Manganês ($\mu\text{g/L}$)	1.530,0	725,0	512,0	1.220,0	1.220,0	4.300,0	400,0
Níquel ($\mu\text{g/L}$)	3,69	60,3	13,3	5,63	5,63	3,16	20,0

Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2016).

As altas concentrações encontradas para estes quatro elementos nas águas subterrâneas foram associadas à existência do antigo depósito de resíduos a céu aberto, uma vez que a lixiviação da camada de resíduos pelas águas pluviais que percolam no solo, vêm causado esta contaminação, tornando estas águas impróprias para consumo humano. (GOMES et al., 2016).

Tabela 4. Concentração dos metais pesados nas águas superficiais para fins de comparação com as concentrações encontradas nas águas superficiais.

Parâmetro	AS1 (Montante)	AS2 (Jusante)	AS3 (Jusante)	CONAMA 420
Cromo ($\mu\text{g/L}$)	1,12	< 1	< 1	50,0
Ferro ($\mu\text{g/L}$)	1.460,0	1.310,0	959,0	2.450,0
Manganês ($\mu\text{g/L}$)	156,0	284,0	593,0	400,0
Níquel ($\mu\text{g/L}$)	2,25	1,51	2,86	20,0

Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2016).

Embora apenas a amostra do ponto AS3 tenha apresentado concentração acima dos limites da Resolução CONAMA 420, especificamente para o elemento Manganês, quando comparadas aos padrões da Resolução CONAMA 357 que dispõe sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para seu enquadramento, entre outras disposições, todas as amostras de água superficial se classificam como Classe III quanto às concentrações de Fe e Mn, com exceção da amostra AS3 que em decorrência da sua elevada concentração de Mn se classifica como Classe IV.

Além do Manganês, outro elemento que merece atenção especial, quanto ao seu comportamento nas águas subterrâneas e superficiais, é o Ferro, o qual apresentou elevada variação de concentração nas águas subterrâneas de um ponto ao outro, sendo que foram

observados valores bem abaixo do limite da Resolução CONAMA 420 e outros consideravelmente acima. Outro aspecto que chama atenção é o fato de pontos de coleta muito próximo, no entanto de fontes distintas (subterrânea e superficial) apresentarem entre si diferença de aproximadamente vinte vezes na concentração de Fe, sendo a água subterrânea a de maior concentração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação da mobilidade de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas e superficiais, da área em estudo, foram usados como partida os resultados obtidos na avaliação ambiental realizada por Gomes et al. (2016), a qual trata-se do estudo de caso exposto no capítulo anterior. O conhecimento prévio das características das águas subterrâneas e superficiais da área estudada orientou o monitoramento durante um período de seis meses.

As atividades desenvolvidas ao longo dos seis meses estão apresentadas no Quadro 5.

Quadro 5. Atividades desenvolvidas ao longo dos seis meses de monitoramento.

	Águas superficiais	Sedimentos	Águas Subterrâneas	Solo
Coletas mensais	3 amostras	2 amostras	4 amostras	-
Coleta única	-	-	-	1 amostra
Medição do nível de água mensal	-	-	4 pontos	-

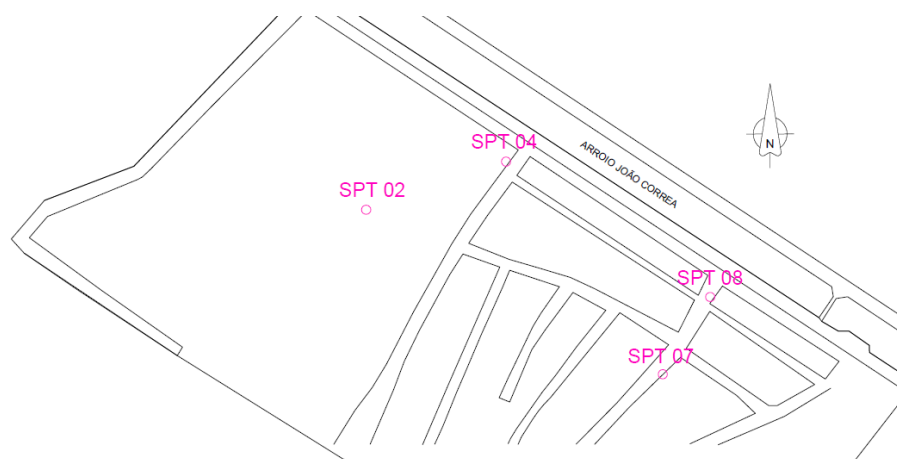
Fonte: Elaborado pela autora.

O detalhamento de cada etapa metodológica desenvolvida está descrito na sequência do trabalho.

4.1 Coleta e preservação de amostras de água subterrânea

Durante um período de seis meses foram coletadas amostras de água subterrânea nos piezômetros pré-instalados na época da avaliação ambiental da área. Os piezômetros utilizados nesta pesquisa foram: SPT02, SPT04, SPT07 e SPT08, os quais podem ter suas localizações observadas na Figura 10.

Figura 10



Fonte: Elaborado pela autora.

A escolha destes piezômetros deve-se a dois fatores: 1) fluxo e cotas do nível das águas subterrâneas, conforme Mapa Potenciométrico (Figura 8); 2) A possibilidade da existência de um fluxo/migração e as concentrações de metais pesados dissolvidos na água, também observados no trabalho anterior de Gomes et al. (2016). A localização geográfica de cada um dos piezômetros monitorados está apresentada na tabela 5.

Tabela 5. Localização dos piezômetros de coleta de água subterrânea, em coordenadas UTM.

Ponto	Coordenadas UTM	
	x	y
SPT-02	483763	6707002
SPT-04	483865	6707037
SPT-07	483978	6706883
SPT-08	484013	6706939

Fonte: Adaptado de Gomes et al. (2016).

Anteriormente ao trabalho de campo, os frascos utilizados para as amostragens de metais pesados foram devidamente higienizados com lavagem alcalina seguida de lavagem ácida e finalmente enxaguados em água ultra pura (Milli-Q). Este procedimento foi orientado pelo Laboratório de Análise de Elementos Traços por ICP-MS do Itt Fóssil – Unisinos, onde as análises de metais foram executadas. Para os outros parâmetros, a higienização foi realizada com uma lavagem alcalina seguida de lavagem com HCl 1%, e finalizando com enxague por três vezes com água destilada.

As coletas nos pontos relatados, foram realizadas em: 06 de dezembro de 2016, 12 de janeiro de 2017, 21 de fevereiro de 2017, 07 de março de 2017, 21 de março de 2017, 18 de

abril de 2017 e em 23 de maio de 2017. Para tal, seguiu-se a recomendação da ABNT NBR 15847 - Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento — Métodos de purga. (ABNT, 2010).

Previamente a amostragem em cada poço de monitoramento, fez-se a medição do nível do lençol freático. Posterior, as amostras foram coletadas a partir de um amostrador constituído de um tubo de pvc marrom DN 20 mm. Antes da execução da coleta, o amostrador foi ambientado com a amostra local.

As amostras analisadas para determinação das concentrações de Fe, Mn, Ni e Cr foram acondicionadas em frascos de polietileno. Durante as coletas, e até a chegada ao laboratório as amostras foram mantidas sob refrigeração. As amostras preservadas com adição de ácido nítrico até $\text{pH} < 2$ e mantidas em geladeira até o processamento.

As amostras analisadas para determinação de oxigênio dissolvido foram acondicionadas em frascos específicos e preservadas em caixa de isopor com gelo, até a chegada ao laboratório.

Em um terceiro frasco de polietileno foram armazenadas as amostras para as demais análises e mantidas sob refrigeração até o laboratório. No laboratório, as alíquotas necessárias para cada análise foram separadas conforme cada parâmetro a ser analisado.

4.2 Coleta e preservação de amostras de águas superficiais

Foram adotados para o presente estudo três pontos para coleta de amostras de águas superficiais. Estes pontos tomaram como referência o relatório de Gomes et. al (2016). O primeiro, a montante da área no arroio João Correa; outro no arroio João Correa a jusante da área impactada e o último na vala de drenagem também a jusante da área impactada (Figura 11). As coordenadas dos pontos de coleta das amostras de água superficial, em UTM (Universal Transversa de Mercator), estão apresentadas na tabela 6.

Figura 11. Localização dos pontos de coleta de amostras de água superficial.



Fonte: Elaborado pela autora.

As coletas de amostras de águas superficiais foram realizadas nas mesmas datas em que foram coletadas as amostras de água subterrânea. Utilizou-se para tal, um amostrador em polietileno. As amostras foram condicionadas em recipientes tais como foram acondicionadas as amostras de água subterrânea.

Tabela 6. Localização dos pontos de coleta de água superficial, em coordenadas UTM.

Ponto	Coordenadas em UTM	
	x	y
João Correa Montante	484836.126115	6706447.8358
João Correa Jusante	483776.582609	6707158.26521
Vala de Denagem Jusante	483700.593163	6707171.71486

Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 Coleta e preservação de amostras de sedimento do arroio João Corrêa

A fim de responder a uma das hipóteses desta pesquisa, fez-se a avaliação das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni no sedimento do Arroio João Corrêa. As amostras foram coletadas durante o período de monitoramento, nas mesmas datas em que foram coletadas as

amostras de águas subterrâneas e superficiais. As coletas das amostras de sedimento foram realizadas exatamente nos mesmos pontos onde as amostras de água superficial foram coletadas.

O amostrador de sedimento foi desenvolvido especificamente para este estudo (Figura 12), e constituiu-se de uma mangueira de silicone com 4 metros de comprimento, onde numa extremidade foi adaptado um êmbolo com um tubo de PVC DN 20 mm, com a função de deslizar no interior de um tubo de PVC DN 32 mm. Uma borracha foi fixada na extremidade do tubo de PVC DN 20 mm com a finalidade de impedir a passagem do ar, conferindo ao êmbolo a capacidade de sucção.

Na outra extremidade foi conectado um tubo PVC DN 20 mm com 40,0 cm de comprimento, cujo papel foi servir de reservatório, dentro do qual foi solta uma esfera, com a função de impedir o retorno do sedimento succionado para o interior do reservatório. Na extremidade do reservatório uma redução de cobre foi fixada para impedir a saída da esfera e para facilitar a submersão do reservatório na massa líquida e no sedimento de fundo do corpo receptor. Anteriormente as coletas de amostra, o sistema foi ambientado no local.

Figura 12. Amostrador de sedimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras de sedimento foram armazenadas em frascos de polietileno lavados com ácido e preservadas refrigeradas até à chegada ao laboratório, onde foram acondicionadas em geladeira.

4.4 Coleta e preservação da amostra de solo para determinação de CTC

A amostragem de solo para determinação da CTC foi realizada ao lado do piezômetro SPT 08. Esta coleta visou a obtenção de uma amostra do solo (aluvionar argilo-siltoso/argilo-arenoso cor cinza a preto) a uma profundidade de aproximadamente 2,00 m, pois de acordo com a seção geológica CC' (Figura 5), obtida na avaliação ambiental realizada por Gomes et al. (2016), neste ponto, o topo da camada deste solo encontra-se a aproximadamente 1,95 m de profundidade. Contudo, em decorrência de limitações do trado utilizado, a perfuração ocorreu até uma profundidade de aproximadamente 1,50 m, de onde foi coletada a amostra.

A amostra foi acondicionada em recipiente de poliproleno e mantida em caixa de isopor com gelo, até a chegada ao laboratório, onde foi acondicionada em geladeira.

4.5 Análises das amostras de água subterrânea e água superficial

As amostras de águas subterrâneas foram analisadas a fim de investigar se no decorrer do período de monitoramento sofreram alterações nas suas características físico-químicas em decorrência de mecanismos de atenuação natural. Enquanto as amostras de águas superficiais foram analisadas para investigação de possíveis alterações influenciadas pela contribuição das águas subterrâneas. Em especial cita-se a concentração de Fe, Mn, Cr, Ni; cujas concentrações nas águas subterrâneas, foram consideradas anômalas em resultados obtidos e apresentados no capítulo Estudo de Caso.

Os parâmetros escolhidos para analisar as amostras de águas subterrâneas e superficiais de acordo com as investigações acima descritas foram: Fe, Mn, Cr, Ni, oxigênio dissolvido, pH, turbidez, cor, condutividade e DQO, de acordo com procedimentos a seguir.

4.5.1 Preparação das amostras para leitura das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni

Para determinação analítica dos metais pesados presentes nas amostras coletadas, em decorrência da turbidez superior a 1,0 NTU, todas as amostras líquidas (subterrâneas e superficiais) foram digeridas previamente à leitura. As amostras foram digeridas de acordo com

o Método 3015 A: Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts, da United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2007), com a adição de $5,0 \pm 0,1$ mL de ácido nítrico bidestilado concentrado, a uma alíquota de 45 mL de amostra.

Após a digestão as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm. Uma alíquota de 2 mL de cada amostra centrifugada foi filtrada em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e avolumada para 15 mL com adição de ácido nítrico bidestilado 1%, para leitura.

4.5.2 Determinação da concentração de metais por ICP-MS

Para leitura das concentrações de metais pesados nas amostras líquidas (água subterrânea e água superficial) foi utilizado o Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo iCAP Qc do fabricante Thermo Scientific do laboratório de análise de elementos traços por ICP-MS do Instituto Tecnológico de Micropaleontologia – Itt Fossil da Unisinos. No Quadro 6 estão apresentados os parâmetros instrumentais do ICP-MS.

Quadro 6. Parâmetros instrumentais do ICP-MS

Parâmetros
Leitura /Replicatas: Triplicata
Gás do plasma (vazão): 13,86 L/min
Gás auxiliar (vazão): 0,79 L/min
Gás nebulizador (vazão): 10,323 L/min
Nebulizador tipo ciclônico em PFA (perfluoroalcóxido), taxa de aspiração de 400 $\mu\text{L}/\text{min}$
Injetor de safira diâmetro 2,0 mm
Sistema de resfriamento tipo “Peltier” controlado pelo programa (-10° até $+20^\circ$ C) com câmara de nebulização ciclônica
Analizador de massa tipo quadrupolo cobrindo a faixa de 4-290 u.m.a
Detector tipo dinodo multiplicador de elétrons que detecta sinais em faixa dinâmica >9 ordens e possui sistema para proteção contra o excesso de cargas

Fonte: Elaborado pela autora.

As curvas de calibração foram obtidas a partir do Padrão multi-elementos solução XXI para MS ICP da marca Merck, para as concentrações de 10, 20 e 30 ppb ($\mu\text{g}/\text{L}$) e um branco submetido às mesmas condições de laboratório que as amostras foram expostas. Os coeficientes de determinação (R^2) dos metais monitorados, obtidos a partir das curvas de calibração em cada bateria de amostragem estão apresentados no Quadro 7.

Quadro 7. Coeficientes de determinação (R²)/Isótopo/Modo de Leitura

Amostras:	Fe	Mn	Cr	Ni
Amostras líquidas coletadas em 06/12/2006, 12/01/2017 e 21/02/2017, com exceção da amostra do ponto a montante do arroio do dia 21/02/2017;	0,9202/54/ STD	0,9983/55 /STD	0,9984/ 52/STD	0,9965/60 /STD
Amostras líquidas coletadas em 07/03/2017 e 21/03/2017, mais a amostra do ponto a montante do arroio do dia 21/02/2017;	0,8545/54/ KED	0,9991/55 /STD	0,9975/ 52/STD	0,9997/60 /STD
Amostras líquidas coletadas em 18/04/2017 e 23/05/2017, e todas as amostras de sedimento.	0,9719/54/ KED	0,9905/55 /STD	0,9924/ 52/STD	0,9803/60 /STD

Fonte: Elaborado pela autora. STD – modo de leitura padrão; KED – modo de colisão (discriminação de energia cinética).

4.5.3 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Tanto as amostras de águas subterrâneas como de águas superficiais foram analisadas para os parâmetros listados no Quadro 8, onde também estão apresentados os métodos que foram utilizados nos ensaios.

Quadro 8. Parâmetros físico-químicos determinados.

Parâmetro	Procedimento de análise
OD (mg/L)	Standard Methods of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012, Método 4500-O OXIGEN (DISSOLVED) - Azide Modification
pH	Standard Methods of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012, Método 4500-H ⁺ pH VALUE – Electrometric Method
Turbidez (NTU)	Standard Methods of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012, Método 2130 TURBIDITY – Nephelometric Method
Cor Aparente (mg/L Pt/Co)	Standard Methods of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012, Método 2120 COLOR – Visual Comparison Method
Condutividade (µS/cm)	Standard Methods of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012, Método 2510 CONDUCTIVITY – Laboratory Method
DQO (mg/L)	Standard Methods of Water and Wastewater, 22ª Edição, 2012, Método 5220 Chemical Oxygen Demand (COD) - Closed Reflux, Colorimetric Method

Fonte: Elaborado pela autora.

Em decorrência da análise das amostras em duplicata para determinação da DQO, não foram calculadas médias aritméticas dos valores obtidos, para apresentação dos resultados. Portanto os resultados de DQO foram apresentados em faixas, com valores mínimos e máximos.

4.6 Análises das amostras de sedimento coletadas do fundo do Arroio João Correa

Uma das hipóteses apresentadas no relatório de Gomes et al. (2016) e também presente nesta pesquisa, refere-se a possibilidade de migração de metais pesados presentes na água subterrânea da área contaminada para o sedimento do Arroio João Correa. Situação similar foi relatada no caso do Lago Yangzonghai, localizado no condado Yiliang, província Yunnan na China, abastecido principalmente por nascentes. ZHU et al. (2016) indentificaram que as águas subterrâneas são um importante fator na determinação da contaminação do sedimento por metais pesados.

Os parâmetros escolhidos para analisar as amostras de sedimento do fundo do arroio João Corrêa foram Fe, Mn, Cr e Ni. Ou seja, os metais que na avaliação ambiental, realizada por Gomes et al. (2016), apresentaram concentrações nas águas subterrâneas acima dos limites da Resolução CONAMA 420/2009. O sedimento foi coletado a montante e a jusante da área estudada a fim de comparar os resultados e verificar se no ponto sob influência das águas subterrâneas contaminadas (jusante do arroio) ocorre diferença significativa para as concentrações constatadas em ponto fora desta influência (montante).

4.6.1 Preparação das amostras para leitura das concentrações de metais

As amostras de sedimento foram secas a 60°C em estufa e digeridas previamente à leitura. As amostras foram digeridas de acordo com o Method 3051 A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils, da United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2007), com a adição de 10,0 ± 0,1 mL de ácido nítrico concentrado à 0,5 g da amostra seca e bem homogeneizada.

Após a digestão as amostras foram centrifugadas à 2.000 rpm. Uma alíquota de 2 mL de cada amostra centrifugada foi filtrada em membrana de 0,45 µm e avolumada para 15 mL com adição de ácido nítrico bidestilado 1%, para leitura.

4.6.2 Determinação da concentração de metais por ICP-MS

Para leitura das concentrações de metais pesados nas amostras de sedimento foi utilizado um Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo iCAP Qc do fabricante Thermo Scientific do laboratório de análise de elementos traços por ICP-MS do Instituto Tecnológico de Micropaleontologia – itt Fossil da Unisinos.

As informações a cerca das curvas de calibração e parâmetros estão apresentados nos Quadros 06 e 07.

4.7 Determinação da CTC na amostra de solo

A amostra de solo coletada foi seca a 65°C até atingir peso constante. Após a secagem a amostra foi destorroada com almofariz e pistilo e reduzida para aproximadamente 250 g por quarteação. A amostra reduzida foi moída com grau e pistilo e peneirada em malha nº 40 (0,42 mm) e preservada em dessecador até a determinação da CTC.

A CTC da amostra foi determinada de acordo com o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2014). A seguir seguem os procedimentos realizados:

- a) Em erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 2,0 g da amostra preparada, 1,0 g de carvão ativado e 100 mL, medidos em proveta, de HCl 0,5 M. Esta preparação foi realizada em triplicata. Uma prova em branco em duplicata (somente com carvão ativado), também foi conduzida;
- b) O erlenmeier foi posto em agitador magnético em rotação de 40 rpm durante 30 minutos;
- c) Após agitação, o conteúdo do erlenmeyer foi filtrado em conjunto de filtração a vácuo, composto por funil de Büchner, papel filtro de porosidade fina umidecido e kitassato de 1.000 mL, em sucessivas porções, seguido pela lavagem com sucessivas porções de água deionizada, totalizando ao final deste procedimento, um volume de aproximadamente 350 mL no kitassato;
- d) O kitassato foi trocado por outro de igual volume e na sequência, 100 mL de acetato de cálcio 0,5 M foram distribuído em sucessivas porções sobre o material retido no filtro;
- e) Após a adição do acetato de cálcio 0,5 M, o retido no filtro foi lavado com sucessivas porções de água deionizada até atingir um volume de aproximadamente 300 mL no kitassato;

f) O conteúdo deste último kitassato foi titulado com solução 0,1 M de NaOH padronizada, empregando-se solução de fenolftaleína 1,00 g/100 mL em etanol p.a.;

g) A Determinação da CTC se deu através da seguinte equação:

$$CTC(mm\text{ol}/Kg) = \frac{1.000M (V_A - V_B)}{G} \quad (7)$$

Onde:

VA = volume médio de NaOH 0,1 M gasto na titulação da amostras, em mL;

VB = volume médio de NaOH 0,1 M gasto na titulação das provas em branco, em mL;

G = massa da amostra, em gramas;

M = concentração molar da solução de NaOH padronizada.

4.8 Precipitação acumulada a cada amostragem

Os dados de precipitação foram obtidos no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Foram utilizadas as informações da estação automática de Campo Bom-RS, a mais próxima a São Leopoldo, localizada a quatorze quilômetros, em linha reta, da área estudada.

A precipitação, que é informada a cada hora, foi somada para cada período compreendido entre cada amostragem, sendo que o primeiro período acumulado foi contabilizado a partir do dia 01 de novembro de 2016 até o dia da primeira amostragem, em 06 de dezembro de 2017.

A correlação da precipitação acumulada com os resultados obtidos, para os parâmetros das águas e sedimentos, foi verificada, a fim de ser averiguada possível influência sobre os mesmos.

4.9 Análise estatística dos dados

Os resultados obtidos receberam tratamento estatístico com a finalidade de verificar diferenças entre pontos para cada parâmetro e relações entre parâmetros em cada ponto. Para os testes foi utilizado o software SPSS versão 22 para Windows. Considerou-se um intervalo de confiança de 95%, sendo que valores abaixo de 0,05 foram considerados significativos.

Anterior aos testes estatísticos, os dados receberam um tratamento de supressão de 3,17% dos dados, para obtenção de um melhor coeficiente de variação. Para as análises estatísticas, os resultados de oxigênio dissolvido que ficaram fora do limite de detecção foram

representados pela pior situação, ou seja, 0,10 mg/L. No Quadro 9 estão apresentados os testes realizados.

Quadro 9. Tratamento estatístico dos dados.

Teste	Parâmetros	Ponto (s) por teste	Objetivo
ANOVA	Todos;	Os três pontos de amostragem de águas superficiais;	Verificar se há diferenças significativas entre os pontos para cada parâmetro;
Tukey			Verificar em quais pontos os parâmetros são diferentes entre si;
ANOVA	Todos;	Os quatro pontos de águas subterrâneas;	Verificar se há diferenças significativas entre os pontos para cada parâmetro;
Tukey			Verificar em quais pontos os parâmetros são diferentes entre si;
ANOVA	Todos (metais)	Os dois pontos de sedimento;	Verificar se há diferenças significativas entre os pontos para cada metal;
Correlação de Pearson	Todos + precipitação	Arroio a montante (água superficial)	Verificar quais parâmetros e fatores têm correlação significativa entre si. As correlações foram avaliadas da seguinte forma: $< 0,70$ – Correlação fraca; $0,70 > 0,80$ – Correlação moderada; $> 0,80$ – Correlação forte; * - Significativa no nível 0,05; * - significativa no nível 0,01.
		Arroio a jusante (água superficial)	
		Vala de drenagem (água superficial)	
	Todos + precipitação + nível da água subterrâneas;	SPT 02 (água subterrânea)	
		SPT 04 (água subterrânea)	
		SPT 07 (água subterrânea)	
		SPT 08 (água subterrânea)	
Todos (metais)	Arroio a montante (sedimento)		
	Arroio a jusante (sedimento)		

Fonte: Elaborado pela autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir estão apresentados os resultados e discussões acerca do nível das águas subterrâneas, precipitação pluviométrica, das análises de OD, pH, turbidez, cor aparente,

condutividade elétrica, DQO, Fe, Mn, Cr e Ni nas amostras de águas superficiais e subterrâneas e da análise de Fe, Mn, Cr e Ni nas amostras de sedimento.

5.1 Nível da água subterrânea

Na tabela 7 segue o nível da água subterrânea dos piezômetros monitorados a cada data de amostragem.

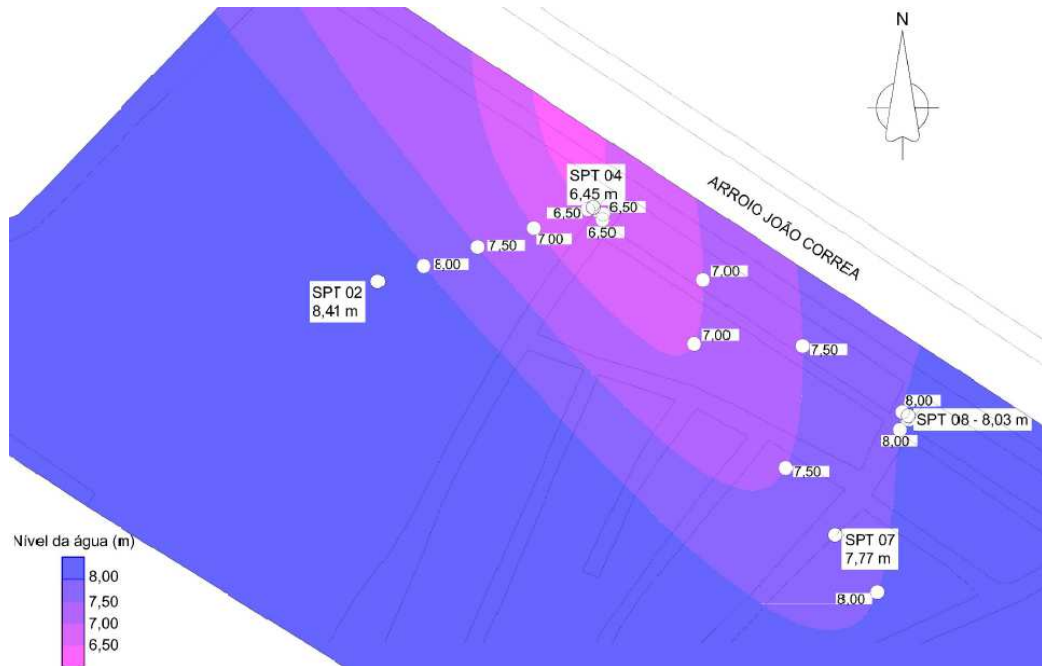
Tabela 7. Nível da água subterrânea.

Nível da água subterrânea (m)							
	06/12/2016	12/01/2017	21/02/2017	07/03/2017	21/03/2017	18/04/2017	23/05/2017
SPT 02	8,41	8,46	8,56	8,29	8,31	8,15	7,97
SPT 04	6,45	6,46	5,98	5,93	6,26	5,59	5,77
SPT 07	7,77	7,64	7,67	7,64	7,69	7,61	7,56
SPT 08	8,03	7,36	7,01	6,97	7,11	6,89	6,85

Fonte: Elaborado pela autora.

A seguir, seguem os mapas com as representações do fluxo das águas subterrâneas para cada data de amostragem. Cada mapa foi baseado em interpolações obtidas a partir das cotas do nível da água verificadas em cada piezômetro monitorado. As cotas do nível de água subterrânea foram obtidas da diferença entre a cota do terreno, obtida por Gomes et al. (2016), e a distância medida entre a superfície do terreno e o nível de água observado.

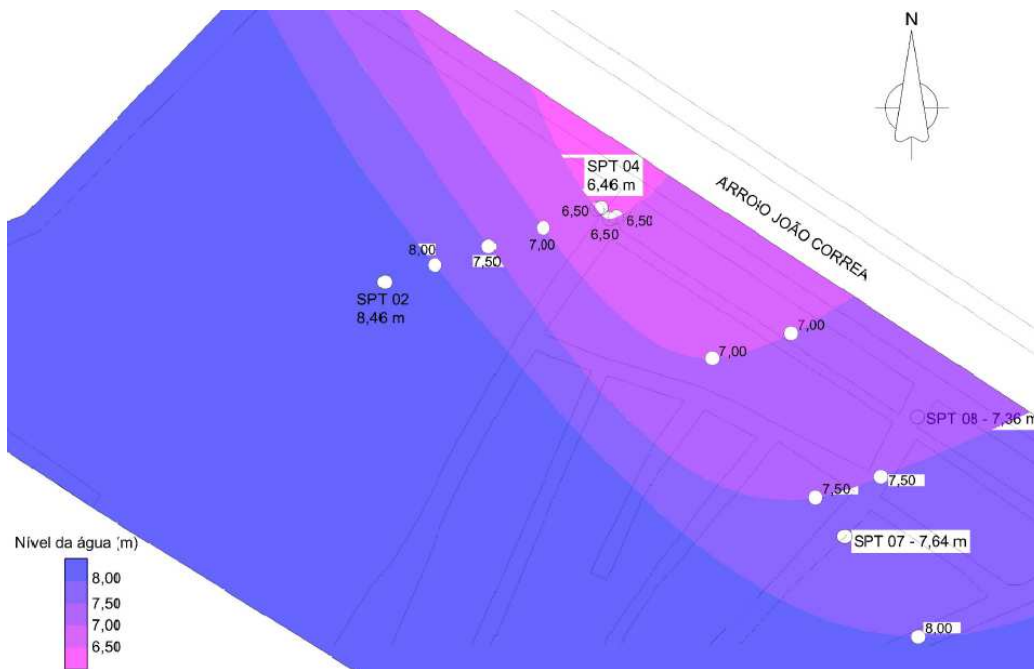
Figura 13. Fluxo da água subterrânea em 06 de dezembro de 2016.



Fonte: Elaborado pela autora.

Durante o período de monitoramento, o mês de dezembro foi o que apresentou, no geral, os níveis mais altos das águas subterrâneas, inclusive se comparado ao mapa potenciométrico obtido por Gomes et al. (2016). O fluxo das águas subterrâneas neste mês direcionou-se ao nordeste, ou seja, em direção ao Arroio João Correa e a Vala de Drenagem.

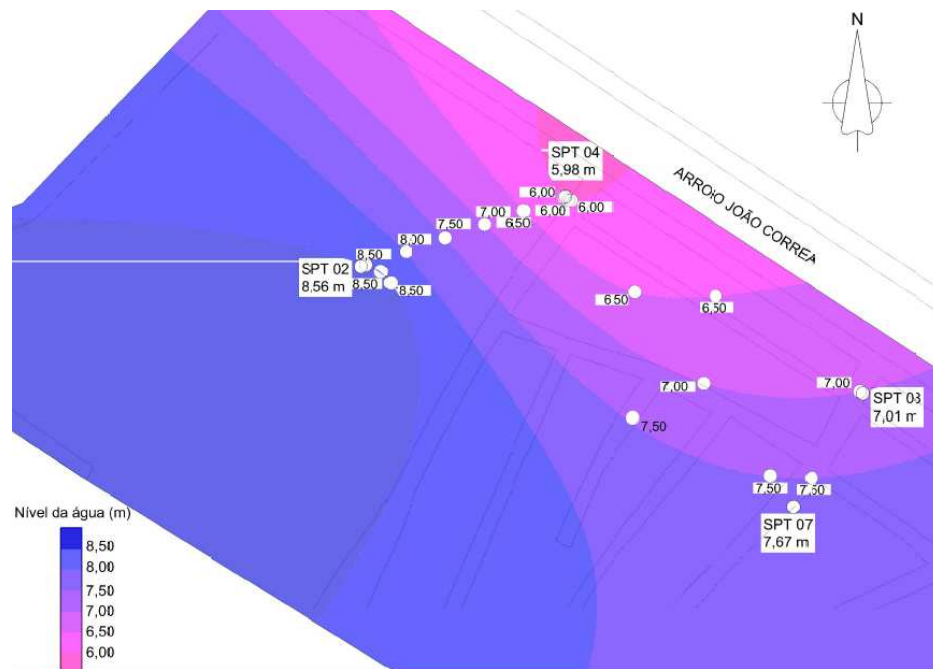
Figura 14. Fluxo da água subterrânea em 12 de janeiro de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em janeiro de 2017 as cotas do nível da água subterrânea continuaram altas nos pontos mais distantes do Arroio João Correa, no entanto para o ponto SPT 08, o qual localiza-se muito próximo ao corpo hídrico, a cota decresceu consideravelmente de dezembro à janeiro, (67,0 cm) quando comparado com as outras medições nos demais pontos. A partir desta data foi possível observar, com base nos quatro pontos monitorados, o fluxo principalmente em direção ao Arroio João Correa.

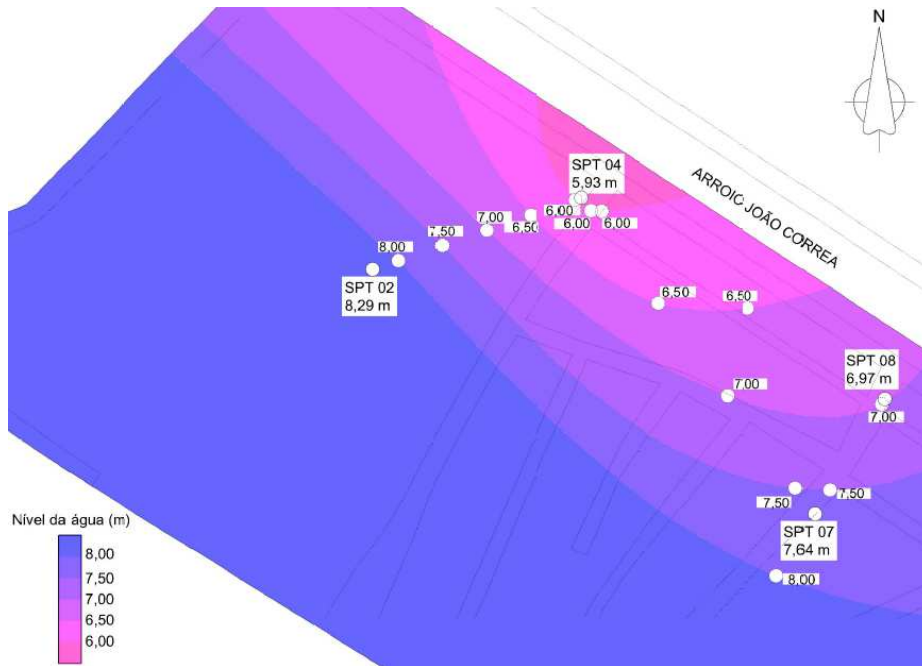
Figura 15. Fluxo da água subterrânea em 21 de fevereiro de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em fevereiro de 2017 as cotas do nível de água nos pontos próximos (SPT 04 e SPT 08) ao Arroio João Correa diminuíram mais ainda, e nos pontos mais distantes (SPT 02 e SPT 07) observou-se um pequeno aumento. É possível observar que, independente das variações nas cotas do nível de água, o ponto SPT 04 (próximo ao arroio) é sempre o de menor cota, e que portanto as águas fluem sempre na sua direção.

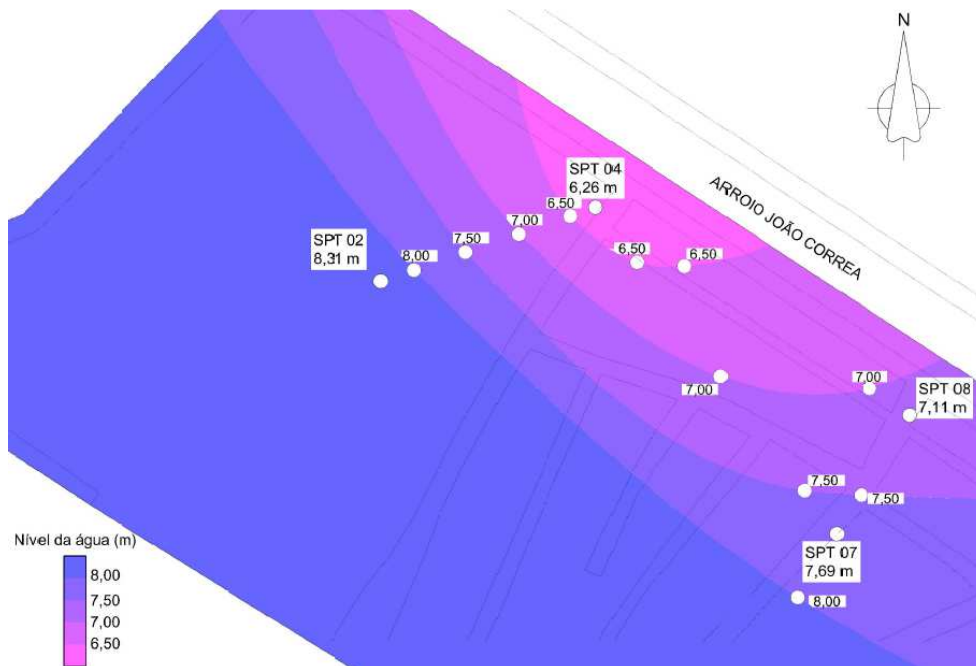
Figura 16. Fluxo da água subterrânea em 07 de março de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em 07 de março de 2017 as cotas do nível de água decresceram ligeiramente nos pontos SPT 04 e SPT 08 e SPT 07. No ponto SPT 02, o mais distante do arroio, verificou-se um decréscimo de 27 cm, sendo este o maior valor observado.

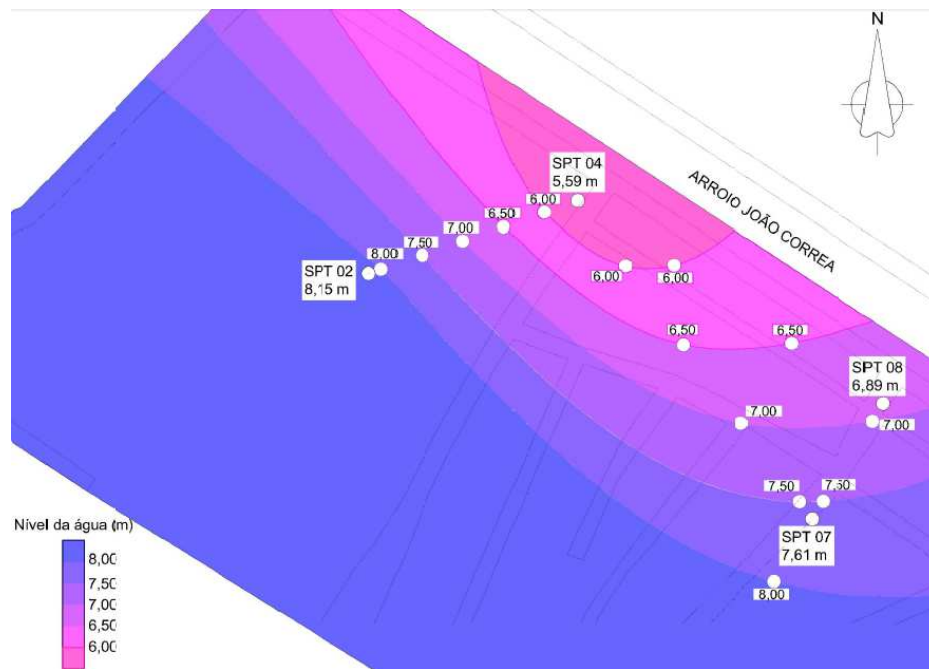
Figura 17. Fluxo da água subterrânea em 21 de março de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em 21 de março as cotas de água dos pontos mais distante do arroio foram ligeiramente elevadas, enquanto às cotas dos pontos mais próximos aumentaram, conforme pode ser observado na Tabela 7. No entanto o fluxo continuou direcionado para o Arroio João Correa e preferencialmente em direção ao SPT 04.

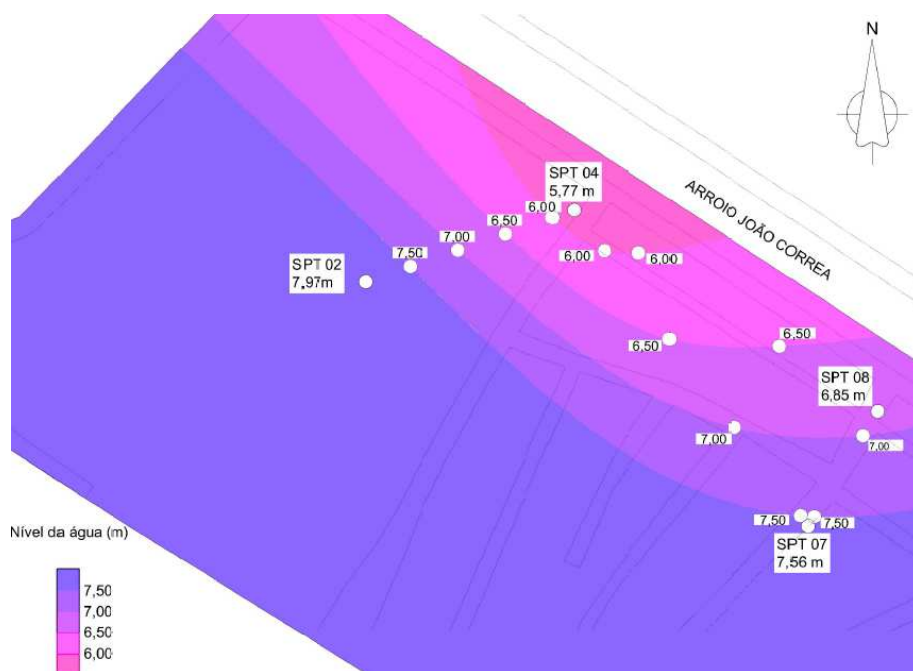
Figura 18. Fluxo da água subterrânea em 18 de abril de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em abril de 2017 as cotas da água subterrânea diminuíram em todos os pontos. Nesta data foram registradas as menores cotas dos pontos mais próximos ao arroio.

Figura 19. Fluxo da água subterrânea em 23 de maio de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em maio foram registradas as menores cotas de água dos pontos mais distantes do arroio (SPT 02 e SPT 07). Também, neste mês observou-se de forma geral que as águas subterrâneas apresentaram as cotas mais baixas do período monitorado.

Embora tenha ficado claro que as cotas da água subterrânea não apresentaram acréscimo e decréscimo uniformes ao longo da área, ficou evidente o fluxo das águas subterrâneas em direção ao Arroio João Correa em todas as datas monitoradas.

5.2 Precipitação acumulada a cada amostragem

A Tabela 8 apresenta a precipitação acumulada no período compreendido entre uma amostragem e outra.

Tabela 8. Precipitação acumulada.

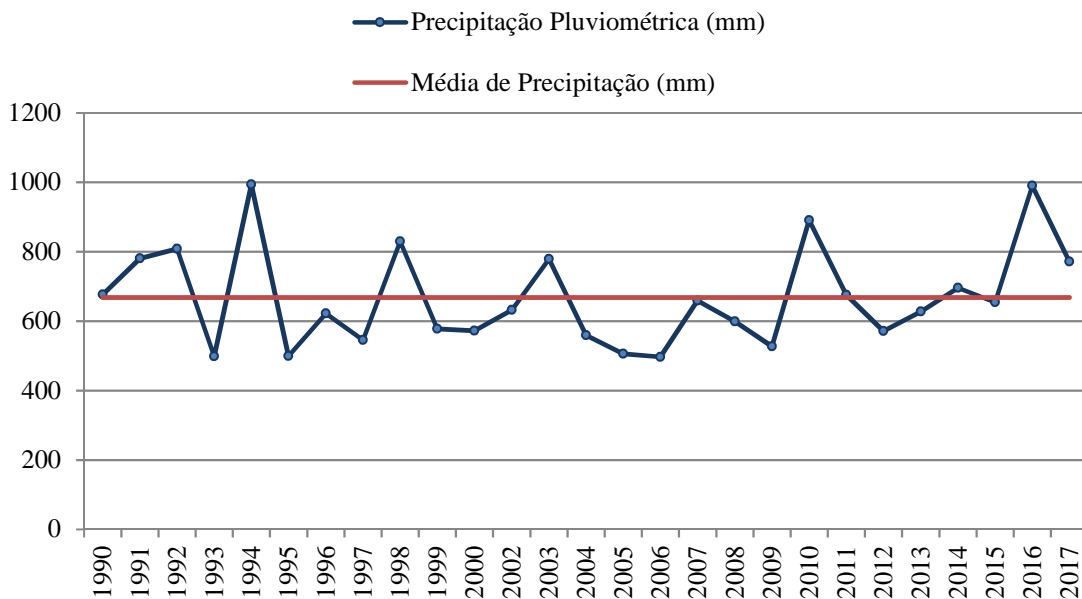
Período	Precipitação acumulada no período (mm)
01/11/2016 a 06/12/2016	155,40
06/12/2016 a 12/01/2017	200,60
12/01/2017 a 21/02/2017	213,00
21/02/2017 a 07/03/2017	41,20
07/03/2017 a 21/03/2017	129,40
21/03/2017 a 18/04/2017	27,60
18/04/2017 a 23/05/2017	72,60

Fonte: Adaptado de INMET.

A precipitação pluviométrica foi estudada entre os meses de novembro de um ano e abril do ano seguinte, compreendendo os anos de 1989 até 2017, no qual observou-se uma média de precipitação de 668,29 mm. O período entre abril e novembro de cada ano foi definido em função do período de estudo realizado na área impactada. O maior volume de precipitação acumulado foi de 994,10 mm, registrado entre novembro de 1993 e abril de 1994, enquanto o menor volume (497,20 mm) foi observado entre novembro de 2005 e abril de 2006.

Conforme os dados observados a precipitação pluviométrica média entre novembro de 2016 e abril de 2017 foi de 771,60 mm. Este valor representa uma média superior à média registrada nos demais anos, conforme pode ser observado na Figura 20. Portanto, o período estudado compreende um intervalo de tempo onde é possível que a lixiviação de metais, entrada de oxigênio e a alterações no pH, na área impactada, tenham ocorrido com maior intensidade. Todos estes fatores podem influenciar na liberação e mobilização de metais.

Figura 20. Precipitação acumulada compreendendo os períodos de abril a novembro dos anos de 1989 a 2017.



Fonte: Adaptado de INMET.

5.3 Capacidade de troca catiônica do solo no piezômetro SPT 08

A CTC pode ser expressa como “CTC total” quando considerar todos os cátions permutáveis do solo ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{H}^{+} + \text{Al}^{3+}$). No entanto, o H^{+} só é retirado da superfície de adsorção por reação direta com hidroxilas (OH^{-}) originando água ($\text{H}^{+} + \text{OH}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Quando a CTC é expressa sem considerar o íon H^{+} ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Al}^{3+}$) a denominação é CTC “efetiva”. Um solo pode apresentar alto valor de CTC total (por exemplo, 100

mmolc.dm⁻³), mas uma parcela significativa das cargas negativas do solo (por exemplo, 60%) está adsorvendo íons H⁺, e a CTC efetiva será de apenas 40 mmolc.dm⁻³. (RONQUIM, 2010, p. 9).

Segundo Gomes et al. (2016) o solo da área estudada é do tipo gleissoso, os quais são solos úmidos e condicionados à relevo plano. Estes solos estão associados a processo de redução de ferro, ocorrendo em ambientes alagadiços. Abreu, Fernandes e Ruivo (2007), constataram CTC efetiva variando de 13,9 a 21,2 cmolc/dm³ (139,0 a 212,0 mmolc/kg) para o Gleissolo da margem direita do Rio Guamá em Belém, Para.

Diferente do solo estudado por Abreu, Fernandes e Ruivo (2007), o solo da área estudada no presente trabalho apresentou capacidade de troca catiônica total de 41,54 mmol/kg, sendo que a CTC efetiva, conforme Ronquim (2010), é ainda menor.

De acordo com Almeida (2009), CTC menor que 50 mmol/kg indica baixa capacidade de reter metais pesados via troca catiônica, sendo menos favoráveis a retenção de poluentes e promovendo efeitos prejudiciais decorrentes da presença de metais oriundos da destinação final de resíduos.

De acordo com Tedesco et al. (1995 apud ALMEIDA, 2009), a capacidade de troca de cátions pode variar de valores próximos à zero, para solos arenosos, até valores entre 200,0 e 300,0 mmolc/kg para solos férteis.

Se comparado o valor obtido com os verificados por Abreu, Fernandes e Ruivo (2007) e com os indicados por Tedesco et al. (1995) e Almeida (2009) pode-se afirmar que a CTC do solo da área impactada é baixa, ou seja, não é eficiente na retenção de metais pesados via troca catiônica. Logo pode ser descartada a hipótese de que o solo vem adsorvendo quantidades consideráveis de metais e dificultando sua mobilidade.

5.4 Análise dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais

A análise dos parâmetros físico-químicos, nas águas superficiais, considera as análises realizadas para os pontos a montante e jusante do Arroio João Correa e o ponto na Vala de Drenagem.

5.4.1 Arroio João Correa a montante da área estudada

Estão apresentados na tabela 9 os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água do Arroio João Correa a montante da área estudada.

Tabela 9. Análises físico-químicas das amostras de água do arroio a montante.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade (μ S/cm a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	2,86	7,04	311,80	246,75	24,92	149,54	153,25
12/01/17	6,46	6,95	200,20	118,16	33,53	90,27	106,94
21/02/17	5,21	7,03	256,20	85,18	29,02	123,61	132,87
07/03/17	2,48	7,09	289,00	109,16	34,79	108,79	119,91
21/03/17	5,57	6,85	286,00	-	-	106,94	106,94
18/04/17	-	7,09	394,30	575,00	41,37	155,10	177,32
23/05/17	5,62	7,50	330,00	90,08	20,61	116,20	119,91
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00- 9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00- 9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00- 9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

Para o parâmetro oxigênio dissolvido, a amostra coletada em 12 de janeiro de 2017 atendeu ao limite para a classe 1 de água doce, de acordo com a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). As amostras coletadas em fevereiro, 21 de março e maio de 2017 atingiram o limite mínimo para se enquadrar na classe 2, enquanto as amostras de dezembro de 2016 e 07 de março de 2017 não atingiram o limite mínimo para se enquadrar na classificação para água doce a Resolução CONAMA 357. Com base nesta análise, pode-se afirmar que as concentrações de oxigênio dissolvido, neste ponto do arroio, variaram consideravelmente durante o período de monitoramento.

O pH de todas as amostras de água, coletadas no arroio a montante da área estudada, mantiveram-se dentro dos limites da Resolução CONAMA 357 para águas doces. Condutividade, turbidez e DQO não obtiveram variações acentuadas ao longo do monitoramento. Diferente da cor aparente que chegou a variar mais de seis vezes entre as concentrações detectadas nas amostras coletadas em abril e maio de 2017. A turbidez manteve-

se dentro dos limites da Resolução CONAMA 357 para classe 1 em todo o período, com exceção do mês de abril, no qual se enquadrou nas classes 2 e 3.

Em relação às concentrações de metais pesados, na Tabela 10 apresenta-se os valores de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada no Arroio João Correa, a montante da área estudada.

Tabela 10. Concentração de metais nas amostras de água do arroio a montante.

Metal	06/12/16	12/01/17	21/02/17	07/03/17	21/03/17	18/04/17	23/05/17	Conama 357 – Cl. 1 e 2	Conama 357 – Cl. 3
Fe($\mu\text{g/L}$)	9,410,48	2.031,40	1.520,53	1.866,93	428,33	4.889,45	971,88	300,00	5.000,00
Mn($\mu\text{g/L}$)	-	327,90	148,51	224,01	144,94	267,88	184,26	100,00	500,00
Cr($\mu\text{g/L}$)	-	5,86	1,28	2,25	0,20	N.D	N.D	50,00	50,00
Ni($\mu\text{g/L}$)	24,36	27,36	2,18	1,88	N.D	N.D	N.D	25,00	25,00

Fonte: Elaborado pela autora. ND – Não detectado.

A concentração de Ferro se enquadrou dentro dos limites da Resolução CONAMA 357 para a classe 3 de águas doces em todo o período de monitoramento, com exceção do mês de dezembro de 2016, mês em foi dado início ao monitoramento e cuja concentração foi a mais elevada, correspondendo a aproximadamente vinte e duas (22) vezes a menor concentração detectada, a qual foi verificada na amostra de 21 de março de 2017.

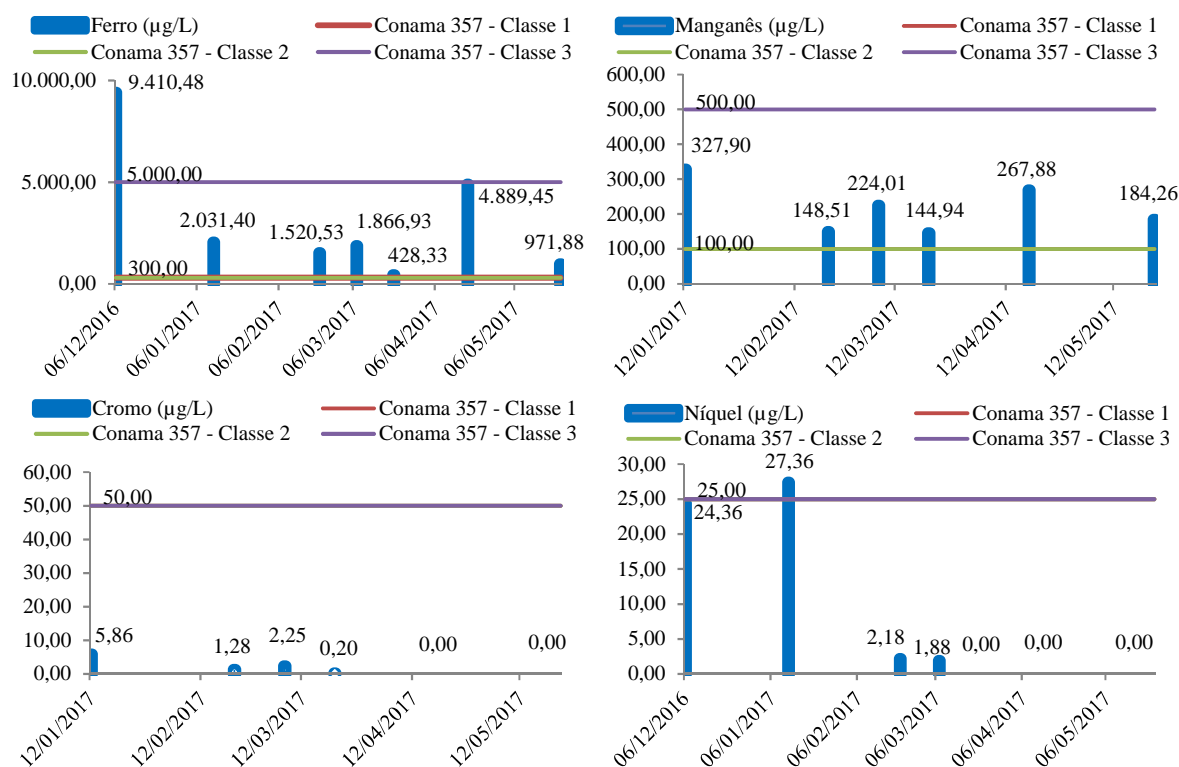
A concentração mais elevada para Manganês foi detectada em 12 de janeiro de 2016, no entanto permaneceu dentro dos limites da Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para a classe III das águas doces, assim como as detectadas nas demais datas do monitoramento.

Quanto ao Cromo, pode-se afirmar que as concentrações para este parâmetro mantiveram-se dentro dos limites para as classes I, II e III das águas doces da Resolução CONAMA 357, durante todo o período de monitoramento. Assim como para o Manganês, 12 de janeiro de 2017 foi a data em que a concentração de Cromo apresentou-se mais elevada, mesmo assim apresentou-se bem abaixo do limite máximo da Resolução CONAMA 357.

O Níquel não foi detectado nas amostras de água do arroio, a montante da área estudada, coletadas em 21 de março de 2017, 18 de abril de 2017 e 23 de maio de 2017. As amostras coletadas em dezembro de 2016, fevereiro e 07 de março de 2017 mantiveram-se dentro dos limites da Resolução CONAMA 357, para água doce. Embora no mês de dezembro de 2016, a concentração de Ni detectado chegou muito próximo do referido limite. A amostra coletada em janeiro de 2016 foi a única que não se enquadrou na Resolução CONAMA 357.

Na figura 21 estão apresentados os gráficos que demonstram as concentrações para Ferro, Manganês, Cromo e Níquel no arroio João Correa, a montante da área estudada, durante o período de estudo.

Figura 21. Concentração de metais a montante da área estudada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Durante o período de monitoramento, o ponto a montante da área estudada apresentou, no geral, uma tendência de atenuação das concentrações de Ferro, uma vez que a concentração detectada em dezembro de 2016 foi quase dez vezes maior que a constatada em maio de 2017. Embora a tendência seja de atenuação (queda nas concentrações), o gráfico evidencia um comportamento variável para o Ferro, uma vez que pode ser observado um pico bem acentuado no mês de abril.

Manganês, Cromo e Níquel também apresentaram comportamento de atenuação ao longo do período monitorado, obtendo considerável diferença entre os resultados obtidos em dezembro de 2016 e maio de 2017. Os gráficos destes três elementos evidenciam uma certa tendência de queda nas concentrações, cada um com sua particularidade de variação. O Manganês apresentou uma sequência de picos e declínios ao longo de todo o período. O Cromo apresentou apenas um pequeno pico ao longo de todo o período. Enquanto o Níquel apresentou

queda brusca de janeiro a fevereiro, mantendo uma certa constância na atenuação de fevereiro a maio.

A matriz de correlações de Pearson, representada na tabela 11, indica:

- a) correlação moderada, significativa no nível 0,05, entre a DQO máxima e a condutividade;
- b) correlação forte, significativa ao nível 0,05, entre DQO mínima e a cor aparente;
- c) correlação forte, significativa ao nível 0,01, entre DQO mínima e DQO máxima;
- d) correlação negativa moderada, significativa ao nível 0,05, entre precipitação e condutividade.
- e) As concentrações de Ferro detectadas na água do arroio, a montante da área estudada, não apresentaram correlações significativas com outros parâmetros.
- f) A única correlação significativa (neste caso, significativa no nível 0,01) foi observada para os metais Cr e Ni.

Tabela 11. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do arroio a montante da área estudada.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Precip.
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	-0,009	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutiv.	-0,480	0,422	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	-0,531	-0,160	0,741	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	-0,131	-0,572	0,155	0,623	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	-0,585	-0,145	0,788*	0,758	0,115	1	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	-0,620	0,106	0,750	0,898*	0,374	0,954**	1	-	-	-	-	-
Fe	-0,583	-0,080	0,352	0,510	-0,011	0,750	0,707	1	-	-	-	-
Mn	0,158	-0,094	-0,142	0,353	0,579	-0,100	0,165	0,588	1	-	-	-
Cr	0,181	-0,355	-0,800	-0,384	0,171	-0,674	-0,445	-0,033	0,699	1	-	-
Ni	0,003	-0,302	-0,516	-0,142	-0,125	-0,110	-0,070	0,530	0,746	0,948**	1	-
Precip.	0,472	-0,440	-0,778*	-0,485	-0,317	-0,316	-0,351	-0,001	-0,064	0,521	0,567	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Precip. – Precipitação; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.4.2 Arroio João Correa a jusante da área estudada

Estão apresentados na tabela 12 os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água do Arroio João Correa a jusante da área estudada.

Tabela 12. Análises físico-químicas das amostras de água do arroio a jusante.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade (μ S/cm a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	0,10	6,81	396,00	323,94	33,69	201,40	232,89
12/01/17	F.L.	6,72	244,70	244,26	42,22	118,05	121,76
21/02/17	F.L.	6,86	419,90	314,12	48,34	138,43	142,13
07/03/17	F.L.	7,04	526,20	520,81	44,98	169,92	179,18
21/03/17	-	6,81	401,20	226,56	27,49	127,32	129,17
18/04/17	F.L.	6,98	593,20	620,44	54,00	218,07	219,93
23/05/17	F.L.	7,34	509,00	292,04	29,22	164,36	171,77
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00- 9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00- 9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00- 9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora. FL - Fora do limite de detecção.

As amostras de água coletadas no arroio, em ponto a jusante da área estudada, apresentaram concentrações de oxigênio dissolvido muito baixas nas datas monitoradas, estando estas fora do limite de detecção ou muito próximos disso. Portanto, em nenhuma das datas, a água do arroio neste ponto enquadrou-se dentro dos limites da Resolução CONAMA 357 para águas doces.

Quanto ao pH, a água do arroio neste ponto, atendeu ao limite prescrito pela Resolução CONAMA 357 durante todo o monitoramento. Já para a turbidez, se enquadrou na classe I da Resolução CONAMA 357 para as amostras de dezembro de 2016, 21 de março e maio de 2017, enquanto as demais amostras atenderam ao limite das classes II e III da referida Resolução.

Já na tabela 13 seguem as concentrações de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada no Arroio João Correa, a jusante da área estudada, em diferentes datas.

Tabela 13. Concentração de metais nas amostras de água do arroio a jusante.

Metal	06/12/16	12/01/17	21/02/17	07/03/17	21/03/17	18/04/17	23/05/17	Conama 357 – Cl. 1 e 2	Conama 357 – Cl. 3
Fe($\mu\text{g/L}$)	17.979,16	22.857,76	4.893,74	1.676,55	2.928,17	16.453,08	2.462,53	300,0	5.000,0
Mn($\mu\text{g/L}$)	1.634,72	1.983,82	475,16	269,05	254,58	479,60	297,69	100,0	500,00
Cr($\mu\text{g/L}$)	28,83	36,96	7,08	1,42	2,73	15,88	N.D	50,0	50,00
Ni($\mu\text{g/L}$)	13,33	28,30	3,18	1,83	1,78	N.D	N.D	25,0	25,00

Fonte: Elaborado pela autora. ND – Não detectado.

A concentração de Fe nas amostras de água do Arroio João Correa, coletadas a jusante da área estudada, em dezembro de 2016, janeiro e abril de 2017, ficaram acima dos limites da Resolução CONAMA 357 para águas doces. Nas demais datas, os resultados atenderam à classe 3 de águas doces da Resolução.

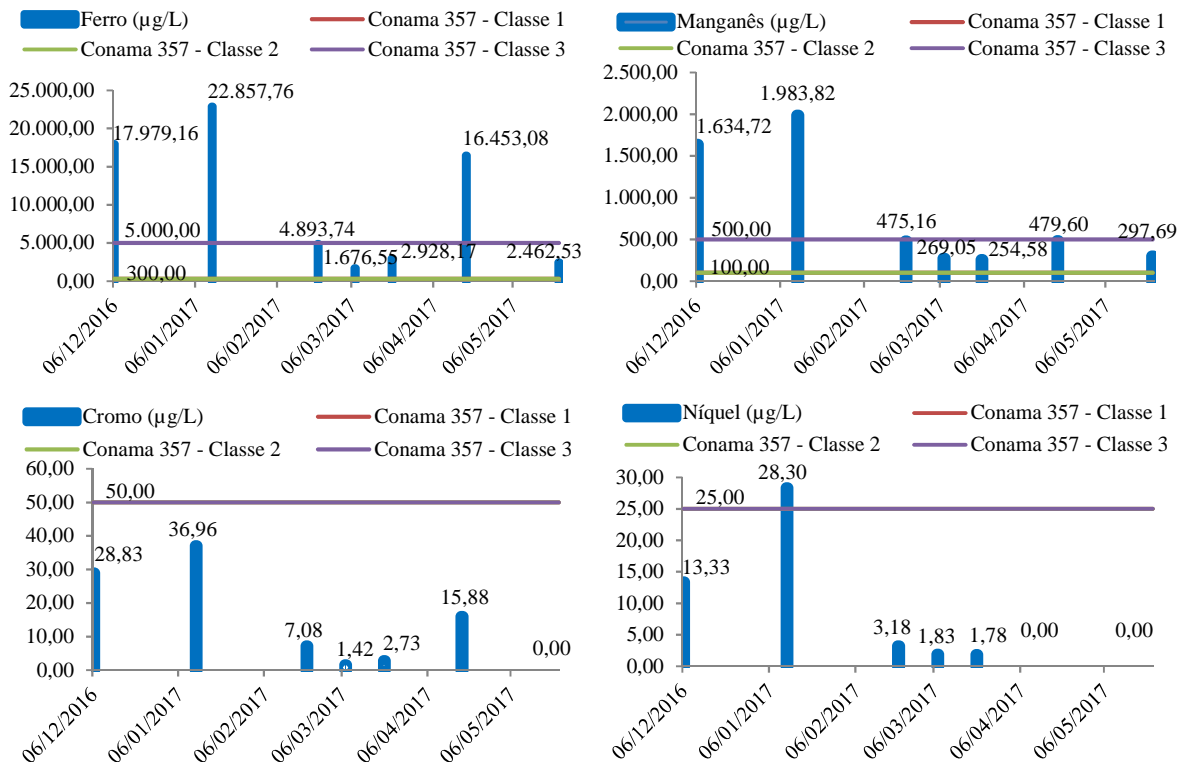
A concentração de Manganês nas amostras de água, coletadas no arroio, a jusante da área estudada, em fevereiro, março, abril e maio de 2017, se manteve dentro do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357 para águas doces classe III, enquanto as amostras, coletadas em dezembro de 2016 e janeiro de 2017, superaram os limites máximos para águas doces.

O Cromo ficou abaixo do limite de detecção em maio e sua mais alta concentração ocorreu em janeiro, quando foram registrados 36,96 ppb ($\mu\text{g/L}$) deste elemento. As concentrações de Cromo mantiveram-se dentro dos limites da Resolução CONAMA 357, para águas doces, nas amostras de todas as datas monitoradas.

Em todas as datas monitoradas, a água do arroio, a jusante da área estudada, manteve sua concentração de Níquel enquadrada nos limites para água doce classes I e II da Resolução Resolução CONAMA 357, com excessão da concentração obtida para a amostra de janeiro, que superou os limites para água doce.

Os gráficos da figura 22 apresentam as concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni, ao longo do período de monitoramento, no ponto do arroio João Correa, a jusante da área estudada.

Figura 22. Concentração de metais a jusante da área estudada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os quatro elementos demonstraram comportamento semelhante nas águas do arroio, a jusante da área estudada, dado que, todos eles apresentaram um pico de dezembro de 2016 a janeiro de 2017, queda brusca de janeiro a fevereiro e um decréscimo menos acentuado até março. A partir de março Fe, Mn e Cr apresentam um novo pico no mês de abril, menos acentuado que o de janeiro, e voltaram em maio a valores próximos ao detectados em março. Já, o Níquel apresentou decréscimo a partir de março, de forma que em abril e maio não foi detectado este metal nas amostras neste ponto.

A partir desta análise pode-se afirmar que durante o período de monitoramento, houve atenuação das concentrações dos elementos estudados, visto que, embora variações bem acentuadas tenham sido observadas, os quatro elementos apresentaram tendência de decréscimo de dezembro de 2016 a maio de 2017.

Foram observadas correlações de Pearson (Tabela 14) significantes entre os quatro metais, todas as correções entre eles foram fortes e significativas no nível 0,01, com exceção das correlações entre Ni x Fe e Cr x Fe, que foram significativas no nível 0,05. Estas correlações podem ser uma evidência de que estes metais estão atingindo as águas do arroio a partir de uma mesma fonte de contaminação.

Foi observada ainda uma correlação negativa forte com significância no nível 0,05 entre a concentração de Níquel e a condutividade. Se observados os valores obtidos para estes dois parâmetros, pode ser verificado um comportamento inverso entre os dois, visto que, quanto o Ni atinge sua concentração mais elevada, a condutividade atinge o seu valor mais baixo e vice-versa. Namaghi, Karami e Saadat (2011, p. 580, tradução nossa), sugeriram que os elementos mais abundantes, na água subterrânea de ambiente ofiolítico que estudaram, não influenciaram no aumento da condutividade, para explicar a correlação inversa, com 0,05 de significância, observada entre Ni e condutividade.

Além dessa análise, a matriz de correlação de Pearson (Tabela 14), ainda apresenta:

- a) correlação forte (significativa no nível 0,05) entre pH e OD;
- b) correlação moderada (significativa no nível 0,05) entre cor aparente e condutividade;
- c) correlação forte (significativa no nível 0,01) entre DQO mínima e DQO máxima;
- d) correlação negativa forte (significativa no nível 0,05) entre Ni e condutividade;
- e) correlação negativa forte (significativa no nível 0,05) entre precipitação e condutividade;
- f) correlação forte (significativa no nível 0,05) entre Mn e Fe;
- g) correlação forte (significativa no nível 0,01) entre Cr e Fe, Cr e Mn, Ni e Mn e Ni e Cr;
- h) correlação moderada (significativa no nível 0,05) entre Ni e Fe.

Tabela 14. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do arroio a jusante da área estudada.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Precip.
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	0,851*	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutiv.	0,242	0,688	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	-0,309	0,272	0,781*	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	-0,683	-0,156	0,290	0,716	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	-0,052	0,318	0,707	0,748	0,304	1	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	-0,070	0,251	0,586	0,629	0,191	0,977**	1	-	-	-	-	-
Fe	-0,461	-0,553	-0,451	0,033	0,288	0,197	0,236	1	-	-	-	-
Mn	-0,365	-0,598	-0,749	-0,331	-0,006	-0,097	0,027	0,871*	1	-	-	-
Cr	-0,486	-0,645	-0,634	-0,149	0,176	0,032	0,115	0,966**	0,964**	1	-	-
Ni	-0,339	-0,620	-0,860*	-0,427	-0,012	-0,366	-0,263	0,772*	0,947**	0,891**	1	-
Precipit.	-0,275	-0,659	-0,858*	-0,744	-0,124	-0,629	-0,517	0,300	0,571	0,475	0,622	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Precip. – Precipitação; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.4.3 Vala de drenagem a jusante da área estudada

Na tabela 15 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água da vala de drenagem, em ponto a jusante da área estudada.

Tabela 15. Análises físico-químicas das amostras de água da vala a jusante.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	0,44	6,79	189,30	640,52	73,00	125,46	138,43
12/01/17	0,78	6,61	188,70	485,17	76,00	119,91	123,61
21/02/17	0,34	6,71	250,60	337,11	52,00	182,88	203,26
07/03/17	F.L.	7,05	658,50	-	87,00	351,43	362,54
21/03/17	1,47	6,82	362,20	241,12	29,43	118,05	118,05
18/04/17	F.L.	7,14	623,90	686,52	46,96	199,55	219,93
23/05/17	1,67	7,18	343,00	245,20	24,73	149,54	156,95
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00-9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora. FL - Fora do limite de detecção.

Neste ponto de estudo da vala de drenagem, sob influência da área estudada, a concentração de oxigênio dissolvido detectada ficou abaixo dos critérios mínimos para enquadramento na Resolução CONAMA 357, quanto às águas doces, em todas as datas do monitoramento. Diferente do pH que, manteve-se dentro dos limites da referida Resolução, durante todo o período de monitoramento.

A turbidez, apresentando notável variação ao longo das datas de monitoramento, atendeu aos limites da Resolução CONAMA 357 para a classe 1 de águas doces em 21 de março e maio de 2017. Nas demais datas, exibindo valores mais acentuados, a turbidez se enquadrou nas classes 2 e 3.

Na tabela 16 seguem as concentrações de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada na vala de drenagem, a jusante da área estudada, em diferentes datas.

Tabela 16. Concentração de metais nas amostras de água da vala de drenagem.

Metal	06/12/16	12/01/17	21/02/17	07/03/17	21/03/17	18/04/17	23/05/17	Conama 357 – Cl. 1 e 2	Conama 357 – Cl. 3
Fe($\mu\text{g/L}$)	-	9.465,57	7.555,67	2.972,20	2.508,43	2.976,91	3.404,32	300,0	5.000,0
Mn($\mu\text{g/L}$)	1.921,93	1.071,54	925,44	355,58	266,45	516,14	374,18	100,00	500,00
Cr($\mu\text{g/L}$)	-	19,99	20,48	6,46	1,08	0,00	0,00	50,00	50,00
Ni($\mu\text{g/L}$)	68,60	30,65	10,84	5,68	0,00	0,00	0,00	25,00	25,00

Fonte: Elabora pela autora.

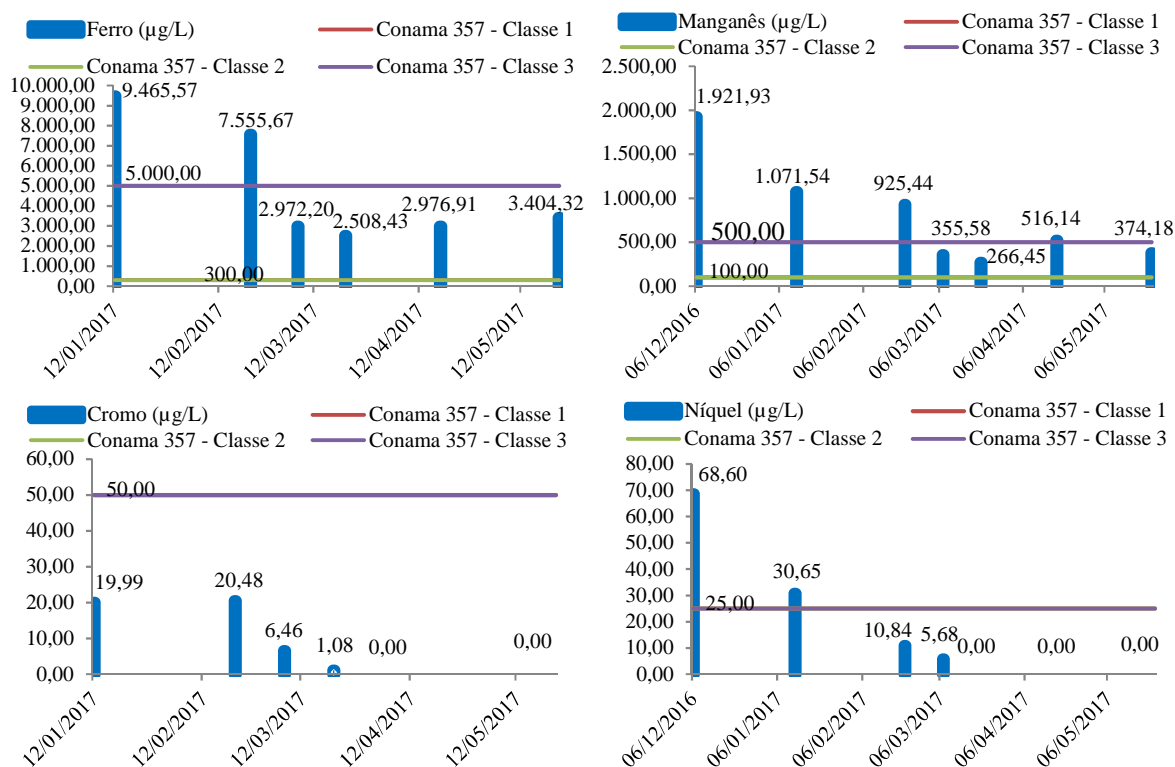
Neste ponto, a concentração de Ferro ultrapassou os limites da Resolução CONAMA 357, para água doce, em janeiro e fevereiro de 2017. Enquanto em março, abril e maio do mesmo ano, as amostras apontam que as concentrações deste metal atendem ao limite da classe 3. A concentração de Manganês, se enquadrou na classe 3 de águas doces, de acordo com Resolução CONAMA 357, em março e maio de 2017. Nas demais datas monitoradas as concentrações deste elemento ficaram acima dos limites da referida Resolução.

É importante observar que no diagnóstico ambiental realizado por Gomes et al. (2016) a concentração de Fe em amostra coletada nas proximidades deste mesmo ponto foi de 959,0 $\mu\text{g/L}$, um valor bem inferior aos verificados no decorrer deste trabalho.

A presença de Cromo nas águas da vala de drenagem, no ponto estudado, atendeu aos critérios da Resolução CONAMA 357 para as classes 1, 2 e 3 de águas doces, sendo que este metal não foi detectado em abril e maio de 2017. Já o Níquel, embora, os resultados tenham apontado sua ausência nas águas em 21 de março, abril e maio de 2017, superou os limites da Resolução CONAMA 357 em dezembro de 2016 e janeiro de 2017.

As concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni, verificadas ao longo do período de estudo, nas águas da Vala de Drenagem, em ponto a jusante da área estudada, estão apresentadas nos gráficos da figura 23.

Figura 23. Concentração de metais a jusante da área estudada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na figura 23 pode ser observado que, os quatro metais estudados, apresentaram comportamento de atenuação das concentrações, ao longo do período de monitoramento. Dado que, há relevante diferença das concentrações constatadas em dezembro de 2016 para as de maio de 2017, tanto para Fe, quanto para Mn, Cr, Ni. Níquel foi o único elemento que, no decorrer do período, apresentou declínio constante, sem picos que evidenciassem um comportamento variável. Diferente dos outros três elementos que, em alguma data intermediária, apresentam acréscimo na concentração, em relação à anterior.

Na matriz de correlações Pearson apresentada na tabela 17, pode ser observado:

- correlação moderada, significativa no nível 0,05, entre DQO's mínima e máxima com a condutividade;
- correlação forte, significativa no nível 0,01, entre DQO mínima e DQO máxima;
- correlação negativa forte, significativa no nível 0,05, entre Cr e pH;
- correlação negativa forte, significativa no nível 0,01, entre precipitação e pH, e entre precipitação e condutividade;
- correlação forte, significativa no nível 0,05, entre precipitação e Ferro, e entre precipitação e Cromo.

- f) correlação forte, com significância nível 0,01, entre Mn e Fe, Cr e Fe, Ni e Fe, e Ni e Mn e;
- g) correlação forte, com significância nível 0,05, entre Cr e Mn e Ni e Cr.

Tabela 17. Correlações de Pearson entre parâmetros da água da vala de drenagem a jusante da área estudada.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Precip.
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	0,058	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cond.	-0,377	0,739	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	-0,803	0,021	0,232	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	-0,712	-0,346	0,053	0,663	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	-0,577	0,450	0,787*	0,264	0,471	1	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	-0,624	0,454	0,783*	0,320	0,468	0,996**	1	-	-	-	-	-
Fe	-0,153	-0,800	-0,740	0,120	0,403	-0,342	-0,324	1	-	-	-	-
Mn	-0,310	-0,555	-0,653	0,573	0,475	-0,386	-0,353	0,975**	1	-	-	-
Cr	-0,323	-0,833*	-0,619	0,034	0,535	-0,102	-0,84	0,938**	0,913*	1	-	-
Ni	-0,232	-0,519	-0,606	0,527	0,537	-0,345	-0,331	0,918**	0,966**	0,843*	1	-
Precip.	0,097	-0,932**	-0,882**	-0,200	0,137	-0,565	-0,557	0,841*	0,566	0,844*	0,479	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Precip. – Precipitação; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.4.4 Variâncias entre os pontos de monitoramento

Foi realizada uma comparação entre as concentrações de metais e os parâmetros físico-químicos, detectados nos pontos de água superficial, através do teste ANOVA e análise de Tukey. Na tabela 18 estão apresentados os índices de significância para cada comparação realizada no teste ANOVA, os quais indicam se há ou não diferença significativa entre os pontos.

Tabela 18. Diferença significativa entre os pontos de monitoramento de água superficial para cada parâmetro através do teste ANOVA.

Parâmetro	Unidade	Ponto	Sign.
Oxigênio dissolvido	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,000*
pH	pH	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,276
Condutividade	μS/cm a 25°C	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,157
Cor aparente	mg/L Pt/Co	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,095
Turbidez	UNT	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,035*
DQO mín.	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,184
DQO máx.	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,159
Ferro	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,103
Manganês	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,152
Cromo	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,171
Níquel	mg/L	Arroio montante Arroio Jusante Vala Drenagem	0,537

Fonte: Elaborado pela autora. *Significância < 0,05 indica diferença significativa entre os pontos, com 95% de intervalo de confiança.

De acordo com o teste ANOVA há diferenças significativas para os resultados de oxigênio dissolvido e turbidez, obtidos entre as águas do arroio a montante da área estudada. A

análise de Tukey foi realizada para verificar quais pontos são diferentes entre si significativamente, para cada parâmetro analisado. Na tabela 19 estão informadas as significâncias para cada comparação realizada.

Tabela 19. Diferença significativa entre os pontos de água superficial para cada parâmetro através de análise de Tukey.

Parâmetro	Unidade	Pontos comparados		Significância
Oxigênio dissolvido	mg/L	Arroio montante	Arroio jusante	0,000*
		Arroio montante	Vala de drenagem	0,000*
		Arroio jusante	Vala de drenagem	0,553
Turbidez	UNT	Arroio montante	Arroio jusante	0,558
		Arroio montante	Vala de drenagem	0,031*
		Arroio jusante	Vala de drenagem	0,189

Fonte: Elaborado pela autora. Significância < 0,05 indica diferença significativa entre os pontos, com 95% de intervalo de confiança.

Conforme a análise de Tukey, há diferença significativa, para o parâmetro oxigênio dissolvido, entre o ponto no arroio a montante e os outros dois pontos (arroio a jusante e vala de drenagem). Para turbidez, a diferença significativa foi verificada entre o ponto no arroio a montante e a vala de drenagem.

Com exceção das diferenças nos parâmetros turbidez e oxigênio dissolvido, as águas superficiais, tanto a montante quanto a jusante da área impactada, apresentaram semelhanças na qualidade. Isto significa que contribuições de Fe, Mn, Cr e Ni, entre o ponto a montante e os pontos a jusante, como as oriundas da área impactada, por exemplo, não estão influenciando na qualidade das águas.

Esta constatação corrobora de certa forma com uma das hipóteses deste trabalho, que é a preferência dos metais, dissolvidos e/ou mobilizados em águas subterrâneas, pelo sedimento do arroio e da vala de drenagem, quando migram para estes corpos de água superficial.

5.5 Análise dos parâmetros físico-químicos nas águas subterrâneas

A análise dos parâmetros físico-químicos nas águas subterrâneas, considera as análises executadas para os pontos SPT 02, SPT 04, SPT 07 e SPT 08.

5.5.1 Piezômetro SPT 02

Na tabela 20 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas, realizadas nas amostras de água do piezômetro SPT 02.

Tabela 20. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 02.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade (μ S/cm a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	-	7,01	3,30	1.296,44	108,00	319,94	395,88
12/01/17	0,19	7,07	4,42	1.526,66	142,00	442,19	449,60
21/02/17	F.L.	6,97	5,55	1.481,84	157,00	492,20	505,16
07/03/17	F.L.	6,79	5,37	1.557,54	196,00	503,31	505,16
21/03/17	F.L.	7,27	7,77	1.373,90	102,00	629,26	671,86
18/04/17	F.L.	7,13	7,77	1.886,48	140,00	664,45	671,86
23/05/17	F.L.	7,36	6,49	1.473,88	101,00	581,10	592,22
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00- 9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00- 9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00- 9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora. FL - Fora do limite de detecção

A concentração de oxigênio dissolvido nas amostras coletadas no piezômetro SPT 02, manteve-se bem abaixo dos limites da Resolução CONAMA 357, sendo que, em fevereiro, março e maio de 2017, ficou fora do limite de detecção. O pH atendeu aos limites da Resolução CONAMA 357 para as classes 1, 2 e 3 de águas doces em todas as datas. A turbidez ficou acima dos limites da Resolução CONAMA 357, embora em dezembro de 2016, 21 de março e maio de 2017, a turbidez neste ponto atingiu, praticamente, o limite máximo da classe 3 de águas doces da Resolução CONAMA 357.

Na tabela 21 seguem as concentrações de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada no piezômetro SPT 02, em diferentes datas.

Tabela 21. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 02.

Data	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)
06/12/16	52.299,61	3.768,28	606,12	112,14
12/01/17	50.506,95	3.934,03	755,60	164,31
21/02/17	16.730,67	791,24	368,52	76,59
07/03/17	9.920,62	440,66	190,18	38,75
21/03/17	9.335,88	368,24	272,35	57,21
18/04/17	12.010,48	508,95	374,91	68,74
23/05/17	11.969,35	476,33	304,41	52,57
Conama 420	2.450,00	400,00	50,00	20,00
Conama 396 Consumo hum. / Recreação	300,00	100,00	50,00	20,0/100,0
Conama 396 Dess. animais	-	50,00	1.000,00	1.000,00
Conama 396 Irrigação	5.000,00	200,00	100,00	200,00

Fonte: Elabora pela autora.

Neste ponto a concentração de Ferro detectado ficou bem acima do limite da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Também pode ser observado que a concentração de Fe no decorrer do monitoramento permaneceu em valores muito superiores ao observado na amostra analisada para o diagnóstico ambiental realizado por Gomes et al. (2016), o qual foi de 2.050,0 µg/L.

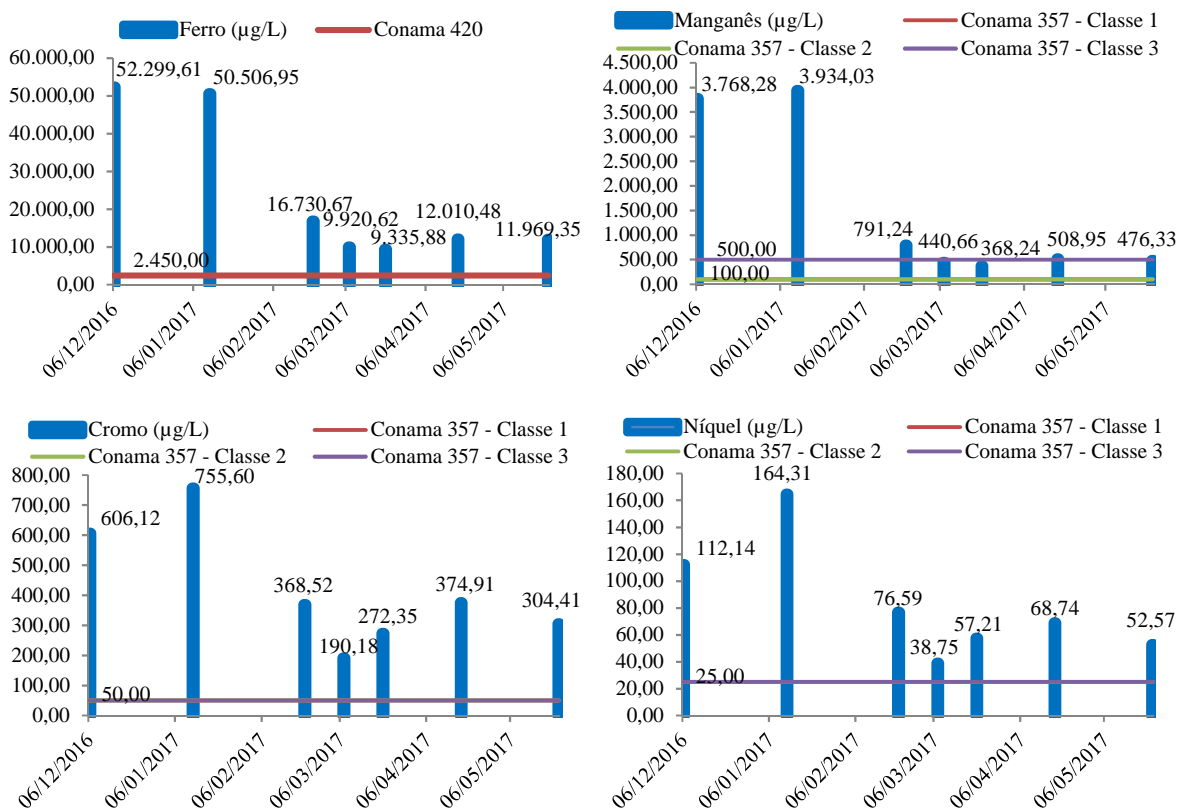
O Manganês se enquadrrou na Resolução CONAMA 420 apenas em 21 de março de 2017. Em 07 de março, abril e maio, as concentrações de Mn ficaram um pouco acima do referido limite, se comparadas aos verificados em dezembro de 2016 e janeiro de 2017, que atingiram valores quase dez vezes maiores que o máximo indicado pela Resolução CONAMA 420.

A concentração de Cromo, neste ponto, superou em todas as datas o limite da Resolução CONAMA 420, com valores de até quinze vezes maiores ao indicado pela referida Resolução. As concentrações de Níquel também ultrapassaram o limite da Resolução CONAMA 420, em todas as datas monitoradas.

Em nenhuma das datas Fe, Mn, Cr e Ni se enquadraram em qualquer dos usos previstos pela Resolução nº 396, de 07 de abril de 2008 (CONAMA).

Na figura 24 estão apresentados os gráficos que representam as concentrações dos quatro metais estudados na água coletada no piezômetro SPT 02 ao longo do período estudado.

Figura 24. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 02.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ferro e Manganês apresentaram comportamento semelhante, se comparados os gráficos. Ambos os elementos exibiram, no geral, tendência de atenuação durante o período em que as águas subterrâneas foram monitoradas. Embora entre os meses de dezembro de 2016 e janeiro de 2017, o Fe tenha decaído a concentração e o Mn tenha aumentado, os dois elementos, neste período, mantiveram a concentração num mesmo patamar. De janeiro a fevereiro de 2017 apresentaram declínio acentuado, mantendo o declínio a partir desta data, porém em forma de uma curva mais suave, as concentrações decaíram até 21 de março de 2017, tornando a aumentar desta última data até abril, a partir de quando, as concentrações mantiveram uma tendência constante até maio.

Assim como Ferro e Manganês, Cromo e Níquel também apresentaram entre si comportamento similar. Ainda que, os gráficos destes dois elementos apontem para uma tendência de atenuação, no geral, durante o período de monitoramento, ambos apresentaram aumento nas concentrações de dezembro de 2016 a janeiro de 2017, em forma de um pico acentuado. A partir de janeiro, decaíram de forma acentuada até 07 de março, elevando novamente as concentrações a partir desta data, atingindo um novo pico, em abril, desta vez,

menos acentuado e com valor próximo a metade do anterior. Exibindo de abril a maio uma queda mais suave.

Na matriz de correlações de Pearson, representada na tabela 22, podem ser observadas as seguintes correlações:

- a) correlação negativa forte, significativa no nível 0,05, entre turbidez e pH, entre Fe e condutividade, entre Fe e DQO máxima, entre Mn e condutividade, entre Mn e DQO máxima;
- b) correlação forte, significativa no nível 0,05, entre nível da água subterrânea e precipitação;
- c) correlação forte, significativa no nível 0,01 entre DQO's máxima e mínima e condutividade, entre DQO mínima e DQO máxima, entre OD e Fe, entre OD e Mn, entre OD e Cr e entre OD e Ni;
- d) correlação negativa moderada, significante no nível 0,05, entre Fe e DQO mínima e entre Mn e DQO mínima.
- e) correlação forte, significativa no nível 0,01, entre os quatro metais monitorados.

Tabela 22. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 02.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Prec.	Nível
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	-0,068	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutiv.	-0,650	0,529	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	-0,065	-0,062	0,506	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	0,032	-0,851*	-0,151	0,403	1	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	-0,622	0,502	0,986**	0,594	-0,070	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	-0,607	0,581	0,994**	0,485	-0,228	0,976**	1	-	-	-	-	-	-
Fe	0,987**	-0,184	-0,827*	-0,373	-0,189	-0,827*	-0,792*	1	-	-	-	-	-
Mn	0,995**	-0,186	-0,814*	-0,357	-0,168	-0,809*	-0,780*	0,997**	1	-	-	-	-
Cr	0,939**	-0,028	-0,639	-0,161	-0,222	-0,621	-0,613	0,939**	0,944**	1	-	-	-
Ni	0,957**	-0,068	-0,611	-0,154	-0,138	-0,587	-0,598	0,905**	0,919**	0,985**	1	-	-
Prec.	0,530	-0,079	-0,516	-0,559	-0,148	-0,564	-0,548	0,588	0,579	0,617	0,670	1	-
Nível	0,393	-0,587	-0,535	-0,335	0,323	-0,584	-0,586	0,488	0,484	0,450	0,523	0,802*	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Prec. – Precipitação; Nível – Nível água subterrânea *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.5.2 Piezômetro SPT 04

Na tabela 23 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água do piezômetro SPT 04.

Tabela 23. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 04.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	2,91	7,06	3,20	264,19	23,46	129,17	168,06
12/01/17	2,28	6,95	78,91	288,55	41,85	121,76	134,72
21/02/17	1,30	6,47	133,50	464,00	87,00	188,44	199,55
07/03/17	0,25	7,15	3,49	8.405,30	500,00	640,37	677,42
21/03/17	2,09	6,72	629,10	1.175,70	104,00	231,04	232,89
18/04/17	FL	6,75	4,41	8.005,40	352,00	964,51	981,18
23/05/17	1,82	6,86	539,00	833,05	117,00	164,36	186,59
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00-9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora. FL - Fora do limite de detecção.

A concentração de oxigênio dissolvido, neste ponto, em nenhuma data atingiu o mínimo estabelecido da Resolução CONAMA 357 para águas doces, posto que, em abril ficou abaixo do limite de detecção. Durante todo o período de monitoramento, o pH manteve-se dentro do limite da faixa indicada pela Resolução CONAMA 357.

Quanto à turbidez, a água subterrânea amostrada no piezômetro SPT 04, se enquadrou na classe 1 da Resolução CONAMA 357 apenas em dezembro de 2016, e nas classes 2 e 3, em janeiro e fevereiro de 2017. De março a maio, a turbidez extrapolou os limites da referida Resolução, de forma que os valores constatados em 21 de março e maio ultrapassam por muito pouco o limite máximo para as classes 2 e 3.

Na tabela 24 seguem as concentrações de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada no piezômetro SPT 04 em diferentes datas.

Tabela 24. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 04.

Data	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)
06/12/16	4.356,77	234,53	156,42	16,01
12/01/17	3.941,71	118,54	185,05	31,51
21/02/17	3.604,97	117,77	256,39	12,73
07/03/17	46.377,93	2.602,28	3.486,05	54,21
21/03/17	2.619,30	65,08	145,69	-
18/04/17	28.189,91	1.693,28	3.228,11	39,53
23/05/17	40.340,00	2.373,12	1.509,07	21,05
Conama 420	2.450,00	400,00	50,00	20,00
Conama 396 Consumo hum. / Recreação	300,00	100,00	50,00	20,0/100,0
Conama 396 Dess. animais	-	50,00	1.000,00	1.000,00
Conama 396 Irrigação	5.000,00	200,00	100,00	200,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Em todas as datas monitoradas, as concentrações de Fe ultrapassaram o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 420, visto que em 07 de março, abril e maio de 2017, as concentrações detectadas foram de onze a dezenove vezes maiores que o referido limite. O limite de Fe, para uso na irrigação, conforme estabelecido pela Resolução CONAMA 396 foi atendido em dezembro de 2016, janeiro, fevereiro e 21 de março de 2017.

Também pode ser observado que a concentração de Fe no decorrer do monitoramento permaneceu em valores muito superiores ao observado na amostra analisada para o diagnóstico ambiental realizado por Gomes et al. (2016), o qual foi de 190,0 µg/L.

As concentrações de Manganês permaneceram dentro do limite da Resolução CONAMA 420 em dezembro de 2016, janeiro, fevereiro e 21 de março de 2017, contudo, ficaram muito acima deste limite nas demais datas. Para os usos estabelecidos pela Resolução CONAMA 396, o limite para consumo humano e recreação foi atendido apenas 21 de março de 2017, enquanto o limite para irrigação foi atendido em janeiro, fevereiro e 21 de março de 2017.

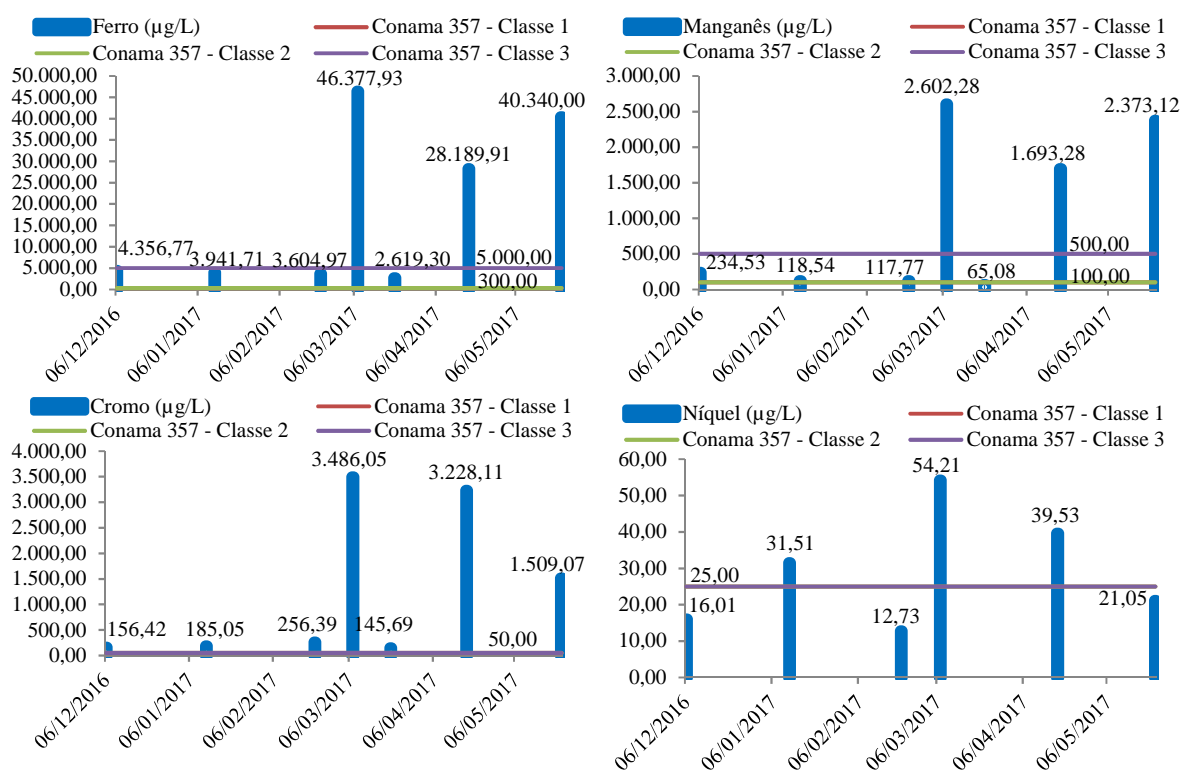
A concentração de Cromo ficou muito acima do estabelecido pela CONAMA 420 e pela Resolução CONAMA 396, para consumo humano, recreação e irrigação, em todo o período monitorado. O limite de Cr para dessedentação de animais foi atendido em dezembro de 2016, janeiro, fevereiro e 21 de março de 2017.

Em comparação à concentração de Cr obtida no diagnóstico ambiental realizado por Gomes et al. (2016), de <1,0 µg/L, os valores detectados neste estudo são evidentemente superiores.

As concentrações de Ni atenderam aos critérios da Resolução CONAMA 420 e da Resolução CONAMA 396 para consumo humano em dezembro de 2016 e em fevereiro de 2017. Para os usos de recreação, dessedentação animal e irrigação, os limites da Resolução CONAMA 396 para Ni foram atendidos em todo o período de monitoramento.

Os gráficos da figura 25 representam o comportamento da presença de Fe, Mn, Cr e Ni na água do piezômetro SPT 04 ao longo do período estudado.

Figura 25. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 04.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os gráficos da figura 25 mostram que não houve tendência de atenuação das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni, nas águas amostradas no piezômetro SPT 04. Pelo contrário, as concentrações dos quatro metais subiram de dezembro de 2016 a maio de 2017.

Além da tendência de aumento das concentrações ao longo do período estudado, os gráficos evidenciam variação bem acentuada para os quatro metais, em especial para Fe, Mn e Cr. Observando os gráficos, já é possível notar provável comportamento diverso, com relação à presença de metais, entre as águas representadas pelos piezômetros SPT 02 e SPT 04.

A partir da matriz de correlações de Pearson, representada na tabela 25, podem ser verificadas as seguintes correlações:

- a) correlação negativa forte, significativa no nível 0,01, entre cor aparente e OD, turbidez e OD, DQO's e OD, Cr e OD, e entre precipitação e Cr;
- b) correlação forte, significativa no nível 0,01, entre turbidez e cor aparente, DQO's e cor aparente, DQO mínima e DQO máxima, Cromo e cor aparente, Cromo e turbidez, Cromo e DQO's;
- c) correlação forte, significativa no nível 0,05, entre DQO's e turbidez, Ni e cor aparente, Ni e turbidez, e entre nível da água subterrânea e OD;
- d) correlação moderada, significativa no nível 0,05, entre Fe e turbidez, e Mn e turbidez;
- e) correlação negativa forte, significativa no nível 0,05, entre precipitação e cor aparente, precipitação e Fe, e entre precipitação e Mn;
- f) correlação negativa moderada, nível 0,05 de significância, entre precipitação e turbidez, precipitação e DQO, e entre nível da água subterrânea e Cromo;
- g) correlação forte, significativa no nível 0,01, entre Mn e Fe;
- h) correlação forte, significativa no nível 0,05, entre Cr e Fe, Cr e Mn, e entre Ni e Cr.

Tabela 25. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 04.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Prec.	Nível
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	0,098	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutiv.	0,309	-0,324	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	-0,894**	0,284	-0,420	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	-0,897**	0,310	-0,334	0,970**	1	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	-0,882**	0,070	-0,398	0,947**	0,855*	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	-0,878**	0,102	-0,418	0,953**	0,863*	0,999**	1	-	-	-	-	-	-
Fe	-0,651	0,411	-0,040	0,688	0,770*	0,549	0,566	1	-	-	-	-	-
Mn	-0,647	0,400	-0,038	0,686	0,759*	0,560	0,576	0,999**	1	-	-	-	-
Cr	-0,880**	0,320	-0,331	0,951**	0,949**	0,884**	0,894**	0,866*	0,868*	1	-	-	-
Ni	-0,700	0,526	-0,382	0,872*	0,886*	0,724	0,732	0,654	0,634	0,838*	1	-	-
Prec.	0,665	-0,350	-0,012	-0,811*	-0,797*	-0,775*	-0,784*	-0,848*	-0,862*	-0,890**	-0,674	1	-
Nível	0,813*	0,284	-0,027	-0,629	-0,628	-0,700	-0,695	-0,714	-0,732	-0,755*	-0,307	0,715	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Prec. – Precipitação; Nível – Nível da água subterrânea; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.5.3 Piezômetro SPT 07

Na tabela 26 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água do piezômetro SPT 07.

Tabela 26. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 07.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	2,23	5,69	1.423,00	418,18	61,00	184,73	201,40
12/01/17	0,34	5,99	1.715,00	933,16	405,00	153,25	169,92
21/02/17	0,25	5,78	1.641,00	230,28	61,00	171,77	173,62
07/03/17	0,34	5,98	1.614,00	133,73	39,31	143,99	145,84
21/03/17	0,20	5,92	1.989,00	648,86	240,00	156,95	164,36
18/04/17	0,12	5,70	1.885,00	680,91	93,00	155,10	193,99
23/05/17	1,72	6,07	1.633,00	756,75	299,00	151,39	168,06
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00-9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora. FL - Fora do limite de detecção.

As concentrações de oxigênio dissolvido, nas águas amostradas a partir do piezômetro SPT 07, não atenderam aos limites indicados pela Resolução CONAMA 357 durante todo o período de estudo. Quanto ao pH, somente em maio de 2017 este foi atendido, enquanto que, nas demais datas as águas se apresentaram mais ácidas do que a referida Resolução estabelece.

A turbidez se enquadrou na classe 1 da Resolução CONAMA 357 em 07 de março de 2017, e nas classes 2 e 3 em dezembro de 2016, fevereiro e abril de 2017. Em janeiro, 21 de março e maio, a água neste ponto apresentou turbidez bem acima dos limites indicados pela Resolução CONAMA 357.

Na tabela 27 seguem as concentrações de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada no piezômetro SPT 07 em diferentes datas.

Tabela 27. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 07.

Data	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)
06/12/16	46.346,83	-	27,37	106,64
12/01/17	49.739,43	29.157,68	15,49	40,20
21/02/17	51.441,80	34.348,95	16,18	67,11
07/03/17	21.372,71	13.152,35	10,72	17,27
21/03/17	31.450,03	17.530,09	25,77	25,03
18/04/17	25.794,73	19.420,39	0,00	14,05
23/05/17	34.047,94	24.197,34	0,00	12,58
Conama 420	2.450,00	400,00	50,00	20,00
Conama 396 Consumo hum. / Recreação	300,00	100,00	50,00	20,0/100,0
Conama 396 Dess. animais	-	50,00	1.000,00	1.000,00
Conama 396 Irrigação	5.000,00	200,00	100,00	200,00

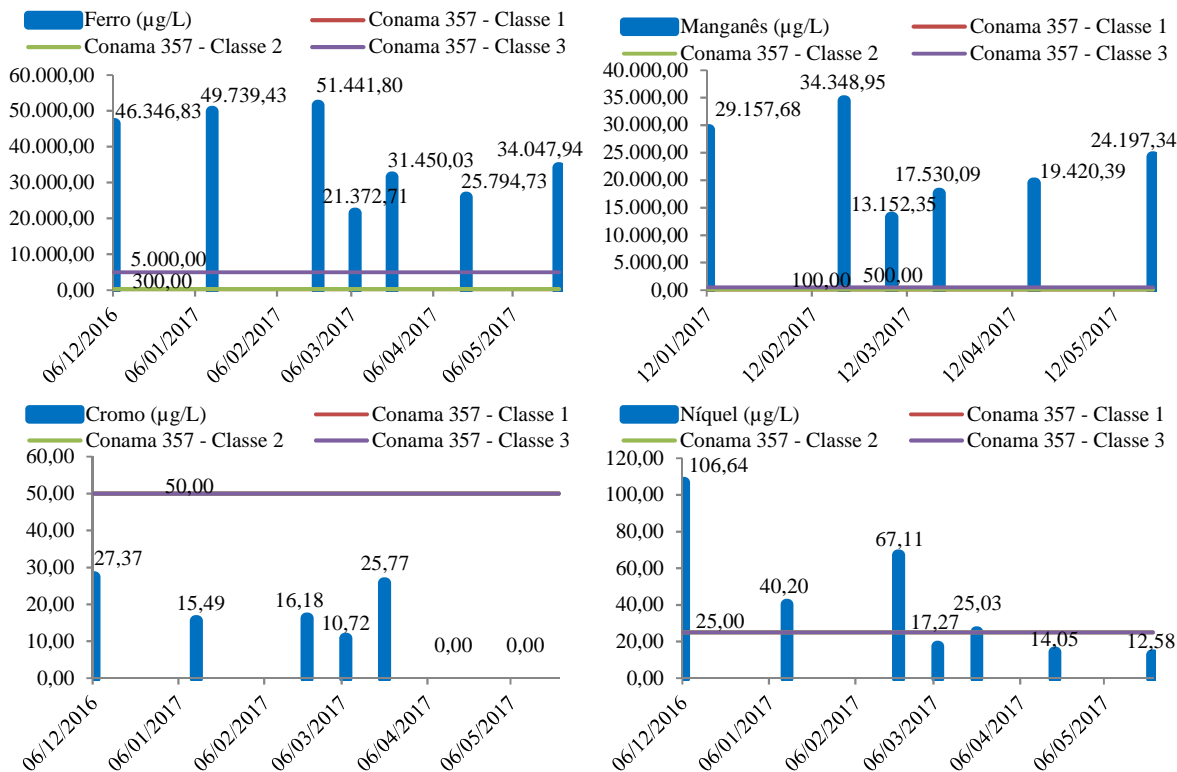
Fonte: Elabora pela autora. ND – Não detectado.

Ferro e Manganês, presentes na água amostrada no piezômetro SPT 07, ultrapassaram ao permitido pela Resolução CONAMA 420 e para todos os usos previstos na Resolução CONAMA 396, atingindo valores muito acima destes limites em todas as datas. Em contraste, a concentração de Cromo neste ponto manteve-se abaixo do máximo estabelecido pelas referidas Resoluções.

A concentração de Níquel atendeu ao limite indicado pela Resolução CONAMA 420 e pela Resolução CONAMA 396, para consumo humano, apenas em 07 de março, abril e maio de 2017. Para recreação, a concentração de níquel ultrapassou o limite apenas em dezembro de 2016, enquanto para dessedentação animal e irrigação os limites foram atendidos em todo o período.

As concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni na água do piezômetro SPT 07, ao longo do período estudado, estão representadas através dos gráficos da figura 26.

Figura 26. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 07.



Fonte: Elaborado pela autora.

Observando a partir do gráfico da figura 26, as concentrações de Ferro foram razoavelmente atenuadas considerando a tendência geral, dado que, houve certa redução dos valores de dezembro de 2016 para maio de 2017. Todavia, antes que as concentrações de Ferro começassem a reduzir, houve aumento destas de dezembro de 2016 a fevereiro de 2017. A redução das concentrações de Fe ocorreu a partir de fevereiro, mantendo notável variação até maio.

A presença de Manganês neste ponto foi pouco reduzida entre dezembro de 2016 e janeiro de 2017. Isto porque, além de aumentar de janeiro a fevereiro, tornou a se elevar a partir da primeira queda, ocorrida entre fevereiro e 07 de março, ascendendo com certa uniformidade até a última data monitorada.

Os gráficos de Cromo e Níquel evidenciam tendência de atenuação destes dois elementos durante o período monitorado. É possível notas nos dois gráficos que houve notável queda entre as concentrações detectadas de dezembro de 2016 para maio de 2017, apesar de certa variação ao longo do monitoramento.

De acordo com matriz de correlações de Pearson, apresentada na tabela 28, foram constatadas as seguintes correções:

- a) correlação forte, significativa no nível 0,01, entre Ni e DQO máxima, precipitação e Fe, e entre nível da água subterrânea e Cromo;
- b) correlação forte, significativa no nível 0,05, entre turbidez e cor aparente, precipitação e Mn e entre nível da água subterrânea e Ni;
- c) correlação moderada, significativa no nível 0,05, entre nível da água subterrânea e DQO máxima;
- d) correlação negativa moderada, significativa no nível 0,05, entre DQO mínima e pH;
- e) Não foi verificada correlação significativa entre a DQO mínima e a DQO máxima, o que evidencia que as análises em duplicata não foram suficientes para representar este parâmetro nas águas deste ponto;
- f) correlação forte, significativa no nível 0,01, entre Mn e Fe;
- g) correlação forte, significativa no nível 0,05, entre Ni e Mn.

Tabela 28. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 07.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Prec.	Nível
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	-0,054	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Conductiv.	-0,718	0,100	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	0,028	0,290	0,415	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	-0,019	0,655	0,303	0,866*	1	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	0,509	-0,720	-0,480	-0,234	-0,369	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	0,426	-0,798*	-0,186	0,218	-0,199	0,729	1	-	-	-	-	-	-
Fe	0,243	-0,196	-0,399	0,139	0,245	0,662	0,361	1	-	-	-	-	-
Mn	0,093	-0,143	-0,336	0,168	0,267	0,757	0,363	0,951**	1	-	-	-	-
Cr	0,144	-0,260	-0,144	-0,213	-0,086	0,601	0,115	0,454	0,088	1	-	-	-
Ni	0,513	-0,589	-0,647	-0,302	-0,325	0,940**	0,573	0,724	0,813*	0,692	1	-	-
Prec.	0,032	-0,103	-0,221	0,064	0,263	0,565	0,140	0,938**	0,812*	0,633	0,653	1	-
Nível	0,270	-0,583	-0,317	-0,360	-0,388	0,779*	0,400	0,404	0,043	0,910**	0,841*	0,487	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Prec. – Precipitação; Nível – Nível da água subterrânea; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.5.4 Piezômetro SPT 08

Na tabela 29 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água do piezômetro SPT 08.

Tabela 29. Análises físico-químicas das amostras de água do piezômetro SPT 08.

Data	OD (mg/L)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	Cor aparente (mg/L Pt/Co)	Turbidez (UNT)	DQO mínimo (mg/L)	DQO máximo (mg/L)
06/12/16	F.L.	6,18	2,00	333,26	75,00	179,18	186,59
12/01/17	F.L.	5,76	2,17	928,35	261,00	132,87	134,72
21/02/17	F.L.	5,41	2,24	701,90	142,00	184,73	190,29
07/03/17	F.L.	5,94	2,20	298,71	53,00	149,54	188,44
21/03/17	F.L.	5,80	2,76	942,03	134,00	162,51	162,51
18/04/17	F.L.	5,72	2,65	838,61	170,00	156,95	168,06
23/05/17	F.L.	5,85	2,45	-	-	182,88	182,88
Conama 357 – Cl. 1	6,00	6,00-9,00	-	-	40,00	-	-
Conama 357 – Cl. 2	5,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-
Conama 357 – Cl. 3	4,00	6,00-9,00	-	-	100,00	-	-

Fonte: Elaborado pela autora. FL - Fora do limite de detecção.

As amostras coletadas no piezômetro SPT 08, durante todo o monitoramento, ficaram fora do limite de detecção de oxigênio dissolvido, ou seja, não atenderam ao estabelecido pela Resolução CONAMA 357 para este parâmetro. O pH também não foi atendido basicamente em todo o período, com exceção da amostra coletada em dezembro de 2016. Da mesma forma, a turbidez somente não extrapolou os limites da Resolução CONAMA 357 em dezembro de 2016 e 07 de março de 2017, quando se enquadrou nas classes 2 e 3 de águas doces.

Na tabela 30 seguem as concentrações de Ferro, Manganês, Níquel e Cromo para cada amostra coletada no piezômetro SPT 08 em diferentes datas.

Tabela 30. Concentração de metais nas amostras de água do piezômetro SPT 08.

Data	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)
06/12/16	157.464,78	22.540,81	5,40	49,93
12/01/17	-	-	-	-
21/02/17	210.161,14	30.975,07	7,10	74,60
07/03/17	94.365,80	13.103,38	2,05	27,21
21/03/17	104.232,35	14.214,31	2,79	31,82
18/04/17	90.080,68	11.561,27	0,00	12,73
23/05/17	119.238,24	17.107,23	0,00	23,45
Conama 420	2.450,00	400,00	50,00	20,00
Conama 396 Consumo hum. / Recreação	300,00	100,00	50,00	20,0/100,0
Conama 396 Dess. animais	-	50,00	1.000,00	1.000,00
Conama 396 Irrigação	5.000,00	200,00	100,00	200,00

Fonte: Elaborada pela autora. ND – Não detectado.

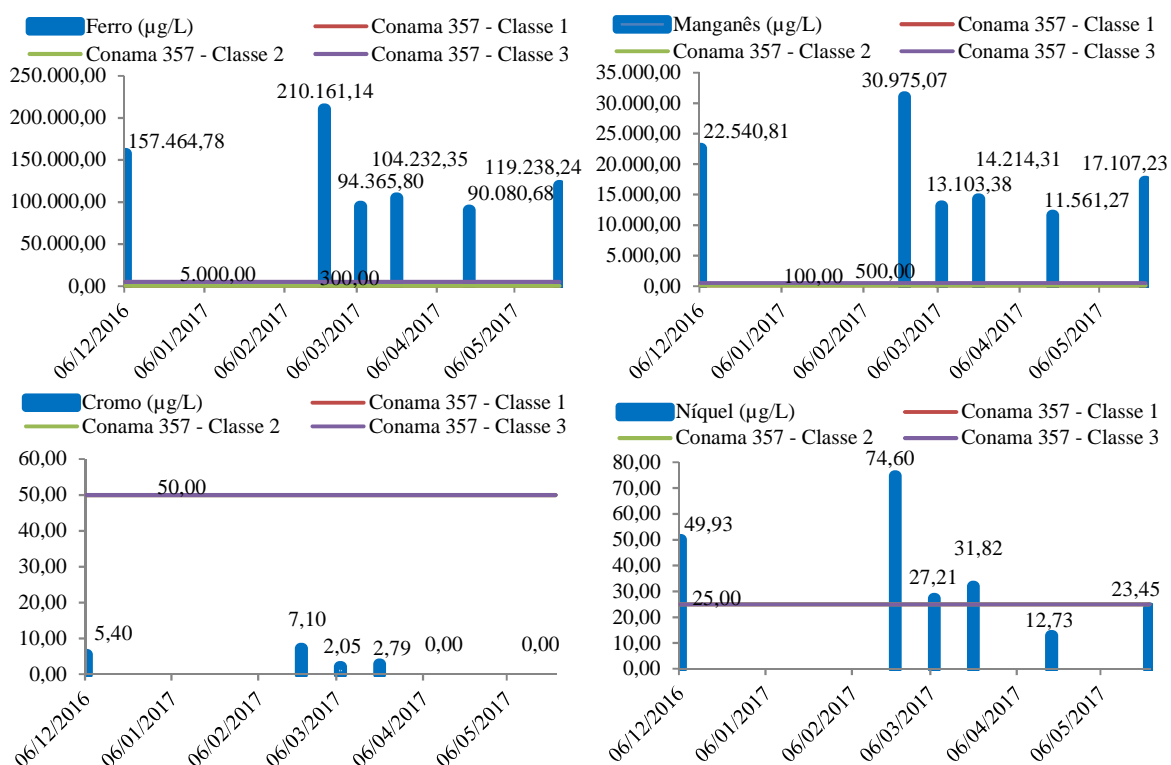
As concentrações de Ferro e Manganês ficaram muito acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 420 e para os usos previstos pela Resolução CONAMA 396, em todas as datas. Diferente das concentrações de Cromo que permaneceram bem abaixo do limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 420 e para os usos previstos pela Resolução CONAMA 396.

É importante observar que tanto as concentrações de Fe como de Mn, obtidas neste estudo, são evidentemente mais elevadas do que as observadas no diagnóstico ambiental realizado por Gomes et al. (2016).

A concentração de Níquel enquadrou-se no limite da Resolução CONAMA 420 e para consumo humano (Resolução CONAMA 396) apenas em abril de 2017. Para recreação, dessedentação animal e irrigação, os limites para Ni da Resolução CONAMA 396 foram atendidos em todo o período.

Nos gráficos da figura 27 estão apresentadas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni nas amostras de água subterrânea, coletadas durante o período de monitoramento.

Figura 27. Concentração de metais na água do piezômetro SPT 08.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos gráficos da figura 27, pode ser observado que as concentrações dos quatro metais apresentaram tendência de atenuação durante o período de estudo, além de comportamento semelhante entre si. Para todos foi notado um pico em fevereiro de 2017, com a maior concentração obtida no período e outro pico menos acentuado em 21 de março. Fe, Mn e Cr, ainda apresentaram certa ascendência de abril a maio, datas em que o Ni não foi detectado.

Na matriz de correlações de Pearson, representada na tabela 31, podem ser verificadas as seguintes correlações:

- correlação forte, significativa no nível 0,05, entre turbidez e cor aparente, e entre precipitação e Fe, Mn, Cr e Ni;
- correlação negativa forte, significativa no nível 0,05, entre DQO mínima e turbidez;
- correlação moderada, significativa no nível 0,05, entre DQO mínima e DQO máxima.
- correlação forte, significativa no nível 0,01, entre Mn e Fe, Ni e Fe, Ni e Mn, Ni e Cr;
- correlação forte, significativa no nível 0,05, entre Cr e Fe, e Cr e Mn.

Tabela 31. Correlações de Pearson entre parâmetros da água do piezômetro SPT 08.

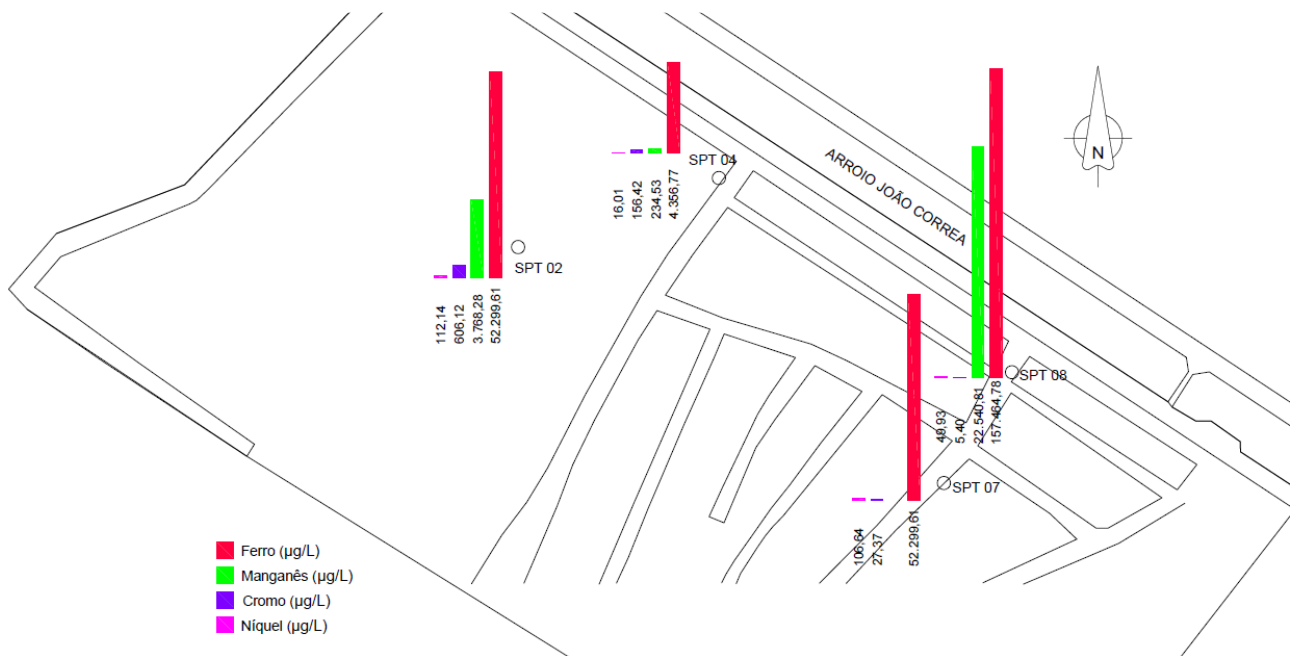
	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Prec.	Nível
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	a	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutiv.	a	-0,319	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	a	-0,585	0,659	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	a	-0,477	0,183	0,828*	1	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	a	-0,059	-0,021	-0,311	-0,518	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	a	0,106	-0,207	-0,747	-0,869*	0,759*	1	-	-	-	-	-	-
Fe	a	-0,390	-0,543	-0,114	0,058	0,789	0,591	1	-	-	-	-	-
Mn	a	-0,383	-0,556	-0,136	0,029	0,796	0,616	0,999**	1	-	-	-	-
Cr	a	-0,196	-0,579	-0,237	-0,173	0,483	0,482	0,874*	0,868*	1	-	-	-
Ni	a	-0,347	-0,555	-0,161	-0,070	0,635	0,564	0,959**	0,959**	0,964**	1	-	-
Prec.	a	-0,307	-0,436	0,245	0,403	0,097	-0,258	0,904*	0,900*	0,917*	0,941*	1	-
Nível	a	0,622	-0,625	-0,383	-0,150	0,057	-0,052	0,329	0,317	0,531	0,373	0,470	1

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Prec. – Precipitação; Nível – Nível da água subterrânea; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades). a- Não é possível calcular porque pelo menos uma das variáveis é constante.

5.5.5 Distribuição de metais nas águas subterrâneas

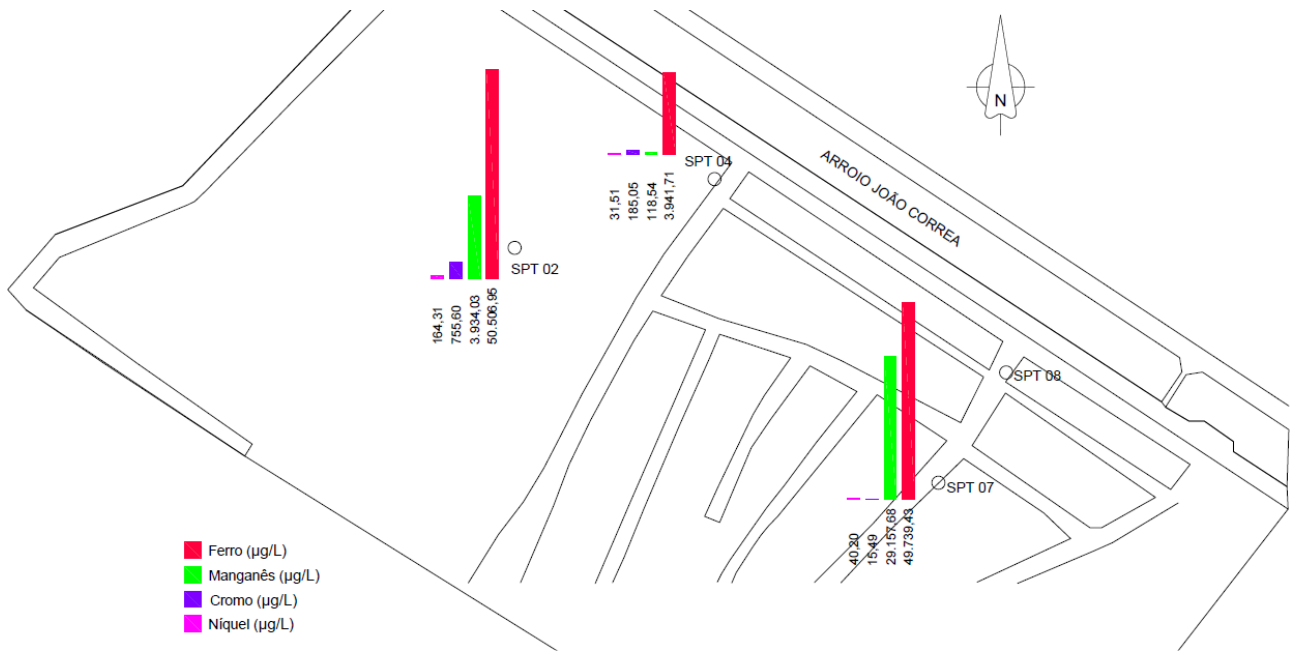
A seguir seguem os mapas com a representação das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni ao longo da área. Pode ser observado que o comportamento variou bastante de uma data para outra e que as concentrações, em momentos e para certos metais, tendem a aumentar em direção ao fluxo da água subterrânea. Bozkurt, Moreno e Neretnieks (2000, p.108, tradução nossa) afirmam que a composição no fluxo da água não será constante, mas mudará com o tempo, dependendo de como as condições a montante tenham sido alteradas.

Figura 28. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 06 de dezembro de 2016.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 29. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 12 de janeiro de 2017.



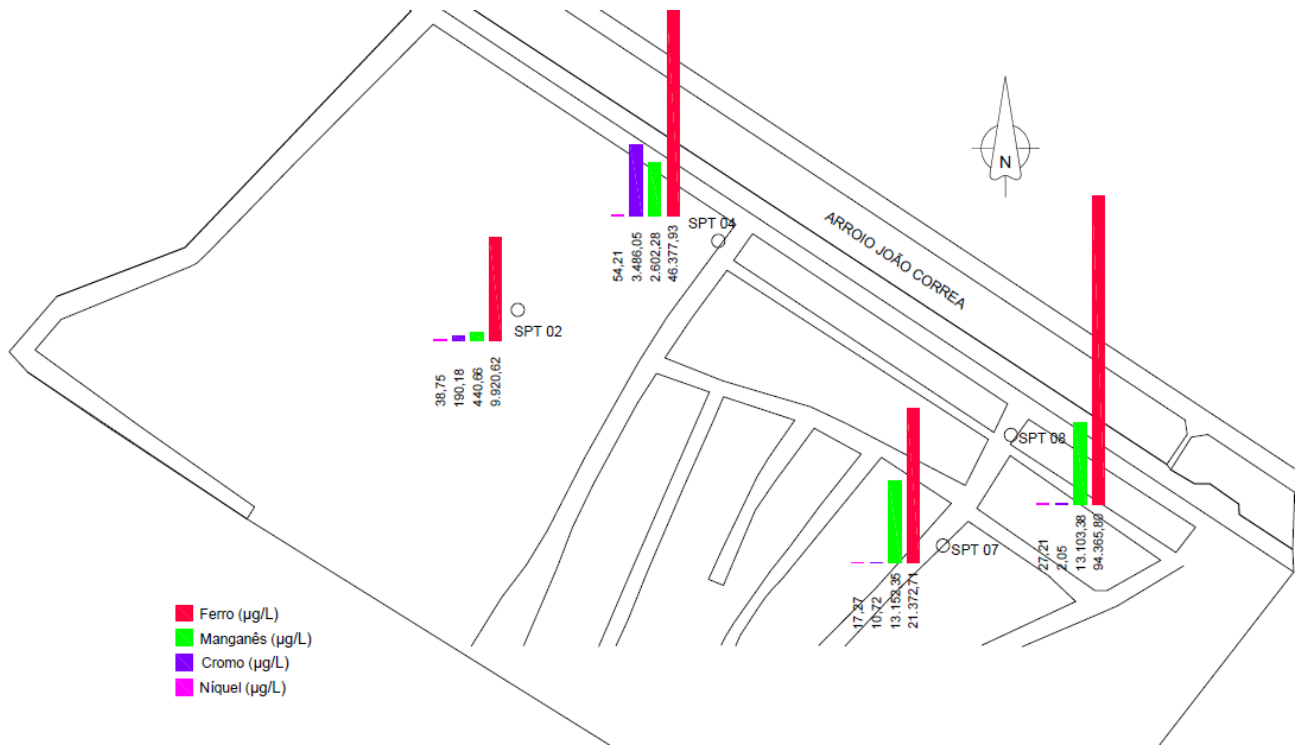
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 30. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 21 de fevereiro de 2017.



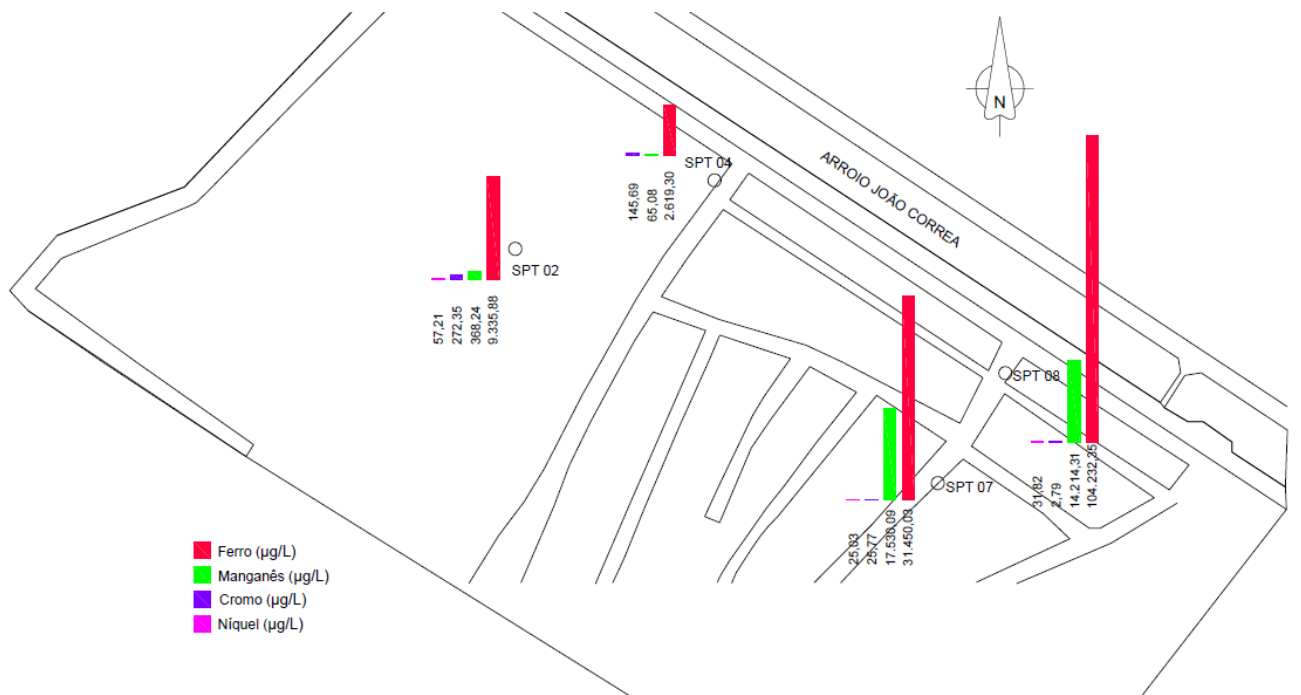
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 31. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 07 de março de 2017.



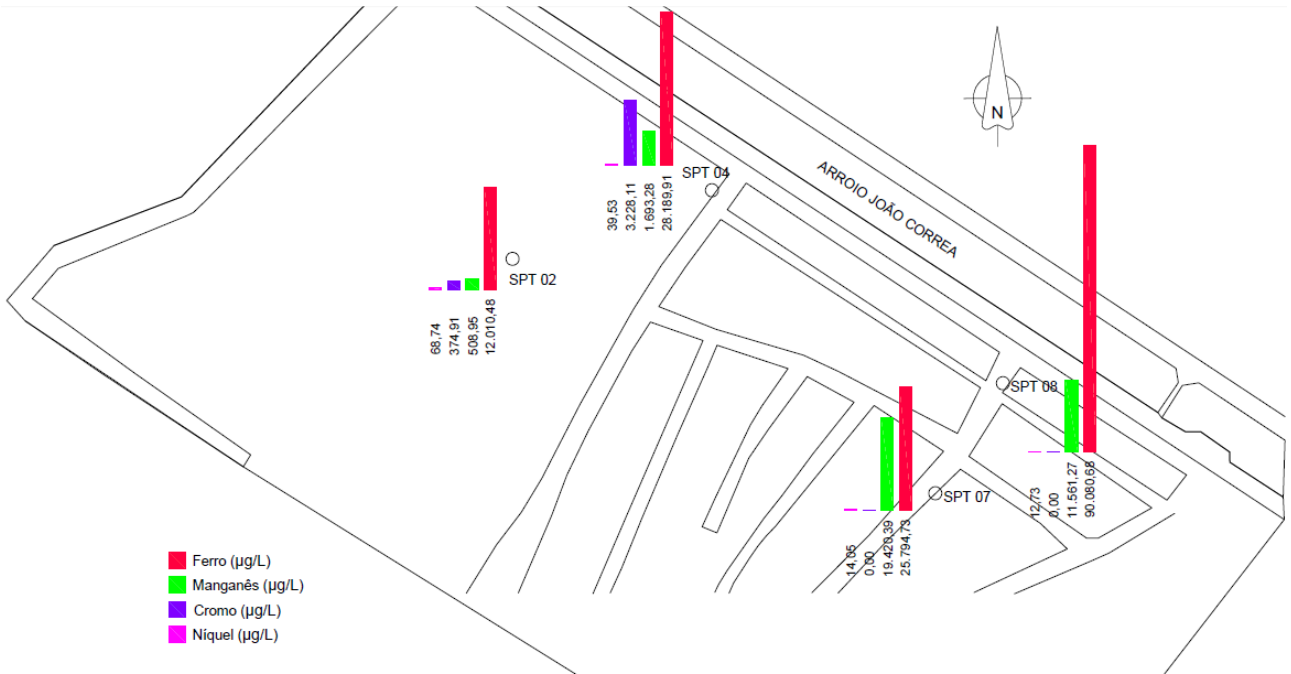
Fonte: Elaborado pe a autora.

Figura 32. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 21 de março de 2017.



Fonte: Elaborado pe a autora.

Figura 33. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 18 de abril de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 34. Distribuição de metais nas águas subterrâneas em 23 de maio de 2017.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.5.6 Variâncias entre os pontos de monitoramento

A concentração de metais e os parâmetros físico-químicos foram comparados entre os pontos de monitoramento das águas subterrâneas através do teste ANOVA e da análise de Tukey. Na tabela 32 estão informados os índices de significância retornados pelo teste ANOVA.

Tabela 32. Diferença significativa entre os pontos de monitoramento de água subterrânea para cada parâmetro através do teste ANOVA. (continua)

Parâmetro	Unidade	Ponto	Sign.
Oxigênio dissolvido	mg/L	SPT 02	0,002
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
pH	pH	SPT 02	0,000
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
Condutividade	μS/cm a 25°C	SPT 02	0,000
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
Cor aparente	mg/L Pt/Co	SPT 02	0,147
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
Turbidez	UNT	SPT 02	0,900
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
DQO mín.	mg/L	SPT 02	0,001
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
DQO máx.	mg/L	SPT 02	0,002
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
Ferro	mg/L	SPT 02	0,000
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
Manganês	mg/L	SPT 02	0,000
		SPT 04	
		SPT 07	

		SPT 08	
Cromo	mg/L	SPT 02	0,018
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	
Níquel	mg/L	SPT 02	0,028
		SPT 04	
		SPT 07	
		SPT 08	

Fonte: Elaborado pela autora. Significância < 0,05 indica diferença significativa entre os pontos, com 95% de intervalo de confiança.

De acordo com o teste ANOVA, as concentrações de oxigênio dissolvido, pH, condutividade, QDO, Ferro, Manganês, Cromo e Níquel, apresentaram diferença significativa entre pontos de monitoramento das águas subterrâneas.

Na tabela 33 estão apresentados os índices de significância para a análise de Tukey, a partir da qual serão verificados os pontos diferentes significativamente entre si.

Tabela 33. Diferença significativa entre os pontos de água subterrânea para cada parâmetro através de análise de Tukey. (continua)

Parâmetro	Unidade	Pontos comparados		Significância
Oxigênio dissolvido	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,006
		SPT 02	SPT 07	0,382
		SPT 02	SPT 08	1,000
		SPT 04	SPT 07	0,170
		SPT 04	SPT 08	0,004
		SPT 07	SPT 08	0,328
pH	pH	SPT 02	SPT 04	0,166
		SPT 02	SPT 07	0,000
		SPT 02	SPT 08	0,000
		SPT 04	SPT 07	0,000
		SPT 04	SPT 08	0,000
		SPT 07	SPT 08	0,926
Condutividade	µS/cm a 25°C	SPT 02	SPT 04	0,151
		SPT 02	SPT 07	0,000
		SPT 02	SPT 08	1,000
		SPT 04	SPT 07	0,000
		SPT 04	SPT 08	0,140
		SPT 07	SPT 08	0,000
DQO mín.	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,267
		SPT 02	SPT 07	0,003
		SPT 02	SPT 08	0,003
		SPT 04	SPT 07	0,180
		SPT 04	SPT 08	0,178

				(conclusão)
		SPT 07	SPT 08	1,000
DQO máx.	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,282
		SPT 02	SPT 07	0,004
		SPT 02	SPT 08	0,004
		SPT 04	SPT 07	0,204
		SPT 04	SPT 08	0,201
		SPT 07	SPT 08	1,000
Ferro	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,987
		SPT 02	SPT 07	0,761
		SPT 02	SPT 08	0,000
		SPT 04	SPT 07	0,561
		SPT 04	SPT 08	0,000
		SPT 07	SPT 08	0,000
Manganês	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,999
		SPT 02	SPT 07	0,000
		SPT 02	SPT 08	0,000
		SPT 04	SPT 07	0,000
		SPT 04	SPT 08	0,000
		SPT 07	SPT 08	0,419
Cromo	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,181
		SPT 02	SPT 07	0,773
		SPT 02	SPT 08	0,780
		SPT 04	SPT 07	0,026
		SPT 04	SPT 08	0,032
		SPT 07	SPT 08	1,000
Níquel	mg/L	SPT 02	SPT 04	0,034
		SPT 02	SPT 07	0,104
		SPT 02	SPT 08	0,082
		SPT 04	SPT 07	0,920
		SPT 04	SPT 08	0,977
		SPT 07	SPT 08	0,996

Fonte: Elaborado pela autora. Significância < 0,05 indica diferença significativa entre os pontos, com 95% de intervalo de confiança.

A Análise de Tukey sinaliza que as diferenças significativas para OD ocorrem do ponto SPT 04 para os pontos SPT 02 e SPT 08. Para pH há diferença significativa do ponto SPT 07 para os pontos SPT 02 e SPT 04 e do ponto SPT 08 também para SPT 02 e SPT 04. Quanto á condutividade a análise de Tukey aponta para diferença significativa do ponto SPT07 para SPT 02, SPT 04 e SPT 08.

A DQO é diferente significativamente do ponto SPT 02 para SPT 07 e SPT 08. Para a concentração de Ferro, o ponto SPT 08 é diferente significativamente dos pontos SPT 02, SPT 04 e SPT 07. Para a concentração de Manganês, SPT 02 e SPT 04 tem diferença significativa para SPT 07 e SPT 08. O ponto SPT 04 é significativamente diferente dos pontos SPT 07 e SPT

08 quanto a concentração de Cromo. E os pontos SPT 02 e SPT 04 são diferentes significativamente quanto a concentração de Níquel.

O piezômetro SPT 08 é diferente dos outros três (SPT02, SPT04 e SPT07), quanto à concentração de Fe, pois em praticamente todas as datas a concentração de Fe é maior neste ponto. Isto pode ser resultado da mobilidade de Fe junto ao fluxo das águas subterrâneas em direção ao Arroio João Correa, dado que o SPT 08 localiza-se próximo a este. Outro fator que pode ter influenciado na elevada concentração de Fe neste ponto, durante todo o período, é a existência de resíduos ricos em Fe nas proximidades deste ponto.

Quanto a concentração de Mn, os pontos SPT 02 e SPT 04 são diferentes significativamente dos pontos SPT 07 e SPT 08, o que também ocorre com o pH. Além disso, a DQO e o Cr do ponto SPT 02 tem diferença significativa para a DQO dos pontos SPT 07 e SPT 08. Estas diferenças podem estar relacionadas a distintas etapas de degradação dos resíduos, ou até mesmo, diferentes resíduos dispostos entre as partes noroeste (SPT 02 e SPT 04) e sudeste (SPT 07 e SPT 08) da área impactada. Resultando em diferentes concentrações de Mn e Cr, que são fortemente influenciados pelo pH das águas subterrâneas.

A diferença significativa entre as concentrações de Ni dos pontos SPT 02 e SPT 04 é devido às concentrações geralmente mais baixas no SPT 04. Se observado o comportamento dos metais (figuras 28 a 34) entre os pontos SPT 02 e SPT 04, é possível verificar que Mn e Cr em algumas amostras aparecem em maior concentração na direção ao fluxo de água subterrânea da porção a porção noroeste da área, o que não se verifica na porção sudeste (SPT 07 e SPT 08).

Se observado o comportamento dos metais (figuras 28 a 34) entre os pontos SPT 07 e SPT 08, é possível constatar que Ni e Fe em algumas amostras aparecem em maior concentração na direção ao fluxo de água subterrânea da porção sudeste da área. Esta diferença de comportamento certamente tem forte relação com o pH que é próximo a neutro na parte noroeste ($7,09 \pm 0,19$ e $6,85 \pm 0,23$, para SPT 02 e SPT 04, respectivamente) e mais ácido na parte sudeste ($5,88 \pm 0,15$ e $5,81 \pm 0,23$, para SPT 07 e SPT 08, respectivamente).

5.6 Análise da contaminação por metais no sedimento do arroio João Correa

5.6.1 Arroio João Correa a montante da área estudada

Na tabela 34 estão apresentadas as concentrações de metais para cada amostra de sedimento coletada no Arroio João Correa, a montante da área estudada, em diferentes datas.

Tabela 34. Concentração de metais nas amostras de sedimento do arroio a montante.

Metal	Concentração (mg/Kg)							Conama 454 – Nível 1	Conama 454 – Nível 2
	06/12/16	12/01/17	21/02/17	07/03/17	21/03/17	18/04/17	23/05/17		
Fe	8.823,687	67.599,60	48.827,66	109.422,9	27.629,	187.097,28	13.276,15	-	-
Mn	129,921	1.277,869	375,990	1.608,014	405,354	2.695,de	116,499	-	-
Cr	5,109	84,429	31,103	131,580	-	243,610	8,222	37,30	90,00
Ni	ND	25,797	44,543	82,801	15,991	134,721	0,976	18,00	35,90

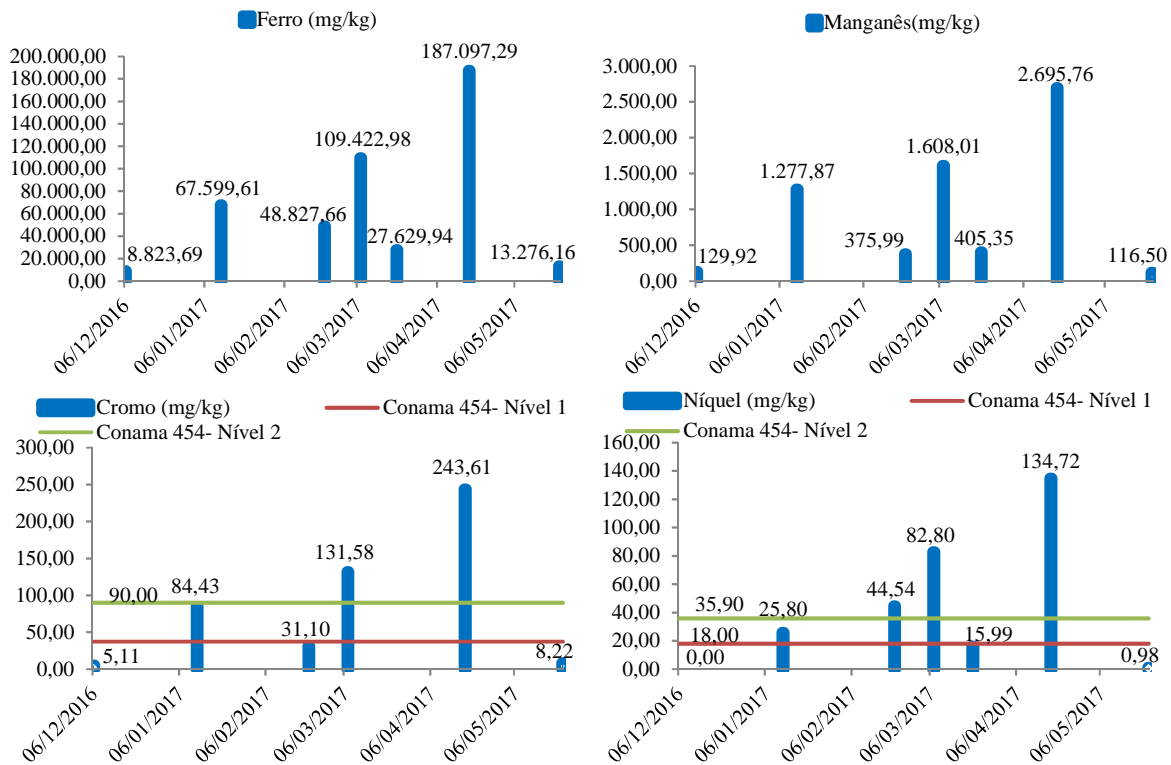
Fonte: Elaborado pela autora. ND – Não detectado.

Foram observadas concentrações de Cromo dentro dos limites para o nível 1, nível 2 e superiores a qualquer limite, para material a ser dragado, de acordo com a Resolução CONAMA nº 454/2012. As amostras coletadas em dezembro de 2016, fevereiro e maio de 2017 se enquadram no nível 1 da Resolução CONAMA 454, para a concentração de Cr, enquanto a amostra coletada em janeiro se enquadra no nível 2 e as de março e abril ultrapassam o limite máximo do nível 2, para o mesmo critério.

O Níquel foi detectado nas amostras de sedimento do arroio, a montante da área estudada, durante todo o período de monitoramento, exceto no mês de dezembro de 2016. Nas amostras coletadas em 06 de dezembro de 2016, 21 de março e 23 de maio de 2017, a concentração de Ni se enquadrou no nível 1 da Resolução CONAMA 454, a amostra coletada em janeiro no nível 2 e as demais amostras superaram os limites da referida resolução.

As concentrações de metais nas amostras de sedimento, coletadas no Arroio João Correa, a montante da área estudada, estão apresentadas nos gráficos da figura 35.

Figura 35. Concentração de metais no sedimento do arroio a montante da área estudada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os metais presentes no sedimento do arroio João Correa, a montante da área estudada, apresentaram comportamento variável ao longo do período estudado. A partir dos gráficos pode ser observado que não houve tendência de atenuação das concentrações de metais presentes no sedimento, uma vez que os valores obtidos em dezembro de 2016 são muito próximos aos constatados em maio de 2017.

Na matriz de correlações de Pearson, apresentada na tabela 35, fica evidente a correlação forte, significativa no nível 0,01, que Fe, Mn, Cr e Ni, têm entre si.

Tabela 35. Correlações de Pearson entre metais presentes no sedimento no arroio a montante da área estudada.

	Fe	Mn	Cr	Ni	Precip.
Fe	1	-	-	-	-
Mn	0,982**	1	-	-	-
Cr	0,993**	0,992**	1	-	-
Ni	0,979**	0,926**	0,952**	1	-
Precip.	-0,559	-0,543	-0,600	-0,571	1

Fonte: Elaborado pela autora. Precip. - Precipitação *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.6.2 Arroio João Correa a jusante da área estudada

Na tabela 36 estão apresentadas as concentrações de metais para cada amostra de sedimento coletada no Arroio João Correa, a jusante da área estudada, em diferentes datas.

Tabela 36. Concentração de metais nas amostras de sedimento do arroio a jusante.

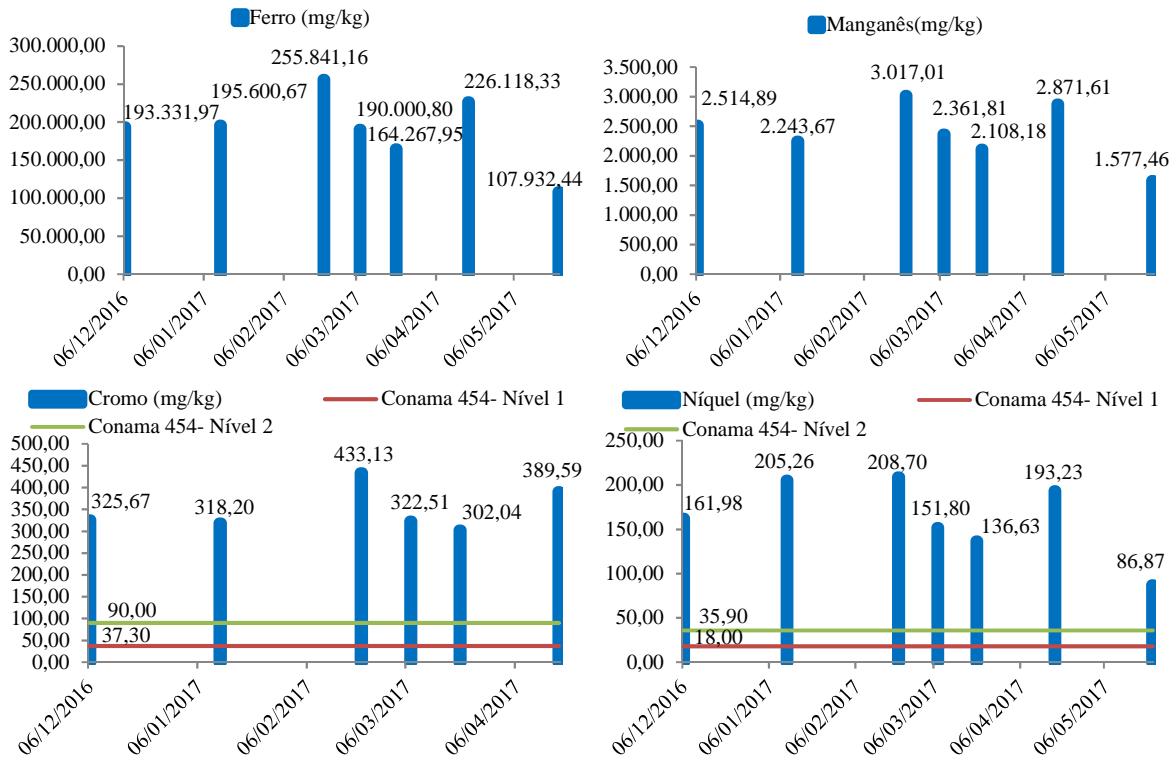
Metal	Concentração (mg/Kg)							Conama 454 – Nível 1	Conama 454 – Nível 2
	06/12/16	12/01/17	21/02/17	07/03/17	21/03/17	18/04/17	23/05/17		
Fe	193.331,96	195.600,66	255.841,16	190.000,80	164.267,9	226.118,3	107.932,4	-	-
Mn	2.514,895	2.243,673	3.017,013	2.361,807	2.108,177	2.871,613	1.577,456	-	-
Cr	325,671	318,203	433,125	322,511	302,039	389,591	-	37,30	90,00
Ni	161,984	205,262	208,704	151,802	136,631	193,227	86,865	18,00	35,90

Fonte: Elaborado pela autora.

Em todas as datas, as concentrações de Cr no sedimento ficaram bem acima dos limites da Resolução CONAMA 454, para material a ser dragado. Da mesma forma, a concentração de Ni manteve-se bem acima do estabelecido pela referida Resolução, em todas as datas monitoradas. Evidenciando que há forte contaminação do sedimento por estes dois elementos.

A figura 36 mostra os gráficos da concentração de Fe, Mn, Cr e Ni no Arroio João Correa, a jusante da área estudada, ao longo do período de monitoramento.

Figura 36. Concentração de metais no sedimento do arroio a jusante da área estudada.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir dos gráficos pode ser observado comportamento similar entre os metais. A maior concentração para os quatro elementos foi detectada em fevereiro de 2017, e todos eles apresentaram comportamento desta data até abril muito parecido. Foi observado ainda, comportamento semelhante de abril a maio para Fe, Mn e Ni.

A matriz de correlações de Pearson, apresentada na tabela 37, revela as seguintes correlações:

- Correlação forte, significativa no nível 0,01, entre Mn e Fe, Cr e Fe, Cr e Mn e entre Ni e Fe;
- Correlação forte, significativa no nível 0,05, entre Ni e Mn.

Não foi observada correlação significativa entre Ni e Cr.

Tabela 37. Correlações de Pearson entre metais presentes no sedimento no arroio a jusante da área estudada.

	Fe	Mn	Cr	Ni	Precip.
Fe	1	-	-	-	-
Mn	0,976**	1	-	-	-
Cr	0,975**	0,962**	1	-	-
Ni	0,922**	0,842*	0,694	1	-
Precip.	0,335	0,205	0,121	0,464	1

Fonte: Elaborado pela autora. Precip. – Precipitação; *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

5.6.3 Variâncias entre os pontos de monitoramento

A concentração dos metais Fe, Mn, Cr e Ni presentes no sedimento do arroio João Correa foram comparadas para verificar se há diferença significativa entre os pontos a montante e a jusante da área estudada, através do teste ANOVA e de Tuckey. Na tabela 38 estão apresentados os índices de significância conforme análise de Tuckey.

Tabela 38. Diferença significativa entre os pontos de monitoramento de sedimento do arroio para cada metal através do teste Tuckey.

Parâmetro	Unidade	Ponto	Sign.
Ferro	mg/kg	Arroio montante	0,001*
		Arroio Jusante	
Manganês	mg/kg	Arroio montante	0,004*
		Arroio Jusante	
Cromo	mg/kg	Arroio montante	0,000*
		Arroio Jusante	
Níquel	mg/kg	Arroio montante	0,000*
		Arroio Jusante	

Fonte: Elaborado pela autora. *Significância < 0,05 indica diferença significativa entre os pontos, com 95% de intervalo de confiança.

O teste ANOVA, realizado para os pontos do arroio a montante e a jusante da área estudada, quanto às concentrações de metais presentes no sedimento, apontou que há diferenças significativas, entre os dois pontos, para os quatro metais monitorados.

Estas diferenças confirmam que há uma contribuição destes metais para o sedimento do Arroio entre os pontos a montante e a jusante da área impactada. Mecanismos de formação de complexos insolúveis e adsorção ao sedimento fazem com que Fe, Mn, Cr e Ni permaneçam no sedimento.

5.7 Análise da mobilidade dos metais pesados na área de estudo

5.7.1 Análise das correlações entre os parâmetros para as águas subterrâneas

Nos quatro pontos de monitoramento da água subterrânea foram observadas correlações significativas entre Fe, Mn, Cr e Ni, em especial nos piezômetros SPT02 e SPT 04, onde os quatro metais apresentaram correlações significativas entre si. Outros autores, tais como Zhaoyong, Abuduwaili e Fengqing (2015), Lou et al. (2017), Haloi e Sarma (2012), Namaghi, Karami e Saadat (2011) e Singaraja et al. (2015), também observaram correlações significativas entre os metais monitorados no presente estudo.

Zhaoyong, Abuduwaili e Fengqing (2015) e Lou et al. (2017) observaram para água superficial e subterrânea, fortes correlações entre os metais Cr e Ni, associaram este comportamento a uma possível mesma fonte de contribuição. Zhaoyong, Abuduwaili e Fengqing (2015) afirmam ainda, que esta correlação pode ser resultado da influência de um ou mais fatores, tais como urbanização, atividades industriais e agricultura.

Através da análise de componente principal Zhaoyong, Abuduwaili e Fengqing (2015) constataram que Cr e Ni são provenientes, principalmente do ambiente natural das áreas estudadas nas montanhas Tianshan na China. As concentrações máximas constatadas por Zhaoyong, Abuduwaili e Fengqing (2015) foram 0,985 µg/L para Ni e 0,861 µg/L para Cr.

Haloi e Sarma (2012, p. 6235, tradução nossa) afirmam que a correlação significativa entre Fe e Mn é devido à ocorrência natural nos solos, rochas e minerais na planície de inundação Brahmaputra, Distrito de Barpeta, Estado de Assam na China. No aquífero a água subterrânea entra em contato com estes materiais dissolvendo-os, liberando Fe e Mn para fase líquida. As concentrações máximas encontradas por Haloi e Sarma (2012) foram de 1.620,00 µg/L e 1.631,00 µg/L, para Ferro e Mn, respectivamente.

Namaghi, Karami e Saadat (2011), verificaram forte correlação, significativa no nível 0,01 entre Ni e Mn, e significativa no nível 0,05 entre Mn e Fe. Associando estas correlações à formação rochosa da região estudada, no leste de Shahrood, no Irã. As concentrações máximas verificadas por Namaghi, Karami e Saadat (2011), foram 160,00 µg/L de Fe, 185,00 µg/L de Mn, 130,00 µg/L de Cr e 45,7 µg/L de Ni.

As concentrações máximas verificadas no presente estudo são elevadas em relação ao observado por Zhaoyong, Abuduwaili e Fengqing (2015), Haloi e Sarma (2012) e Namaghi, Karami e Saadat (2011), visto que as máximas concentrações verificadas para as águas

subterrâneas da área estudada foram 210.161,14 µg/L, 34.348,95 µg/L, 3.486,05 µg/L e 164,31 µg/L para Fe, Mn, Cr e Ni, respectivamente.

Com isso, não é coerente afirmar que as elevadas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni, detectados no presente estudo, podem estar relacionados a sua ocorrência em solos, rochas e minerais, uma vez que são extremamente mais altos que os obtidos em outros estudos como os acima referidos e que os limites previstos na resolução Resolução CONAMA 420. A excessão observada refere-se a concentração de Mn nos piezômetros SPT 02 e SPT 04 conforme Tabelas 21 e 24.

Singaraja et al. (2015) constataram, nas águas subterrâneas do Distrito de Thoothukudi, Tamilnadu, na Índia, fortes e significantes correlações entre Mn e Cr, Fe e Mn, Fe e Ni e Fe e Cr. Estas correlações foram associadas à contaminação das águas subterrâneas por processos de indústrias químicas, lixiviado de aterro e sistema público de esgotamento sanitário. As concentrações máximas verificadas por Singaraja et al. (2015) foram 288,00 µg/L para Fe, 86,45 µg/L para Mn, 460,00 µg/L para Cr e 215,65 para Ni.

Lou et al. (2017), verificaram correlações entre Cr e Ni, em águas subterrâneas e superficiais no entorno de um aterro, localizado na Ilha de Chongming na China, e associou este comportamento à influencia do aterro. Lou et al. (2017) constatam concentração máxima de 54,07 µg/L de Cromo e 14,32 µg/L de Níquel.

Iwai (2012) constatou elevadas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas de um poço instalado sobre a vala de disposição de resíduos com idade de aproximadamente oitos anos no aterro do Município de Angatuba, em São Paulo. As concentrações de 68,9 mg/L (68.900,00 µg/L) de Fe, 161,0 mg/L (161.000,00 µg/L) de Mn, 0,12 mg/L (120,00 µg/L) de Cr e 0,16 mg/L (160 µg/L) de Ni, assim como elevadas concentrações de outros metais, tais como Al, As, Ba, Cd, Pb e Hg, foram associadas a possível solubilização devido ao pH que variou de 4,5 a 5,7.

As concentrações observadas por Singaraja et al. (2015) para Níquel e por Iwai (2012) para Ferro e Manganês são as que mais se aproximam dos resultados obtidos no presente estudo. O fato destas concentrações observadas por Singaraja et al. (2015) e Iwai (2012), estarem relacionadas à disposição de resíduos sólidos, corroboram para afirmação de que as elevadas concentrações de Fe, Mn e Ni na área estudada estão relacionadas as características dos resíduos dispostos.

Embora outros autores não tenham observado concentrações tão elevadas de Cromo, como as que foram verificadas no presente estudo, sabe-se que o local já serviu para disposição

de resíduos de curtumes, e que estes são potenciais fontes de contribuição de Cromo, o que justifica as elevadas concentrações constatadas para este elemento.

O pH médio e o valores mínimos e máximos das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni e dos parâmetros condutividade e DQO, detectados na área estudada, foram comparadas aos valores da tabela 01, que apresenta a composição dos lixiviados brasileiros. Esta comparação foi realizada com base nas elevadas concentrações dos metais, as quais extrapolaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 420 em muitas das amostras coletadas, além de se apresentarem muito acima das concentrações verificadas por outros autores.

Outro fator que levou a esta comparação foi a constatação de Gomes et al. (2016), de que o nível das águas subterrâneas está localizado acima da camada de resíduos, ou coincidente com o topo desta. Visto que, a camada aluvionar argilo-siltosa/argilo-arenosa de baixa permeabilidade, localizada abaixo da camada de resíduos, pode estar dificultando a infiltração das águas, o que torna a camada de resíduos saturada. Ou seja, as amostras de água subterrânea foram coletadas diretamente do meio da camada de resíduos, e isto é uma forte evidência da contaminação das águas subterrâneas por lixiviado.

A tabela 39 demonstra a comparação realizada com os valores médios de toda a área com os valores característicos de lixiviados brasileiros.

Tabela 39. Comparação dos valores médios de alguns parâmetros das águas subterrâneas com algumas características dos lixiviados brasileiros.

	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Composição lixiviados (PROSAB)	
					FMP	FM
pH	6,41	0,61	7,02	5,79	7,2-8,6	5,7-8,6
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	-	-	1.989,00	2,00	2950-17660	2950-2500
DQO (m/L de O_2)	-	-	981,18	121,76	190-22300	190-80000
Ferro (mg/L)			210,16	2,619	0,01-65	0,01-260
Manganês (mg/L)			34,35	0,065	0,04-2,0	0,04-2,6
Níquel (mg/L)			0,164	0,013	0,03-0,5	0,03-1,1
Cromo (mg/L)			3,49	0	0,003-0,5	0,003-0,8

Fonte: Adaptado de Souto e Povinelli (2007, apud GOMES et al., 2009). FMP – Faixa mais provável; FM – Faixa máxima.

Ferro e pH foram os únicos que se enquadraram totalmente em uma das duas faixas. Os valores mínimos de condutividade, DQO, Níquel e Cromo ficaram abaixo das duas faixas, todavia, os valores máximos de Manganês e Cromo ficaram acima destas. Isto ocorre porque há elevada variabilidade de um piezômetro ao outro, conforme pode ser verificado na análise

de Tukey, que indicou diferenças significativas para a maioria dos parâmetros de um piezômetro ao outro.

A variabilidade entre os piezômetros indica que pode haver diferentes tipos de resíduos dispostos ao longo da área, assim como resíduos de diferentes idades e em distintas fases de decomposição. Considerando que a disposição de resíduos no local era irregular, sem qualquer controle da sua origem e da forma com que eram depositados no local.

As correlações significativas, observadas entre os metais monitorados, aliadas às elevadas concentrações obtidas e algumas características de lixiviado, indicam que a água subterrânea está sendo fortemente contaminada por Fe, Mn, Cr e Ni oriundos dos resíduos enterrados no local.

Em estudo realizado por Ehrig (1983) em 20 aterros sanitários na parte norte da Alemanha Ocidental foi identificada para a concentração de Ferro média de 925,00 mg/L (925.000,00 µg/L) na fase ácida dos lixiviados e média de 15 mg/L (15.000,00 µg/L) na fase metanogênica. Para Manganês as médias foram de 24 mg/L (24.000,00 µg/L) na fase ácida e 0,65 mg/L na fase metanogênica (650,00 µg/L). Cromo e Níquel, que foram analisados no geral, apresentaram média de 0,275 mg/l (275 µg/L) e 0,166 mg/L (166 µg/L), respectivamente. Ehrig (1983) verificou, ainda, que a média do pH na fase ácida foi de 6,1 e de 8,0 na fase metanogênica.

O pH médio das águas subterrâneas e as elevadas concentração de Fe, Mn, Cr e Ni, aliados ao fato de que durante a fase de diagnóstico da área, Gomes et al. (2016) constataram a existência de bolsões com elevadas concentrações de Metano, podem ser resultado de processos da fase metanogênica, dos processos a longo prazo, que ocorrem após a fase metanogênica, de acordo com o que descrevem Kjeldsen et al. (2002) e Bozkurt, Moreno e Neretnieks (2000), uma vez que os resíduos já estão dispostos no local a quase 30 anos, ou até mesmo de diferentes fases de degradação ao longo do aterro, devido sua heterogeneidade.

Além das correlações verificadas entre os quatro metais monitorados, também foram observadas correlações envolvendo outros parâmetros, que podem ajudar a entender melhor o comportamento de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas. A seguir serão discutidas estas correlações para cada piezômetro, e ao final a matriz de correlação geral, incluindo os resultados dos quatro piezômetros.

No piezômetro SPT 02, a presença de oxigênio dissolvido, que pode ocorrer tanto pela entrada das águas da chuva, bem como pela estrutura porosa da camada de resíduos e da camada de cobertura, tem influenciado no aumento das concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni. Com relação

a condutividade observada é possível que Fe e Mn estejam complexados com moléculas orgânicas sendo pouco favoráveis à interferir na condutividade.

No piezômetro SPT 04 a infiltração das águas das chuvas e a presença de oxigênio dissolvido parecem estar influenciando no decréscimo das concentrações de metais, assim como no decréscimo da concentração de DQO, turbidez e cor.

Por sua vez, os metais parecem influenciar positivamente na turbidez e cor, o que também justifica a correlação positiva entre estes três parâmetros. Estas correlações podem estar relacionadas com diferentes fenômenos que na complexidade do ambiente são difíceis de serem identificados.

No piezômetro SPT 07 as concentrações dos metais monitorados estão sendo influenciadas positivamente pela infiltração das águas da chuva, que podem estar promovendo o deslocamento destes metais da fase sólida para fase móvel, ou seja para a água.

Wijsekara et al. (2014) também constataram correlação negativa entre a DQO e o pH no lixiviado do aterro sanitário de Gohagoda, em Kandy no Sri Lanka. Esta correlação foi justificada pelo fato do pH do lixiviado ser básico e o aterro estar em condições metanogênicas, sendo que durante a fase metanogênica, o hidrogênio e os produtos da fermentação anaeróbia produzidos na acidogênese e na acetogênese são bioconvertidos a metano e água, reduzindo consequentemente a concentração de DQO.

As correlações verificadas para o piezômetro SPT 08, apontam para comportamento semelhante ao verificado no piezômetro SPT 07.

A partir da matriz de correlações, representada na tabela 40, que correlaciona os resultados obtidos para os quatro piezômetros, pode ser verificado que, no geral, os únicos metais presentes na água subterrânea da área estudada que apresentam correlações entre si são Fe e Mn. Além disso, as correlações apontam para possível influência de baixos pH na elevação das concentrações de Fe e Mn, e talvez este seja um dos motivos da correlação entre estes dois metais.

Wijsekara et al. (2014), também verificaram correlação negativa entre pH e metais, tais como Mn e Cr, associado este comportamento à possível dissolução destas espécies metálicas em baixos pH.

O pH, no geral, também pode estar influenciando positivamente na cor aparente, turbidez e na presença de Cr, pois apresentam correlações positivas.

Tabela 40. Correlações de Pearson entre parâmetros da água dos quatro piezômetros.

	OD	pH	Cond.	Cor ap.	Turbidez	DQO máx.	DQO mín.	Fe	Mn	Cr	Ni	Prec.	Nível
OD	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	0,184	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Condutiv.	0,130	-0,472*	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cor ap.	-0,239	0,371	-0,273	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Turbidez	-0,295	0,026	0,071	0,706**	1	-	-	-	-	-	-	-	-
DQO máx.	-0,355	0,644**	-0,400*	0,762**	0,381*	1	-	-	-	-	-	-	-
DQO mín.	-0,341	0,662**	-0,402*	0,766**	0,376	0,997**	1	-	-	-	-	-	-
Fe	-0,366	-	-0,195	-0,108	-0,003	-0,298	-0,307	1	-	-	-	-	-
Mn	-0,294	0,592**	0,578**	-0,307	0,105	-	-	0,617**	1	-	-	-	-
Cr	-0,082	0,841**	-0,271	0,939**	0,624**	0,518**	0,530**	-0,148	-	1	-	-	-
Ni	-0,155	0,438*	-0,194	0,089	-0,048	0,315	0,321	0,100	0,374	0,101	1	-	-
Prec.	0,213	-0,070	-0,014	-0,375	-0,177	-0,327	-0,332	0,125	0,114	-0,307	0,422*	1	-
Nível	-	0,032	0,143	-0,386*	-0,194	0,068	0,070	-0,002	0,161	-	0,518**	0,168	1
	0,417*									0,492**			

Fonte: Elaborado pela autora. Cond. – Condutividade; Cor ap. – Cor aparente; Prec. – Precipitação; Nível – Nível água subterrânea *. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

Embora a matriz de correlações de Pearson, entre os resultados dos parâmetros observados nos quatro piezômetros tenha apontado alguns comportamentos comuns da área, pode ser verificado que há diferença nas correlações obtidas de um ponto ao outro. Por exemplo, o piezômetro SPT 04 é o único onde as correlações indicam que a entrada de água da chuva e o aumento da concentração de OD estão influenciando no decréscimo das concentrações de metais.

De acordo com Bozkurt, Moreno e Neretnieks (2000, p. 108, tradução nossa), devido à grande heterogeneidade do aterro, diferentes partes deste evoluem em diferentes ritmos. Podendo haver, portanto, partes que entram na fase húmica enquanto outras não atingirão esta fase ao mesmo tempo. Quando a produção de metano estiver cessada e a matéria orgânica facilmente degradada tiver se esgotado, inicia a fase húmica.

A intrusão de oxigênio pode então levar ao desenvolvimento de condições de oxidação no aterro, permitindo que um conjunto de reações ocorra. Uma vez que condições ácidas são estabelecidas no aterro e a água capilar torna-se oxidante, pode ser esperado um aumento na solubilidade e na lixiviação de metais. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 108, tradução nossa). Sulfetos e matéria húmica ao serem oxidados liberam os metais com os quais têm ligações. Uma vez liberados, os metais são solubilizados e mobilizados pelo pH baixo, causado pela presença de ácidos sulfúrico e carbônico, originados na oxidação dos sulfetos e na degradação da matéria orgânica, respectivamente. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, tradução nossa).

Com isso, o fluxo de água levará poluentes para fora do aterro. Os metais também sairão do aterro por difusão, o qual em um período de tempo mais longo pode ser um importante mecanismo de transporte. Alguns dos metais comuns, tais como Ferro e Alumínio, quando oxidados podem formar fortes adsorventes “naturais”. Hidróxido de Ferro Férrico (Fe (III)) presente no material ou resultante de uma corrosão de materiais que contenham Ferro, é um potencial adsorvente para muitos dos metais de interesse. Ele exhibe uma extensa área superficial, que proporciona uma elevada capacidade de sorção. (DZOMBAK; MOREL, 1990 apud BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 108, tradução nossa).

Como o Ferro é bastante comum nos depósitos de resíduos, em certas circunstâncias ele pode contribuir com uma ampla capacidade de sorção e reduzir a mobilidade dos metais potencialmente tóxicos. No entanto, durante a fase de oxidação, compostos de enxofre presentes nos resíduos, como os sulfetos metálicos, também serão oxidados, resultando na liberação dos

metais ligados a eles. Metais ligados a carbonatos podem se dissolver se o pH for reduzido ou se a pressão parcial do dióxido de carbono decrescer. (BOZKURT; MORENO; NERETNIEKS, 2000, p. 108, tradução nossa).

5.7.2 Migração dos metais para as águas superficiais

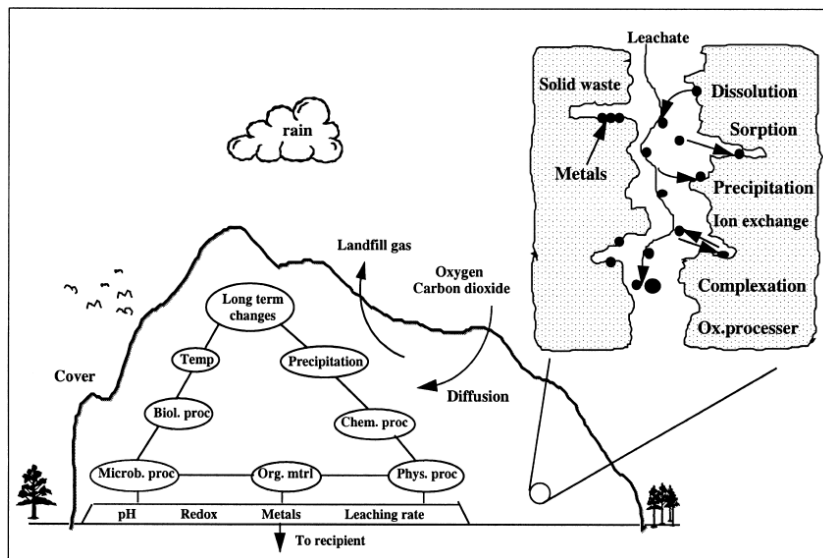
Quatro fatores corroboram para hipótese de migração dos metais presentes nas águas subterrâneas da área estudada:

1. As elevadas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni, observadas nas águas subterrâneas, tanto nos pontos mais distantes (SPT 02 e SPT 07), assim como nos pontos mais próximos ao arroio João Correa (SPT 04 e SPT 08) aliadas a direção do fluxo das águas subterrâneas, é um forte fator a contribuir para migração dos metais;
2. A capacidade de troca de cátions do solo de 41,54 mmol/kg é baixa;
3. Em todas as amostras coletadas, com exceção da amostra coletada em janeiro de 2017, foi observado aumento da concentração de pelo menos um dos quatro metais monitorados, quando comparadas as concentrações dos pontos mais distante (SPT 02 ou SPT 07) para os pontos mais próximos (SPT 04 e SPT 08) ao Arroio João Correa. Este comportamento foi evidente para Fe e Mn, conforme as figuras 28 e 34;
4. Elevadas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni foram detectadas no sedimento do Arroio João Correa em ponto a jusante da área estudada, o qual está sob influência das águas subterrâneas altamente contaminadas por estes quatro elementos.

De acordo com Bozkurt, Moreno e Neretnieks (2000, p. 107, tradução nossa), quando os resíduos sólidos entram em contato com a água, tais como infiltração das águas da chuva ou águas subterrâneas, os metais são lixiviados. Desta forma, o fluxo da água transporta os metais lixiviados para jusante, onde eles podem precipitar ou participar de novas reações químicas conforme as condições ambientais locais.

As substâncias que são dissolvidas pela lixiviação vão influenciar nas características químicas do lixiviado gerado, alterando também efeitos de complexação ou sorção dos metais presentes. A figura 37 é uma representação esquemática destes processos, conforme Bozkurt, Moreno e Neretnieks (2000).

Figura 37. Ilustração esquemática dos processos em um aterro.



Fonte: Bozkurt, Moreno e Neretnieks (2000).

Na etapa de diagnóstico ambiental Gomes et al. (2016) não observaram influência das águas subterrâneas com elevadas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni nas águas superficiais do Arroio João Correa e da vala de drenagem. Por este motivo, no presente estudo, além do monitoramento das águas superficiais em pontos sob influência e fora da influência das águas subterrâneas, foram também monitorados os sedimentos do Arroio João Correa, considerando a hipótese de que os metais provenientes das águas subterrâneas da área estudada estariam migrando para o sedimento do arroio.

De fato, os testes ANOVA e de Tukey não apontaram diferenças significativas entre as águas do Arroio João Correa a montante e a jusante e da vala de drenagem a jusante da área estudada, quanto às concentrações dos quatro metais monitorados. Esta constatação está de acordo com o que Gomes et al. (2016) verificaram.

No entanto, o teste ANOVA, realizado para as amostras de sedimento, apontou diferenças significativas entre as concentrações de metais do ponto a montante para o ponto a jusante da área estudada no Arroio João Correa. Isto porque, no ponto a jusante as concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni no sedimento ficaram 188%, 153%, 98% e 275%, respectivamente, mais altas que no ponto a montante.

O sedimento no ponto a jusante do arroio apresentou durante todo o período de monitoramento aparência e consistência de lodo anaeróbico. Isso é possível, dado que, este ponto localiza-se muito próximo à estação de bombeamento, que conduz as águas do arroio para o Rio dos Sinos, e é neste ponto onde todas as contribuições do arroio se acumulam.

Ao estudarem lodos de estações de tratamento de esgoto na China, Jiancheng et al. (2016, tradução nossa) verificaram que em lodos anaeróbios o Cromo esteve presente principalmente nas formas fracamente mobilizáveis e estáveis (as duas frações que indicam menor mobilidade), Mn esteve presente preferencialmente nas formas estáveis e Ni esteve presente na fração relativamente estável durante o tratamento do esgoto.

Shrivastava e Banerjee (2003, tradução nossa) ao estudarem lodo de uma estação de tratamento de esgoto na Índia também verificaram que Cr e Ni se associaram principalmente com a fração estável.

Com base no acima exposto, sabe-se que os metais pesados, oriundos das águas subterrâneas contaminadas, estão mantendo-se preferencialmente no sedimento com aparência de lodo anaeróbio. Isto ocorre devido a presença de matéria orgânica, ao pH mais elevado e a mecanismos tais como bioissorção e formação de sulfetos metálicos precipitados, conforme observado por Bertocini e Mattiazzo (1999) e Shrivastava e Banerjee (2003).

6 CONCLUSÃO

O monitoramento, conduzido durante o período compreendido entre 06 de dezembro de 2016 a 23 de maio de 2017, foi fundamental para confirmar a intensa contaminação por Fe, Mn, Cr e Ni das águas subterrâneas na área estudada, bem como a possível migração destes metais para o sedimento do Arroio João Correa, a partir do fluxo da água subterrânea.

As fortes correlações verificadas entre Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas evidenciaram que estes metais tenham sido originados dos resíduos dispostos na área. Para corroborar com esta afirmação foi verificado que alguns parâmetros das águas subterrâneas são semelhantes em concentração aos parâmetros encontrados em lixiviados, tais como Mn e Cr, pois ultrapassaram os valores máximos para a faixa em que se enquadram os lixiviados brasileiros.

No geral, foi observado que as águas da chuva e a elevação nas concentrações de oxigênio dissolvido, assim como a queda do pH, são favoráveis ao aumento nas concentrações de metais nas águas subterrâneas, em especial para Fe e Mn.

O fluxo das águas subterrâneas em direção às águas superficiais foi confirmado durante o monitoramento que fez parte do presente estudo. Em todas as datas de monitoramento as cotas do lençol freático indicaram que as águas subterrâneas vão em direção ao Arroio João Correa. O fluxo em direção à vala de drenagem, localizada a noroeste da área, não foi possível de ser confirmada, uma vez que o número limitado de piezômetros monitorados não permitiu chegar a esta conclusão.

Embora não tenha sido verificada maior contaminação por Fe, Mn, Cr e Ni das águas superficiais de montante para jusante da área, diferenças significativas entre os sedimentos do Arroio João Correa apontaram para contaminação mais elevada no ponto a jusante, dado que as concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni ficaram 188%, 153%, 98% e 275%, respectivamente, mais altas no ponto a jusante que no ponto a montante.

As constatações acima descritas são fortes evidências de que além de contaminar as águas subterrâneas e o solo com metais pesados, o depósito de resíduos, existente na área está contribuindo para o aporte destes elementos nos corpos de águas superficiais próximos, preferencialmente no sedimento.

Considerando as etapas de degradação que os resíduos sofrem a longo prazo, a atenuação constatada nas concentrações de Fe, Mn, Cr e Ni, durante o período de monitoramento, não pode ser considerada constante a partir deste ponto.

O ponto do arroio, onde foram verificadas as elevadas concentrações de metais no sedimento, fica próximo à casa de bombas que leva a suas águas ao Rio dos Sinos.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Alterações na mobilidade dos metais presentes no sedimento do arroio e sua migração para as águas que são bombeadas para o Rio dos Sinos são importantes hipóteses a serem investigadas, considerando os riscos a que estariam sujeitos a população e toda a biota que dependem deste rio. Sem contar o rio como mais um dos caminhos de contaminação. Com base nisto sugere-se para trabalhos futuros monitorar a água e sedimento no ponto onde as águas do Arroio João Correia chegam no Rio dos Sinos.

REFERÊNCIAS

ABREU, Eliana, M. A.; FERNANDES, Antonio, R.; RUIVO, Maria, L. P. Variação temporal e vertical de atributos químicos de um gleissolo do Rio Guamá cultivado com canaranas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 2, p. 277-285, 2007. Disponível em: <<http://eds.b.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=2&sid=85ce532b-6e1e-4bb6-b6a8-39d15bf69ceb%40sessionmgr103&bdata=Jmxhbmc9cHQYnImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=edssci.S0100.06832007000200010&db=edssci>>. Acesso em: 23 jul. 2017.

ALBERTE, E. P. V.; CARNEIRO, A. P.; KAN, L.. Recuperação de áreas degradadas por disposição de resíduos sólidos urbanos. **Diálogos e Ciência**, Ano III, n. 5, jun. 2005. Disponível em: <http://www.ftc.br/revistafsa/upload/20-06-2005_11-50-14_linkan.pdf>. Acesso em: 19 mai. 2015.

ALMEIDA, Tania Leme. **Implicações ambientais dos processos de atenuação de lixiviado em locais de disposição de resíduos sólidos urbanos**. São Carlos, 2009. 328 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **R. Bras. Ci. Solo**, v.22, n.2, p. 345-353, 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-06831998000200021&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 08 set. 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Method for the Examination of Water and Wastewater**. Washington DC, 20th edition, 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Method for the Examination of Water and Wastewater**. Washington DC, 22th edition, 2012.

ANICETO, Keila Cristina Pereira; HORBE, Adriana Maria Coimbra. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazona, Brasil. **Acta Amazonica**, v.42, n.1, p. 135-148, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000100016>. Acesso em: 10 jul. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15847: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga**. Rio de Janeiro, 2010.

BENTO, Fatima Menezes; CAMARGO, Flávio A. de Oliveira; OKEKE, Benedict; FRANKENBERGER-JÚNIOR, Willian Thomas. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 34, n. 1, p. 65-86, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-8382200300050002>>. Acesso em: 25 jun. 2016.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodos de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, v.23, n.3, p. 737-744, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v23n3/29.pdf>. Acesso em: 08 set. 2016.

BHAGURE, Ganesh Ramdas; MIRGANE, S. R. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 173, n. 1-4, p. 643-652, 2011. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-010-1412-9>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

BIDDAPPA, C.C; CHINO, M.; KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two Japanese soils. **Plant and soil**, v. 66, p. 299-316, 1982. Disponível em: <http://eds.b.ebscohost.com/eds/detail/detail?sid=8ee2b934-0243-4018-ada9-33d3c5f25235%40sessionmgr101&vid=0&hid=111&bdata=Jmxhbmc9cHQYnImc2l0ZTl1ZHMtbG12ZQ%3d%3d#AN=edsjsr.42933997&db=edsjsr>. Acesso em 27 set. 2016.

BJERG, Poul I.; TUXEN, Nina; REITZEL, Lotte Ask; ALBRECHTSEN, Hans Jorgen; KJELDSSEN, Peter. Natural attenuation processes in landfill leachate plumes at three Danish sites. **Ground Water**, v. 49, n. 5, p. 688-705, 2011. Disponível em: < <http://eds.b.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?sid=0a770792-77b4-450f-82a9-00bb5a781d70%40sessionmgr101&vid=2&hid=104>>. Acesso em: 21 ago. 2016.

BORTOLIN, José Ricardo Melges. **Monitoramento temporal da pluma de contaminação no aterro de resíduos urbanos de Rio Claro (SP) por meio do método geofísico da eletrorresistividade**. Rio Claro, 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Programa de Pós-Graduação em Geociências, Área de Geociências e Meio Ambiente. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2009.

BORTOLIN, José Ricardo Melges; MALAGUTTI FILHO, Walter. Monitoramento temporal da pluma de contaminação no aterro de resíduos urbanos de Rio Claro (SP) por meio do método geofísico da eletrorresistividade. **Geol. USP, Sér. Cient.**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 99-113, dez. 2012. Disponível em: <www.igc.usp.br/geologiausp>. Acesso em 23 abr. 2016.

BOZKURT, S.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. Long-term processes in waste deposits. **The Science of the Total Environmental**, v. 250, n. 1-3, p. 101-121, abr. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969700003703>> Acesso em: 13 jul. 2016.

BRAZ, Anderson Martins de Souza. **Coefficiente de distribuição de metais pesados em solos paraenses**. Piracicaba, 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado em ciências). Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizante e corretivos**. Brasília, 2014, 220 p. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-in-5-analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2017.

CHARBENEAU, Randall J.; BEDIANT, Philip B.; LOEHR, Raymond C. **Groundwater Remediation**. Technomic Publishing Company, Inc: Lancaster, Pennsylvania, USA. 1 ed. v. 8. 1992. 185p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. 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. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 28 mai. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 396, de 03 de abril de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 28 mai. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 28 mai. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012**. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em: 28 mai. 2017.

DERMONT, G.; BERGERON, M.; MERCIER, G.; RICHER-LAFLÈCHE, M. Metal-contaminated soils: Remediation practices and treatment technologies. **Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management**, v. 12, n. 3, p. 188-209, jul. 2008. Disponível em: < <http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/%28ASCE%291090-025X%282008%2912%3A3%28188%29>>. Acesso em: 05 ago. 2016.

ELIS, Vagner Roberto. Geofísica aplicada à caracterização de áreas de disposição de resíduos. In: III Workshop de Geofísica Aplicada À Engenharia e Meio Ambiente, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: IAG/PUC, 2003. p. 63-75.

EHRIG, H. J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, n. 1, p. 53-68, 1983. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0734242X8390024>>. Acesso em: 07 jul. 2017.

EVANKO, Cintia R.; DZOMBAK, David. A. **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater**. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC), Pittsburgh, 1997. Disponível em: < <https://clu-in.org/download/toolkit/metals.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2016.

FUZZI, Fernanda Regina; LEAL, Antonio Cezar. Resíduos sólidos urbanos no município de Pirapozinho, São Paulo, Brasil: Impactos socioambientais decorrentes da disposição em local inadequado (lixão) e dificuldades e desafios na organização dos catadores de materiais recicláveis. **Geosaberes**, Fortaleza, v. 6, n. 3, p. 217-229, Fev. 2016. ISSN: 21780463.

GOMES, Luciana Paulo et al.. Resíduos Sólidos: Estudo de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. **Programa de Pesquisa em**

Saneamento Básico (PROSAB), São Leopoldo, 2009. Disponível em: <http://finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_3.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2016.

GOMES, Luciana P.; COELHO, Osmar; CAETANO, Marcelo O.; MIRANDA, Luis A. S.; GARCIA, Ana; FOLLETO, Flávio A.; ROSENBACH, Caroline, M. C.; STOCKMANN, Ádrian J. **Avaliação ambiental para definição de plano de recuperação de área degradada no município de São Leopoldo-RS – PRAD JCorrea**. São Leopoldo, 2016.

HALOI, Nabanita; SARMA, H. P. Heavy metal contaminations in the groundwater of Brahmaputra flood plain: an assessment of water quality in Barpeta District, Assam (India). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 10, p. 6229-6237, Out. 2012. Disponível em: <http://eds.a.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=14&sid=bc75e0bc-b7eb-44f8-ab0f-488556e85b60%40sessionmgr4007&bdata=Jmxhbmc9cHQtYnImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=79722233&db=fst>. Acesso em: 15 abr. 2017.

HUNG, Cao Vu; CAM, Bui Duy; MAI, Pham Thi Noc; DZUNG, Bach Quang. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in municipal sewage sludge from a river in highly urbanized metropolitan area in Hanoi, Vietnam: levels, accumulation pattern and assessment of land application. **Environmental Geochemistry & Health**, v. 37, n. 1, p. 133-146, Fev. 2015. Disponível em: <<http://eds.b.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=1&sid=a26dbc55-955f-4d7f-b522-4d77d2dfd1fd%40sessionmgr103&bdata=Jmxhbmc9cHQtYnImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#db=fst&AN=100256985>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Cidades**, 2016. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=431870&search=||info%20-%20informa%20-%20completas>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

IWAI, Cristiano Kenji. **Avaliação da qualidade das águas subterrâneas e do solo em áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos em municípios de pequeno porte: aterro sanitário em valas**. São Paulo, 2012. 270 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública). Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública. Faculdade de Saúde da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

JIANCHENG, Tu; GANG, Li; FENG, Wei; HUANHUAN, Wei; QINGLIANG, Zhao; YUQING, Zhang; GUANGYONG, Xie. Potencial risk and sequential speciation of heavy metals in sludge from anaerobic/oxic process system. **Oxidation Communications**, v. 39, n. 4-IV, p. 4014-4029, 2016. Disponível em: <http://eds.b.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?sid=922e982a-1736-421a-a1fb-ebf19fac26ab%40sessionmgr102&vid=3&hid=104>. Acesso em: 18 jun. 2017.

KJELDEN, Peter; BARLAZ, Morton A.; ROOKER, Alix P.; BAUN, Anders; LEDIN, Anna; CHRISTENSEN, Thomas, H. Present and long-term composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**, v.32, n. 4, p. 297-336, 2002. Disponível em: <https://cues.rutgers.edu/bioreactor-landfill/pdfs/15-Kjeldsenetall2002CritRevEnvSciLandfillLeachat.pdf>. Acesso em: 07 jul. 2017.

LANGE, Camila Neves. **Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão**. São Paulo, 2012. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

LONGE, E. O.; ENEKWECHI, L. O. Investigation on potential groundwater impacts and influence of local hydrogeology on natural attenuation of leachate at municipal landfill. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 133-140, dez. 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF03325971>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

LOU, Sha; LIU, Shuguang; DAI, Chaomeng; TAO, An; TAN, Bo; MA, Gangfeng; CHALOV, Roman Sergeevich; CHALOV, Sergey Romanovich. Heavy metal distribution and groundwater quality assessment for coastal area on a Chinese Island. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 733-745, 2017. Disponível em: <<http://eds.b.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=1&sid=f62c64b8-2638-4ead-a6b4-ac01916486bf%40sessionmgr104&bdata=Jmxhbmc9cHQtYnImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=122097964&db=a9h>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

MARTINS, Paula S. de Oliveira; ALMEIDA, Narcisa Furtado; LEITE, Selma G. Ferreira. Application of a bacterial extracellular polymeric substance in heavy metal adsorption in a co-contaminated aqueous system. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 39, p. 780-786, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822008000400034>>. Acesso em: 25 jun. 2016.

MOREIRA, César Augusto; DOURADO, João Carlos. Monitoramento da atenuação natural de pluma de contaminação pelo método de radar de penetração no solo (GPR). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, n. 4, p. 389-398, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbg/v25n4/a03v25n4.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2016.

MOURA, André Negrão. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando acidithiobacillus sp.** São Paulo, 2006. 251 f. Tese (Engenharia Hidráulica e Sanitária). Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

MULLIGAN, Catherine N.; YONG, Raymond N. Natural attenuation of contaminated soils. **Environment International**, v. 30, n. 4, p. 587-601, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412003002332>>. Acesso em: 21 ago. 2016.

NAMAGHI, Hadi Hajizadeh; KARAMI, Gholam Hossein; SAADAT, Saeed. A study on chemical properties of groundwater and soil in ophiolitic rocks in Firuzabad, east of Shahrrod, Iran: with emphasis to heavy metals contamination. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 174, n. 1-4, p. 573-583, 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10661-010-1479-3>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

NUNES, Cristina Cardoso; CORSEUIL, Henry Xavier. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Eng. San. Ambient.**, v. 12, n. 3, jul./set.

2007, p. 259-265. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522007000300005>>. Acesso em: 25 jun. 2016.

OLIVEIRA, Fernando Jorge Santos; JUCÁ, José Fernando Thomé. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 3, p. 211-217, set. 2004. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522004000300007&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 04 abr. 2016.

OLIVEIRA, Luis Fernando Coutinho; FREITAS, Jéssica Soares; GENEROSO, Camila Marques; FIA, Ronaldo. Sorção de elementos traços em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 9, n.3, p. 288-301, abr./jun 2014. Disponível em: <doi: 10.4136/ambi-agua.1274>. Acesso em: 27 abr. 2016.

POSTAWA, Adam; HAYES, Colin. **Best Practice Guide on the Control of Iron and Manganese in Water Supply**. IWA Publishing: Londres, 2013. Disponível em: <<http://eds.b.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=1&sid=b527eaff-7e1c-470a-92e0-451744b61c63%40sessionmgr101&bdata=Jmxhbm9cHQYnImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=697483&db=nlebk>>. Acesso em: 30 mai. 2017.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO LEOPOLDO (PMSL-RS). **Dados Gerais**, 2016. Disponível em: <<http://www.saoleopoldo.rs.gov.br/?titulo=Cidade&template=conteudo&categoria=21&codigoCategoria=21>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

RICH, Charlotte; GRONOW, Jan; VOULVOULIS, Nikolaos. The potential for aeration of MSW landfills to accelerate completion. **Waste Management**, v.28, n.6, p. 1039-1048, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X0700133X>. Acesso em: 30 jun. 2017.

RONQUIM, Carlos Cesar. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Campinas, 2010. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/31004/1/BPD-8.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2017.

SECRETARIA DO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL (SEMA). **Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos**, 2010. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/>> Acesso em: 21 jul. 2016.

SERRANO, Antonio; GALLEGO, Mercedes; GONZÁLEZ, Jose Luis; TEJADA, Manuel. Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 3, p. 494-502, fev. 2008. Disponível em: <[doi:10.1016/j.envpol.2007.04.015](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.04.015)>. Acesso em: 26 jun. 2016.

SHRIVASTAVA, Sujeet k.; BANERJEE, Dipak K. Speciation of metals in sewage sludge and sludge-amended soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.152, n.1-4, p. 219-232, 2004. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/B:WATE.0000015364.19974.36>>. Acesso em: 19 jun. 2017.

SINGARAJA, C.; CHIDAMBARAM, S.; SRINIVASAMOORTHY, K.; ANANDHAN, P.; SELVAM, S. A study os assessment of credible sources of heavy metals pollution vulnerability in groundwater of Thoothukudi Districts, Tamilnadu, India. **Water Qual. Expo. Health**, v.7, n.4, p. 459-467, 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12403-015-0162-x>>. Acesso em: 09 abr. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites**. EPA /540/R-95/512, 1995, Office of Research and Development, Washington, D.C.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank sites. OSWER Directive Number 9200.4-17P**. Washington (DC): Office of Solid Waste and Emergency Response, 1999. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-02/documents/d9200.4-17.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3015A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**. Revision 1, February 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Revision 1, February 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2017.

WIJAYA, Anugrah, R.; OHDE, Shigeru; SHINJO, Ryuichi; GANMANEE, Monthon; COHEN, Michael, D. Geochemical fractions and modeling adsorption of heavy metals into contaminated river sediments in Japan and Thailand determined by sequential leaching technique using ICP-MS. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.015>. Acesso em: 03 mai. 2017.

WIJESKARA, S. S. R. M. D. H. R.; MAYAKADUVA, Sonia, S.; SIRIWARDANA, A. R.; SILVA, Nalin; BASNAYAKE, B. F. A; KAWAMOTO, Ken; VITHANAGE, Meththika. Fate and transport of pollutants through a municipal solid waste landfill leachate in Sri Lanka. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 5, p. 1707-1719, set. 2014. Disponível em: <http://eds.a.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=3&sid=bb562064-be7e-4dc9-a7db-b102dce0e31d%40sessionmgr4007&bdata=Jmxhbm9cHQYnImc210ZT11ZHMtbGl2ZQ%3d%3d#db=iih&AN=97501267>. Acesso em: 14 jul. 2017.

WISZNIOWSKI J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. **Environ Chem Lett**, v. 4, n. 1, p. 51-61, Abr. 2006. ISSN: 1610-3661. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-005-0016-z>>. Acesso em: 23 abr. 2016.

ZHAOYONG, Zhang; ABUDUWAILI, Jilili; FENGQING, Jiang. Heavy metal contamination, sources, and pollution assessment of surface water in the Tianshan Mountains of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-014-4191-x>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

ZHU, Xu-Heng; LYU, Shuang-Shuang; ZHANG, Ping-Ping; CHEN, Xue-Gang; WU, Dai-Dai; YE, Ying. Heavy metal contamination in the lacustrine sediment of a plateau lake: influences of groundwater and anthropogenic pollution. **Environ Earth Sciences**, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12665-015-5036-9>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

