

SIMONE CRISTINA DE JESUS

**ESTUDO *IN SITU* E EM LABORATÓRIO DA MOBILIDADE
DE METAIS PESADOS EM SOLO**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil, para obtenção do título
de *Doctor Scientiae*

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

J58e
2009

Jesus, Simone Cristina de, 1977-

Estudo *in situ* e em laboratório da mobilidade de metais
pesados em solo / Simone Cristina de Jesus – Viçosa, MG,
2009.

xiii, 134f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Izabel Cristina d’Almeida Duarte Azevedo
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 122-126

1. Solos – Contaminação. 2. Solos – Percolação. 3. Metais
pesados. 4. Águas subterrâneas – Contaminação. 5. Poço
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.55

SIMONE CRISTINA DE JESUS

**ESTUDO *IN SITU* E EM LABORATÓRIO DA MOBILIDADE
DE METAIS PESADOS EM SOLO**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil, para obtenção do título
de *Doctor Scientiae*

APROVADA: 5 de março de 2009.

Prof. Roberto F. Azevedo
(Coorientador)

Prof. Eduardo Antônio G. Marques
(Coorientador)

Prof. Maurício Paulo F. Fontes

Profª. Rejane Nascentes

Profª. Izabel Christina d'A. Duarte Azevedo
(Orientador)

*Aos meus avós, Terezinha (in memoriam) e Osvaldino, pela confiança depositada
Ao meu marido, Luís Cláudio, pelo amor e compreensão
E as minhas filhas, Luana e Alice, os motivos das minhas conquistas*

Dedico a vocês mais essa vitória.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que em todos os momentos de minha vida está presente, guiando-me com sua luz divina.

À toda a minha família, especialmente minhas amadas filhas Luana e Alice, meu marido Luís Cláudio e meus avós Terezinha (*in memoriam*) e Osvaldino, pelo amor incondicional.

À professora Izabel Azevedo pela confiança, pela amizade, pelo incentivo e pela orientação no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada, por acreditar em mim.

À professora Rejane Nascentes pela orientação e principalmente pelo carinho e grande amizade em todos os momentos.

Aos professores Roberto Azevedo e Eduardo Marques pelas valiosas contribuições e sugestões.

Ao professor Maurício Fontes, sempre atencioso, que contribuiu muito para este trabalho.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Mecânica dos Solos DEC - UFV, em especial, Capelão, Julinho e Paulo P3. E aos funcionários do Departamento de Solos - UFV, José Francisco, Carlinhos, Cláudio e Fábio.

À secretária da pós-graduação, Cristina Beatriz, e a secretária do Departamento de Engenharia Civil, Cristina, pela amizade.

Aos meus ajudantes de laboratório Geraldo, Fernando Tatu, Leonardo e Diego pela ajuda importantíssima.

Aos queridos amigos, sempre disponíveis, Andréia, Adinele, Ana Amélia, Chicó, Lucas, Portelinha, Néia, Thatiana, Manu, Dani, Regina, Laíze, Janice, Joseane, Carla, Kathú, Rafael e Cinthia. Vocês estarão sempre no meu coração.

À Deborah Carneiro por todos os conselhos e pelo carinho.

E a todas as pessoas que me deram carinho e incentivos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Civil, pela oportunidade de realizar o curso de doutorado.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

BIOGRAFIA

Simone Cristina de Jesus, filha de Maria Terezinha de Jesus, nasceu em 22 de março 1977, na cidade de Visconde do Rio Branco - MG.

Em maio de 2002, graduou-se em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

Em abril de 2002, iniciou o Curso de Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

Em março de 2005, iniciou o Curso de Doutorado em Engenharia Civil, área de concentração em Geotecnia Ambiental, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – MG.

INDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Organização da tese.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Introdução.....	5
2.2 Características dos solos.....	6
2.3 Metais pesados.....	9
2.4 Características das águas subterrâneas.....	10
2.4.1 Contaminação das águas subterrâneas.....	12
2.4.2 Monitoramento das águas subterrâneas.....	17
2.4.3 Poços de monitoramento.....	17
2.5 Processos de transporte de contaminantes em meios porosos.....	19
2.6 Trabalho correlato.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Introdução.....	32
3.2 Geologia local.....	33
3.3 Localização da área em estudo.....	33
3.4 Caracterização da área em estudo.....	35
3.5 Ensaio de campo.....	39
3.5.1 Poços de injeção e de monitoramento.....	39
3.6 Ensaio de laboratório.....	55
3.6.1 Ensaio em coluna.....	55
3.6.2 Extração seqüencial.....	60
3.6.3 Ensaio de equilíbrio em lote.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 Poços de monitoramento.....	65

4.2 Ensaio em coluna.....	79
4.2.1 Condutividade hidráulica do solo residual maduro de gnaiss com água.....	79
4.2.2 Condutividade hidráulica do solo residual maduro de gnaiss com contaminante.....	82
4.2.3 Parâmetros de transporte.....	84
4.2.4 Argila dispersa em água.....	90
4.3 Isotermas de sorção para as amostras de referência de aluvião, colúvio e solo residual maduro de gnaiss.....	90
4.4 Extração seqüencial.....	97
4.4.1 Amostras de solo residual maduro de gnaiss do ensaio em coluna.....	97
4.4.2 Amostras deformadas coletadas nos furos F1 a F4 e amostras de referência.....	107
5 CONCLUSÃO.E SUGESTÃO.....	116
5.1 Conclusão.....	116
5.2 Sugestão.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
ANEXOS.....	127

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Isoterma linear	26
2.2 - Isoterma de Langmuir. (a) sorção em função da concentração; (b) gráfico usado para determinação de parâmetros	27
2.3 - Isoterma de Freundlich. (a) sorção como função da concentração; (b) gráfico ln-ln usado para determinação de parâmetros	27
2.4 - Localização do aterro na Base das Forças Canadenses, Borden, Ontario, Canada e locação da seção transversal A-A' e da rede de monitoramento de água	29
2.5 - Pluma de contaminação por cloreto ao longo da seção A-A' no aterro, em 1979. Valores em mg L ⁻¹	30
2.6 - Comparação entre: (a) Pluma de contaminação observada no aterro de Borden; (b) Pluma de cloreto simulada pelo modelo de transporte de soluto com fonte de concentração com crescimento gradual; (c) Pluma de cloreto simulada pelo modelo de transporte de soluto admitindo dois períodos diferentes de concentração de pico da fonte contaminante	31
3.1 - (a) Localização da Zona da Mata no Estado de Minas Gerais; (b) Localização do Município de Viçosa em relação a Belo Horizonte, MG	33
3.2 - (a) Localização do Departamento de Engenharia Civil - UFV e do Campo Experimental; (b), (c), (d) Campo Experimental de Geotecnia Ambiental – DEC/UFV (2008)	35
3.3 - Localização dos furos de medição do NA (SPT 1 a SPT 7)	37
3.4 - Perfil geológico-geotécnico na seção AA	38
3.5 - (a) Localização dos solos de referência e dos poços de injeção e de monitoramento na área e (b) Detalhe dos poços P1 a P6 e dos furos F1 a F4	40
3.6 - Poço 1 (Central): Poço de injeção e monitoramento	41
3.7 - Poço 2: Poço de monitoramento	42
3.8 - Poço 3: Poço de monitoramento	43
3.9 - Poço 4: Poço de monitoramento	44
3.10 - Poço 5: Poço de monitoramento	45
3.11 - Poço 6: Poço de monitoramento	46
3.12 - Curva granulométrica dos solos dos furos 1,3 e 4	49
3.13 - Curva granulométrica do solo do furo 2	49

3.14 - Detalhe do perfil geológico-geotécnico dos poços e dos furos F1 a F4 na seção AA	52
3.15 - Curva granulométrica do aluvião, colúvio e SRM de gnaiss	53
3.16 - Difratoograma da fração argila do aluvião	53
3.17 - Difratoograma da fração argila do colúvio	54
3.18 - Difratoograma da fração argila do SRM de gnaiss	54
3.19 - Curva granulométrica do SRM de gnaiss do ensaio em coluna	56
3.20 - Difratoograma da fração argila do SRM de gnaiss do ensaio em coluna	57
3.21 - Ensaio em coluna: a) Permeâmetro com os corpos de prova; b) Presença de pedregulhos nas amostras e c) Superfície rugosa dos corpos de prova.	58
3.22 - Mesa agitadora orbital - Modelo TE 140 – TECNAL - Lab. de Geotecnia Ambiental DEC/UFV	64
3.23 - Centrífuga Modelo CT 6000 - CIENTEC – Lab. de Geotecnia Ambiental DEC/UFV	64
3.24 - Amostras antes e após a centrifugação	64
4.1 - Níveis de água medidos nos poços de injeção e de monitoramento durante o monitoramento da primeira injeção (janeiro e fevereiro de 2007)	65
4.2 - Concentração de manganês na água dos poços durante o 1º monitoramento	67
4.3 - Concentração de zinco na água dos poços durante o 1º monitoramento	68
4.4 - Concentração de cádmio na água dos poços durante o 1º monitoramento	69
4.5 - Concentração de cobre na água dos poços durante o 1º monitoramento	70
4.6 - Concentração de chumbo na água dos poços durante o 1º monitoramento	71
4.7 - Concentração de cromo na água dos poços durante o 1º monitoramento	72
4.8 - Concentração de manganês na água dos poços durante o 2º monitoramento	73
4.9 - Concentração de zinco na água dos poços durante o 2º monitoramento	74
4.10 - Concentração de cádmio na água dos poços durante o 2º monitoramento	75
4.11 - Concentração de cobre na água dos poços durante o 2º monitoramento	76
4.12 - Concentração de chumbo na água dos poços durante o 2º monitoramento	77
4.13 - Concentração de cromo na água dos poços durante o 2º monitoramento	78
4.14 - Condutividade hidráulica nas amostras percoladas por água destilada: CP01, CP02, CP03, CP04, CP05, CP06, CP07 e CP08	80
4.15 - Condutividade hidráulica nas amostras de referência CP02 e CP08 percoladas por vários volumes de poros de água destilada	80
4.16 - Cátions presentes no efluente das colunas de solo percoladas por água destilada: (a) Na ⁺ , (b) Ca ²⁺ ; (c) Mg ²⁺	81
4.17 - Condutividade hidráulica em amostras percoladas por solução de metais: CP01, CP03, CP04, CP05, CP06 e CP07	82

4.18 - Concentração de cátions no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante: a) Ca^{2+} e (b) Mg^{2+}	83
4.19 - Curvas de eluição do Mn^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP06, (f) CP07	85
4.20 - Curvas de eluição do Zn^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP06, (f) CP07	86
4.21 - Curvas de eluição do Cd^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP06, (f) CP07	87
4.22 - Curvas de eluição do Cu^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04	88
4.23 - Isotermas de sorção para o Mn^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss	91
4.24 - Isotermas de sorção para o Zn^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss	92
4.25 - Isoterma de sorção para o Cd^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião e b) Colúvio	93
4.26 - Isotermas de sorção para o Cu^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss	94
4.27 - Isotermas de sorção para o Pb^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss	95
4.28 - Isotermas de sorção para o Cr^{3+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss	96
4.29 - Extração sequencial do Mn^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração	98
4.30 - Extração sequencial do Zn^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração	100
4.31 - Extração sequencial do Cd^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração	102
4.32 - Extração sequencial do Cu^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração	103
4.33 - Extração sequencial do Pb^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração	105
4.34 - Extração sequencial do Cr^{3+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração	106

LISTA DE TABELAS

2.1 - CTC e superfície específica dos principais argilo-minerais e frações silte e argila	9
2.2 - Valores máximos permitidos de metais pesados para alguns usos da água subterrânea e LQP	12
2.3 - Classificação dos problemas de qualidade da água subterrânea	14
2.4 - Principais compostos contaminantes das águas subterrâneas e atividades em que estão presentes	15
2.5 - Processos de transporte de contaminantes	20
3.1 - Características dos furos das sondagens no campo experimental	39
3.2 - Solução multiespécie de metais	47
3.3 - Tipo, peso específico dos sólidos e granulometria dos solos dos furos de sondagem	50
3.4 - Peso específico dos sólidos e granulometria dos solos de referência	53
3.5 - Análises químicas e físico-químicas dos solos de referência	55
3.6 - Peso específico dos sólidos e granulometria do solo do ensaio em coluna	56
3.7 - Análises químicas e físico-químicas do solo do ensaio em coluna	57
3.8 - Concentrações dos metais em cada solução do ensaio de equilíbrio em lote	63
4.1 - Valores de R_d e D_h determinados a partir das curvas de eluição	89
4.2 - Concentração de metais nas amostras de referência	107
4.3 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 1	108
4.4 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 2	108
4.5 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 3	109
4.6 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 4	109
4.7 - Faixas de concentrações de metais em solos citadas na literatura	110

RESUMO

JESUS, Simone Cristina de, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2009. **Estudo *in situ* e em laboratório da mobilidade de metais pesados em solo.** Orientadora: Izabel Christina d'Almeida Duarte Azevedo. Coorientadores: Roberto Francisco de Azevedo e Eduardo Antônio Gomes Marques.

O solo é capaz de depurar e imobilizar parte das impurezas nele dispostas, mas, no entanto, se sua capacidade de retenção é excedida pode ocorrer migração dessas substâncias para as águas subterrâneas. As propriedades filtrantes do solo estão relacionadas às suas características físico-químicas, mineralógicas, à variação da condutividade hidráulica e aos mecanismos de transporte e retenção que nele ocorrem à passagem de solutos como os metais pesados, por exemplo. Esses metais, tóxicos em determinadas concentrações, são contaminantes importantes. Em sua maioria apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo e na água subterrânea, mas, entretanto, alguns podem ter a mobilidade aumentada quando se encontram em competição com outros metais preferencialmente adsorvidos pelo solo. A determinação da mobilidade de metais pesados por meio de ensaios em laboratório não leva em consideração aspectos que ocorrem de fato no campo. Em campo, a mobilidade pode ser distinta daquela obtida em laboratório devido, principalmente, às heterogeneidades dos solos que compõem o perfil e de seus macro e microporos, aos diferentes valores de condutividade hidráulica, ao fluxo de água no solo que também está relacionado à pluviosidade do local, aos estados de tensão que influenciam a distribuição de vazios, aos efeitos de amostragem (perturbação do solo), dentre outros. Considerando esses aspectos, esse trabalho teve por objetivo avaliar a contaminação de solos *in situ*, aos quais se injetou uma solução sintética de chorume feita a partir de nitratos de seis metais pesados, em concentrações normalmente encontradas em aterros sanitários. A avaliação da contaminação foi realizada com base no monitoramento da água subterrânea, extraída de poços especialmente construídos para esse fim, e na determinação dos perfis de adsorção dos metais, por meio de extração seqüencial, em amostras de solo coletadas no campo, em pontos próximos ao ponto de injeção da solução. Tendo em conta a capacidade dos solos em adsorver os solutos, pretendeu-se obter uma estimativa da migração de contaminantes no perfil e o potencial de contaminação de águas subterrâneas. Com base nos resultados obtidos, a conclusão geral é que não houve

contaminação da água subterrânea. Não foi detectado, com base nas análises químicas das amostras de água retiradas dos poços, nenhum valor de concentração acima do de referência de qualquer dos metais injetados. Conclui-se, também, que os metais injetados tenham sido adsorvidos e/ou precipitados nas camadas de solo existentes (colúvio, aluvião, solo residual maduro de gnaiss) entre o poço de injeção e os furos dos quais se extraíram amostras indeformadas para as análises, tendo em vista suas capacidades de adsorção, verificadas no ensaio de equilíbrio em lote.

ABSTRACT

JESUS, Simone Cristina de, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, March of 2009. **Laboratory and in situ study of the mobility of heavy metals in soil.** Advisor: Izabel Christina d'Almeida Duarte Azevedo. Co-advisors: Roberto Francisco de Azevedo and Eduardo Antônio Gomes Marques.

The soil is capable of purifying and immobilizing part of the substances disposed, however, if its retention capacity is exceeded these substances may migrate to groundwater. The filtering properties of the soil are related to its physic-chemical and mineralogical characteristics, to the variation of the hydraulic conductivity and to the mechanisms of transport and retention that occur due to the passage of solutes, such as heavy metals, for example. These metals, toxic in certain concentrations, are major contaminants. Most of them present fairly limited mobility in soil and groundwater, but, however, some may have increasing mobility when they are in competition with other metals preferentially adsorbed by the soil. The determination through laboratory tests of heavy metals mobility does not take into consideration aspects that occur *in situ*. In the field, the mobility can be distinct from that obtained in the laboratory, primarily due to the different soils in the profile and their macro and micropores, the different values of hydraulic conductivity, the water flow in soil related to rainfall, the stress states that influence the voids distribution, the effects of sampling (soil disturbance), among others. Considering these aspects, this work aimed to evaluate the contamination of soils to which it was injected a solution from nitrates of six heavy metals, at concentrations normally found in landfills. The evaluation of contamination was accomplished by monitoring groundwater samples collected from wells constructed specially for that purpose; and by the determination of adsorption profiles of metals by means of sequential extraction in soil samples collected *in situ* close to the point of injection. Given the ability of soils to adsorb solutes, in this work it was intended to obtain an estimate of the migration of contaminants through soil profile and the potential for contamination of groundwater. Based on the results, the general conclusion is that there was no contamination of groundwater. The chemical analysis of the water samples did not detect any value of metal concentration above the reference. It appears that the injected metals have been adsorbed and/or precipitated in soil layers between the injection well and the holes from which undisturbed soil samples were extracted.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

Inúmeras atividades antrópicas no mundo moderno, como a mineração, a disposição inadequada de resíduos urbanos e industriais, o uso indiscriminado de defensivos agrícolas, vazamentos em dutos e tanques, falhas em processos industriais, problemas no tratamento de efluentes e acidentes no transporte de substâncias químicas dentre outras, representam algum tipo de risco de se tornarem fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas.

De modo geral, os depósitos de água subterrânea são bem mais resistentes aos processos contaminantes dos que os de água superficial, pois a camada de solo sobrejacente atua como filtro físico e químico, sendo capaz de depurar e imobilizar parte das impurezas nele dispostas. Entretanto, como a capacidade de atenuação natural do solo é limitada, quando a quantidade de resíduos nele disposta excede sua capacidade máxima de retenção poderá ocorrer uma constante migração descendente desses resíduos do solo para as águas subterrâneas.

Os metais pesados, tóxicos em determinadas concentrações, são contaminantes importantes. Estudos em ecossistemas têm indicado que áreas muitas próximas a complexos urbanos, zonas de mineração ou sistemas rodoviários principais, contêm concentrações anormalmente altas destes elementos. Em sua maioria apresentam mobilidade razoavelmente limitada no solo e na água subterrânea devido à sorção na superfície da fração sólida do meio poroso (FETTER, 1999). Entretanto, alguns metais podem ter a mobilidade aumentada quando se encontram em competição com outros metais preferencialmente adsorvidos pelo solo.

A composição mineralógica exerce extraordinária influência na retenção de metais pelo solo. Na maioria dos solos de clima tropical, devido à sua constituição principalmente oxídica, a adsorção de metais pesados é bastante intensa. Em relação aos solos tropicais brasileiros, estudos em laboratório (MATOS, 1995; COSTA, 2002; NASCENTES, 2003; NASCENTES, 2006) têm sido desenvolvidos, em especial sobre as interações que ocorrem entre este tipo de solo e soluções de metais pesados, já que estas interações podem modificar algumas propriedades do solo como a condutividade hidráulica.

Estudos em laboratório, entretanto, podem não levar em consideração aspectos que ocorrem de fato no campo. Em campo, a mobilidade pode ser distinta daquela obtida em laboratório devido, principalmente, às heterogeneidades dos solos que compõem o perfil e de seus macro e microporos, aos diferentes valores de condutividade hidráulica, ao fluxo de água no solo que está relacionado também à pluviosidade do local, aos estados de tensão que influenciam a distribuição de vazios, aos efeitos de amostragem (perturbação do solo), dentre outros fatores (FETTER, 1999).

Por exemplo, a maneira normal de determinar o coeficiente de dispersão, fator dependente da escala, é injetar um traçador em um aquífero e observar o desenvolvimento da pluma resultante. Um modelo de transporte de soluto é então construído e a distribuição de soluto calculada é ajustada aos dados observados no campo ajustando-se coeficientes de dispersão. Coeficientes de dispersão obtidos assim são parâmetros de ajuste de curva e não representam uma propriedade intrínseca do aquífero, especialmente quando o aquífero é admitido como homogêneo e é descrito por valores únicos de condutividade hidráulica e de porosidade.

Em estudos na escala de campo descobriu-se que o coeficiente de dispersão longitudinal, determinado a partir da equação de advecção-dispersão, aumenta com o comprimento do caminho de fluxo, devido às heterogeneidades mencionadas anteriormente. Com o aumento no comprimento da trajetória de fluxo, a faixa de valores de permeabilidade que afeta a taxa de fluxo subterrâneo também aumenta levando ao maior espalhamento da pluma de soluto (FETTER, 1999).

Na escala de uma coluna de solo de laboratório, o movimento de um soluto através de um meio poroso uniforme pode ser descrito pela equação de advecção-dispersão, que leva em conta os processos de advecção, difusão e dispersão na escala de poro.

Parte do princípio que o comportamento observado nos ensaios de laboratório corresponde ao comportamento de campo.

1.2 Objetivos

Com base no exposto anteriormente, essa tese tem por objetivo geral avaliar a contaminação dos solos do Campo Experimental da Geotecnia Ambiental (DEC/UFV), em condições de campo, aos quais se injetou uma solução sintética feita a partir de nitratos de seis metais pesados, em concentrações normalmente encontradas em percolados de aterros sanitários e comparar com os resultados de laboratório. A avaliação da contaminação será realizada com base no

monitoramento da água subterrânea e na determinação dos perfis de adsorção dos metais, por meio de extração seqüencial, em amostras de solo coletadas *in situ*, em pontos próximos ao ponto de injeção da solução. Com base na capacidade dos solos em adsorver os solutos, pretende-se obter uma estimativa da migração de contaminantes no perfil e o potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Como objetivos específicos pretendem-se:

- 1) Avaliar a mobilidade do manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e cromo injetados através de um poço diretamente na água subterrânea, por meio de análises químicas da água coletada em poços de monitoramento;
- 2) Avaliar a mobilidade e as formas de adsorção dos mesmos metais nos solos coletados próximo aos poços de monitoramento, por meio de extração seqüencial;
- 3) Realizar ensaios de equilíbrio em lote para determinar a capacidade dos solos em adsorver os metais estudados para comparações com resultados no campo.

1.3 Organização da tese

Esse trabalho está dividido em cinco capítulos incluído este de introdução.

O Capítulo 2 consiste de uma revisão bibliográfica, em que são abordados assuntos pertinentes a essa pesquisa, incluindo-se características dos solos estudados, alguns conceitos sobre metais pesados, características, processos de contaminação e programas de monitoramento de águas subterrâneas, processos de transporte de massa em meios porosos, além de trabalho correlato.

No Capítulo 3, descrevem-se os materiais e métodos utilizados, os ensaios executados e as análises realizadas.

No Capítulo 4, apresentam-se e discutem-se os resultados dos ensaios e das análises químicas realizadas em amostras da água subterrânea durante o monitoramento após a injeção da solução de metais, os perfis de adsorção dos metais aos solos determinados por meio de extração seqüencial em amostras deformadas coletadas nos furos próximos ao poço de injeção e nas amostras de referência, bem como as isotermas de sorção obtidas de ensaios de equilíbrio em lote em amostras de referência dos solos estudados.

No Capítulo 5, encontram-se as conclusões extraídas desse trabalho

Nos Apêndices I, II e III apresentam-se, respectivamente, as classificações dos solos retirados nos furos de sondagem; as características dos poços de monitoramento construídos; os valores de nível d'água medidos nos poços de injeção e de monitoramento; as concentrações médias dos metais estudados em amostras coletadas nos poços de injeção e de monitoramento, além das características dos corpos de prova indeformados ensaiados.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Historicamente, o solo tem sido utilizado por gerações como receptor de grande quantidade de poluentes resultantes da atividade humana. Com o aparecimento dos processos de transformação em grande escala a partir da Revolução Industrial, a liberação descontrolada de poluentes para o meio ambiente e sua conseqüente acumulação no solo e nos sedimentos sofreu uma mudança drástica de forma e de intensidade, explicada pelo uso intensivo dos recursos naturais e dos resíduos gerados pelo aumento das atividades urbanas, industriais, pecuárias e agrícolas.

O solo atua freqüentemente como filtro e é capaz de depurar e imobilizar parte das impurezas nele dispostas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo devido ao efeito cumulativo da disposição de resíduos sólidos urbanos, industriais, rejeitos de mineração, materiais tóxicos e radioativos, da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes. Quando a quantidade de substâncias contaminantes dispostas excede a máxima capacidade de retenção do solo, poderá ocorrer uma constante migração descendente de poluentes do solo para as águas subterrâneas (STIGLIANI, 1988). Ao contrário da poluição atmosférica e das águas superficiais, a poluição do solo e das águas subterrâneas não é visível, ocorrendo de forma silenciosa, mas não menos importante.

As propriedades filtrantes do solo estão relacionadas às suas características físico-químicas, mineralógicas, à variação da condutividade hidráulica e aos mecanismos de transporte e retenção que nele ocorrem à passagem de solutos. Pelo menos quatro mecanismos físico-químicos, advecção, difusão, dispersão e sorção, controlam o transporte de solutos no solo (KACZMAREK et al., 1997).

2.2 Características dos solos

Os solos têm sua origem imediata ou remota na decomposição das rochas pela ação das intempéries. Em função do processo de formação, Vargas (1981) dividiu os solos em quatro grupos: residuais, transportados, orgânicos e pedogênicos.

Solos residuais são aqueles formados a partir da decomposição ou degradação das rochas pelo intemperismo, que permanecem no local onde foram formados sem sofrer qualquer tipo de transporte (BLIGHT, 1997). Influenciam as características desses solos a rocha de origem, o clima, a topografia e as condições de drenagem. Normalmente são considerados não uniformes e apresentam espessura variável. Um solo residual pode ser classificado como maduro ou jovem. O solo residual maduro ocorre na superfície apresentando-se macroscopicamente homogêneo e isotrópico. O solo residual jovem, também denominado saprolito, ocorre abaixo do solo residual maduro e se apresenta heterogêneo e anisotrópico devido à presença das estruturas das rochas de origens.

Solos transportados são sedimentados por um agente transportador. Formam geralmente depósitos mais inconsolidados e fofos que os solos residuais e se encontram em profundidades variáveis. De um modo geral, são menos homogêneos que os solos residuais. Ocorrem em áreas mais restritas enquanto que os residuais são mais comuns e de ocorrência generalizada. De acordo com a capacidade do agente transportador podem exibir grandes variações laterais e verticais em sua composição, e podem ser aluviais, coluviais, sedimentares e eólicos.

Solos de aluvião são aqueles transportados pelas águas e depositados quando a corrente sofre diminuição de velocidade. Quando o transporte é realizado por grandes volumes de água formam-se os terraços aluvionais das margens e as planícies recentes dos deltas dos grandes rios. Inicialmente são carregados os detritos das erosões. Os primeiros a serem depositados são os grandes blocos e depois os pedregulhos. Ao perderem velocidade, sua capacidade de carrear sedimentos diminui e, então, os rios passam a depositar as camadas de areia e, em seguida, os grãos de menor diâmetro formando leitos de areia fina e silte. Por fim, somente os microcristais de argila permanecem em suspensão na água e sua sedimentação se dá por floculação. (VARGAS,1981)

Solos coluviais são aqueles cujo agente transportador é a gravidade, que faz cair massas de solo e rochas ao longo dos taludes. Também são conhecidos por depósitos de talus. Ocorrem, por via de regra, ao pé de escavações e encostas. Sua composição depende do tipo de rocha existente nas partes mais elevadas. O uso desses solos em projetos de engenharia é,

normalmente, desaconselhável por serem materiais não consolidados, permeáveis e sujeitos a escorregamentos. Os depósitos assim constituídos são formados por grãos de tamanho muito variável, inclusive blocos de rocha. Os grãos de argila são levados pelas enxurradas e carregados pelas ribeiras que descem a serra. Podem ser também encontrados em locais de topografia suavemente ondulada, resultado da erosão do topo dos morros e cuja deposição coluvial se deu nos vales. (VARGAS, 1981).

Uma vasta área do território brasileiro é recoberta por solos tropicais devido às condições favoráveis de formação e desenvolvimento (clima quente, alta pluviosidade e boas condições de drenagem). Estes solos podem ser tanto residuais quanto transportados.

Em uma definição estrita, solos tropicais são aqueles formados na faixa astronômica tropical ou em região de clima tropical úmido (MELFI, 1997), caracterizado por alta temperatura e alta pluviosidade, ocupando topografias planas a suaves onduladas e, raramente, montanhosas.

Todos os solos são formados por três fases: líquida, gasosa e sólida.

A fase líquida é constituída por água acrescida de minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos, formando a solução do solo.

A fase gasosa, que ocupa o espaço poroso do solo (principalmente macroporos), é preenchida pelo ar do solo ou outros gases.

A fase sólida compreende partículas constituídas por componentes inorgânicos (carbonatos, sulfatos, fosfatos, óxidos de ferro, alumínio e sílica e minerais primários e secundários, podendo conter também sais precipitados) e orgânicos (substâncias húmicas). Os componentes inorgânicos variam bastante em tamanho (argila, silte e areia) e exercem grande influência nas propriedades dos solos. Os componentes orgânicos, mesmo presentes em pequenas quantidades na superfície do solo, exercem grande influência em suas características e propriedades como, por exemplo, sua capacidade de troca catiônica (CTC).

A argila apresenta grande importância por ser a fração ativa do solo e que participa de praticamente todas as reações físico-químicas que nele ocorrem. Algumas partículas de argila, devido ao seu pequeno tamanho e formas achatadas, têm grandes superfícies específicas e possuem carga de superfície significativa sendo, por isso, muito importantes em processos de atenuação de contaminantes, pois podem interagir com os solutos.

Em solos de regiões tropicais, os minerais secundários componentes da fração argila mais importantes são a caulinita, o principal mineral silicatado (argilomineral do tipo 1:1), presente em

quantidade expressiva; a goethita e a hematita, os principais óxidos de ferro; e a gibbsita, praticamente o único óxido de alumínio presente nestes solos. A combinação desses componentes é responsável pela formação de agregações estáveis em presença de água, graças ao reconhecimento dos argilominerais pelos hidróxidos e óxidos hidratados que, além de reduzirem a capacidade de adsorção de água, atuam como agentes cimentantes naturais entre partículas. Contudo, todos eles mostram grande diversidade de características, como tamanho de partículas, faces expostas, graus de substituição isomórfica, grau de envelhecimento, etc., o que os induzem a comportamentos bem diferenciados quanto a importantes reações do solo. A diversidade das características é atribuída, principalmente, aos diferentes ambientes de formação a que esses minerais estão sujeitos. Pela sua formação e por influência de sua mineralogia, os solos altamente intemperizados e com carga variável apresentam boa profundidade, estrutura estável, boa porosidade e alta permeabilidade, alta acidez, baixa reserva de nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica (CTC), alta capacidade de adsorção aniônica (especialmente fosfato) e PCZ alto (FONTES et al, 2001). Na fração areia e silte, são encontrados principalmente quartzos, agregações lateríticas e, em menor escala, minerais pesados.

A capacidade de troca catiônica (CTC) expressa quantidade de cátions que o solo pode reter na forma de complexos de esfera-externa, representando a quantidade de cargas negativas do solo. A CTC pode estar relacionada, diretamente ou indiretamente, com o tipo e quantidade de argilominerais, teor de matéria orgânica, pH da solução do solo e adsorção específica de íons. Todos os minerais argílicos e a matéria orgânica possuem essa propriedade de adsorção de cátions, mas a caulinita, em particular, e os óxidos e hidróxidos livres, tão comuns nos solos tropicais, têm também a propriedade de adsorver ânions em quantidades significativas, dependendo do pH do meio (MACHADO, 2006).

Na Tabela 2.1 apresentam-se valores atribuídos à capacidade de troca catiônica dos principais argilominerais e das frações silte e areia dos solos, bem como a sua superfície específica. Com base na capacidade dos solos em adsorver solutos, dá para se obter uma estimativa da migração de contaminantes no perfil e o potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Tabela 2.1 - CTC e superfície específica dos principais argilo-minerais e frações silte e argila

Mineral ou partícula	Superfície específica (m ² g ⁻¹)	CTC (cmol _c kg ⁻¹)
Caulinita	10 – 20	3 – 15
Ilita	70 – 120	10 – 40
Clorita	79 – 150	10 – 40
Vermiculita	300 – 500	100 – 150
Esmectita	700 – 800	60 – 150
Silte	< 1	muito pequena
Areia fina	< 0,1	muito pequena
Areia grossa	< 0,01	muito pequena

FONTE: BOHN et al., 1979

2.3 Metais pesados

Metais pesados, ou metais traço, é o termo empregado a um grande grupo de elementos traço, que são importantes tanto industrial quanto biologicamente. Apesar de não ser satisfatório do ponto de vista da química, o termo “metais pesados” é o mais amplamente reconhecido e utilizado para um grande grupo de elementos com densidade atômica maior que 6,0 g/cm³. Outros nomes têm sido usados para esse grupo de elementos, sendo “metais tóxicos” é menos apropriado ainda já que todos os elementos traço são tóxicos aos organismos vivos quando presentes em excesso (ALLOWAY, 1995).

Os metais pesados, grupo importante de contaminantes (MATOS et al, 1996), derivam de inúmeras fontes, que podem ser classificadas em aerossóis urbano-industriais, rejeitos líquidos e sólidos humanos e animais, mineração e indústrias, pesticidas agrícolas e material de origem dos solos.

Estudos sobre o comportamento de metais pesados têm indicado que a retenção desses elementos no solo depende da natureza da fase sólida e da proporção de seus constituintes, de propriedades da fase líquida e das espécies metálicas presentes na solução do solo (SPOSITO, 1984; YUAN & LAVKULICH, 1997; NAIDU et al., 1998).

De acordo com Alloway (1995), os metais pesados podem ser encontrados no solo nas seguintes condições: (a) na solução do solo; (b) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não-específica); (c) incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica); (d) participando de reações de precipitação e dissolução; (e) ligados a compostos

orgânicos. As duas primeiras formas são consideradas biodisponíveis e as outras três, não-disponíveis, a não ser que ocorram mudanças no ambiente, como pH, potencial redox, etc.

A concentração de metais pesados na solução do solo resulta do equilíbrio entre as reações de precipitação, dissolução, complexação e adsorção que, por sua vez, são influenciadas por diversos fatores, como: tipo de solo, clima, cultura e forma química dos elementos (COOKER & MATTHEWS, 1983). Entretanto, face às mudanças nos equilíbrios e formas químicas dos metais no composto (CHANG et al., 1984) e no solo e à possibilidade de superação da capacidade de retenção dos poluentes pelo mesmo, os metais poderão ficar disponíveis para lixiviação, especialmente, em condições ácidas, podendo vir a atingir as águas subterrâneas. Dentre as propriedades do solo que influenciam as reações dos metais e sua mobilidade no solo, incluem-se: superfície específica, textura, densidade aparente, temperatura, pH, potencial redox, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade de matéria orgânica, quantidade e o tipo de minerais de argila, tipo e quantidade de metais e competição iônica (MATOS, et al. 1999).

A capacidade de troca catiônica do solo é um dos mais importantes indicadores da capacidade de retenção de metais pesados na fase sólida do solo. Solos que apresentam valores mais elevados de CTC têm, em geral, maior capacidade de adsorção de metais que os de baixa capacidade de troca (LAKE, 1987).

A mobilidade dos metais está inversamente relacionada à sua adsorção no solo. O pH tem grande influência na adsorção de metais pesados, já que, em conjunto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas e hidrolisadas dos metais.

Estudos de mobilidade têm demonstrado, em geral, que os metais pesados Pb, Cr e Cu, quando dispostos sobre a superfície do solo, apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais dos solos contaminados, enquanto que Zn, Mn, Ni e Cd são relativamente mais móveis, proporcionando, deste modo, maior risco de contaminação da água subterrânea (MATOS et al., 1999).

2.4 Características das águas subterrâneas

A água é um dos recursos naturais mais importantes, cuja utilização deve ser feita de maneira a não comprometer a disponibilidade para as gerações futuras. Sua disponibilidade é hoje limitada não apenas quanto à quantidade, mas também pela qualidade.

A quantidade total de água no Planeta Terra é fixa e sua distribuição não é uniforme, concentrando-se os maiores volume nos oceanos (97,5%), restando uma pequena quantidade de água doce disponível (2,5%), da qual a maior parcela (68,9%) se encontra nas calotas polares e na forma de geleiras. Sendo assim, dos 2,5% da água doce em condições de ser explorada, física e economicamente pelo homem, as águas superficiais, (rios e lagos), representam somente 0,3% do total das reservas, enquanto as águas subterrâneas, que se encontram armazenadas no subsolo, em rochas chamadas de aquíferos, totalizam cerca de 30% (GIAMPÁ & GONÇALES, 2005).

As águas subterrâneas são de grande importância como fonte de suprimento hídrico em nosso país. Um dos maiores reservatórios de água doce do planeta, o Aquífero Guarani, localiza-se na Bacia Geológica do Paraná, ocupando cerca de 1.200.000 km², abrangendo quatro países do Mercosul: Uruguai, Argentina, Paraguai e Brasil. No Brasil são 840.000 km², distribuídos nos Estados do Mato Grosso do Sul, Rio Grande do Sul, São Paulo, Paraná, Goiás, Minas Gerais, Santa Catarina e Mato Grosso. As reservas hídricas do Aquífero Guarani poderiam sozinhas abastecer o planeta até o ano de 2.300 e o Brasil por 2.500 anos, desde que sejam utilizadas de maneira racional e controlada (GIAMPÁ & GONÇALES, 2005).

Devido ao custo relativamente baixo de captação e a serem geralmente de boa qualidade, as águas subterrâneas têm sido a fonte preferencial de suprimento em sistemas públicos, e largamente explorada para usos domésticos e industriais (BOVOLATO, 2007).

A qualidade da água subterrânea é representada através de diversos parâmetros, que traduzem suas principais características físicas, químicas e microbiológicas. O conjunto desses parâmetros é estabelecido por normas e legislações sanitárias que, por sua vez, definem um valor ou concentração a partir do qual seu consumo pode induzir danos à saúde. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA dispõe, na Resolução nº 396, de 3 de Abril de 2008, sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Na Tabela 2.2 encontram-se os valores máximos permitidos de metais pesados para alguns usos preponderantes da água subterrânea e Limite de Quantificação Praticável definidos pela Resolução nº 396, de 3 de Abril de 2008.

Tabela 2.2 - Valores máximos permitidos de metais pesados para alguns usos da água subterrânea e LQP

Metais pesados	Valores máximos permitidos				
	Consumo humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	*LQP
	-----mg L ⁻¹ -----				
Manganês	0,100	0,050	0,200	0,100	0,025
Zinco	5,000	24,000	2,000	5,000	0,100
Cádmio	0,005	0,050	0,010	0,005	0,005
Cobre	2,000	0,50	0,200	1,000	0,050
Chumbo	0,010	0,010	5,000	0,050	0,010
Cromo	0,050	1,000	0,100	0,050	0,010

* LQP - Limite de Quantificação Praticável: menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão, pelo método utilizado.

Embora em muitas regiões o uso do manancial subterrâneo seja complementar ao superficial, em outras áreas representa a principal fonte hídrica.

A recarga das águas no subsolo pode ser artificial ou pela transformação da água superficial em água subterrânea através da infiltração da água de chuva, do excesso da água de irrigação, da percolação proveniente dos rios, canais e lagos.

De modo geral, os depósitos de água subterrânea acham-se relativamente melhor protegidos dos agentes de contaminação que afetam rapidamente a qualidade das águas superficiais, pois a camada de solo sobrejacente atua como filtro físico e químico. Entretanto, os aquíferos subterrâneos possuem em sua extensão, diferentes camadas, que podem ser impermeáveis, pouco permeáveis ou permeáveis. Uma zona de aeração impermeável ou pouco permeável é uma barreira à penetração de contaminantes no aquífero, enquanto que as áreas de maior permeabilidade atuam como zona de recarga e podem sofrer interferência com o que ocorre na superfície do solo (MONTEIRO et al., 2008). Portanto, atividades realizadas em zonas de recarga dos aquíferos podem ameaçar a qualidade da água subterrânea.

2.4.1 Contaminação das águas subterrâneas

A contaminação de aquíferos ocorre onde o descarte da carga contaminante gerada pela atividade antrópica (urbana, industrial, agrícola e mineradora) é inadequadamente controlada e certos componentes excedem a capacidade de atenuação das camadas do solo.

Ao contrário da contaminação das águas superficiais, identificada na maioria das vezes, a contaminação das águas subterrâneas não é visível e sua exploração é muito distribuída, dificultando assim a identificação do problema. A ação protetora ou de interrupção é aplicada tardiamente, além de que quando a contaminação se torna perceptível, geralmente já atingiu uma larga extensão (CUSTODIO et al., 1996), podendo haver a perda completa do manancial e, conforme o caso, dos mananciais vizinhos.

Há várias causas possíveis para a deterioração da qualidade da água subterrânea. Na Tabela 2.3 encontram-se descritas algumas causas e suas origens (FOSTER et al, 2006).

Os principais compostos contaminantes das águas subterrâneas estão presentes em diversas atividades antrópicas. Na Tabela 2.4 apresentam-se algumas destas atividades.

Foster et al. (2006) afirmam que o nitrato é o poluente de ocorrência mais freqüente nas águas subterrâneas. Além do uso de fertilizantes agrícolas e criação de animais, sistemas de saneamento *in situ*, quer por tanques sépticos ou fossas rudimentares, constituem outra importante fonte de presença de nitrato nas águas subterrâneas.

A atividade agrícola intensiva, com o uso indiscriminado de fertilizantes e defensivos agrícolas, pode comprometer a qualidade das águas. Os fertilizantes inorgânicos aumentam as concentrações de sais nos solos que por sua vez são lixiviados, atingindo os níveis freáticos e drenagens. Os defensivos agrícolas, pesticidas, herbicidas e fungicidas, contêm altas concentrações de metais pesados e compostos orgânicos, sendo que alguns podem ser capturados pelos constituintes do solo (argilo-minerais, óxidos e matéria orgânica) e outros podem atingir diretamente o freático.

Tabela 2.3 - Classificação dos problemas de qualidade da água subterrânea

Tipo de problema	Causa subjacente	Contaminantes principais
Contaminação do aquífero	Proteção inadequada de aquíferos vulneráveis contra emissões e lixiviados provenientes de atividades urbanas/industriais e intensificação do cultivo agrícola	Microorganismos patógenos, nitrato ou amônio, cloreto, sulfato, boro, arsênico, metais pesados, carbono orgânico dissolvido, hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, certos pesticidas
Contaminação no próprio poço ou captação	Poço ou captação cuja construção/projeto inadequado permite o ingresso direto de água superficial ou água subterrânea rasa poluída	Principalmente microorganismos patógenos
Intrusão salina	Água subterrânea salina (e às vezes poluída) que, por excesso de extração, é induzida a fluir para o aquífero de água doce	Principalmente cloreto de sódio, mas pode incluir também contaminantes persistentes produzidos antropicamente
Contaminação natural	Relacionada com a evolução química da água subterrânea e a dissolução de minerais (pode ser agravada pela poluição ocasionada pela atividade humana e/ou extração excessiva)	Principalmente fluoreto e ferro solúvel, às vezes sulfato de magnésio, arsênico, manganês, selênio, cromo e outras espécies inorgânicas

FONTE: FOSTER et al., 2006.

Os compostos orgânicos, como combustíveis, solventes aromáticos e orgânicos clorados são extremamente móveis (REBOUÇAS, 2006).

Tabela 2.4 - Principais compostos contaminantes das águas subterrâneas e atividades em que estão presentes

Contaminante	Atividade
Compostos Orgânicos Aromáticos	
Benzeno, etilbenzeno, xileno, tolueno	Solventes, gasolina, detergente
Álcali benzeno sulfonado	Detergente
Estireno (Vinil benzeno)	Plástico
Naphtaleno	Solvente, lubrificante, explosivo, fungicida
Hidrocarbonetos oxigenados	
Acetona, éter, varsol	Solvente, matéria prima industrial
Ácido fórmico	Pesticida, plásticos, refrigerantes
Metanol	Combustíveis, solvente, matéria prima industrial
Hidrocarbonetos com elementos específicos	
Aldrin, dieldrin, endrin, malathion	Inseticida
Bromacil	Herbicida
Tetracloroeto de carbono	Desengraxante, matéria prima industrial
Clordano	Inseticida, emulsão de óleo
Clorofórmio	Plásticos, refrigerantes
Clorometano	Refrigerante, herbicida, síntese orgânica
1,2 Dicloroetano	Desengraxante, solvente, aditivo de gasolina
Bifenil Policlorado (PCB)	Fluido de transformadores elétricos
Tetracloroetano	Removedor de tinta, solvente, matéria prima industrial
Tricloroetano	Pesticidas, desengraxante, solvente
Metais e cátions	
As	Inseticidas, herbicidas, medicamentos
Cd	Fungicidas, materiais fotográficos
Cu	Tintas, galvanoplastia, inseticidas
Cr	Galvanoplastias, tintas
Pb	Baterias, aditivo de gasolina, tintas
Hg	Aparatos elétricos inseticidas, fungicidas, bactericidas, indústria farmacêutica
Zn	Galvanoplastia, fungicidas, tintas
Não metálicos	
Amônia	Fertilizantes, matéria prima industrial, fibras sintéticas, fluidos
Cianetos	Produção de polímeros, metalurgia, pesticidas
Nitratos / Nitritos / Fosfatos	Fertilizantes, conservantes
Sulfatos / Sulfitos	Pesticidas, fertilizantes

FONTE: REBOUÇAS, 2006.

A facilidade de um contaminante atingir a água subterrânea depende de alguns fatores:

a. Tipo de aquífero

Os aquíferos freáticos são mais vulneráveis à contaminação que os confinados ou semiconfinados. Aquíferos porosos são mais resistentes dos que os fissurais, e dentre estes os mais vulneráveis são os cársticos. Segundo Foster et al., (2006), todos os aquíferos são vulneráveis a poluentes persistentes derivados de uma atividade contaminante de longo prazo.

b. Zona não saturada (profundidade do nível estático)

A zona não-saturada ou de aeração é de especial importância não apenas por representar a primeira linha de defesa natural contra a contaminação, mas também por possuir um ambiente favorável para a atenuação e eliminação de contaminantes (RIBEIRO et al., 2007). Atua como um reator físico-químico e quanto menor sua espessura, mais próximo a água do aquífero estará da superfície do solo e, portanto, mais susceptível à contaminação. Se a zona não saturada é mais espessa, maior é a ação da filtragem mecânica e ocorrem mais reações de óxido-redução e adsorção.

Vale lembrar que nem todos os perfis de subsolo e camadas subjacentes são igualmente eficazes na atenuação dos contaminantes, e os aquíferos serão particularmente vulneráveis à contaminação nos lugares onde há, por exemplo, rochas consolidadas muito fissuradas. O grau de atenuação varia muito de acordo com os tipos de contaminantes e processos associados a um dado ambiente hidrogeoquímico.

No caso de poluentes persistentes e móveis, a zona não-saturada poderá apenas induzir um atraso no tempo de chegada à água subterrânea, sem atenuação benéfica alguma (FOSTER et al., 2006).

c. Teor de matéria orgânica existente sobre o solo

Vários estudos têm mostrado que a matéria orgânica, mesmo em pequenas concentrações, é responsável por grande parte da retenção de contaminantes ao solo.

d. Tipo de óxidos e minerais de argila existentes no solo

Sabe-se que estes compostos, por suas cargas químicas superficiais, têm grande capacidade de reter uma série de elementos e compostos. Um contaminante após atingir o solo, poderá passar por uma série de reações químicas, bioquímicas, fotoquímicas e inter-relações físicas com os constituintes do solo antes de atingir a água subterrânea. Estas reações poderão neutralizar, modificar ou retardar a ação do contaminante.

2.4.2 Monitoramento das águas subterrâneas

Para minimizar os efeitos de eventual contaminação das águas subterrâneas, os aquíferos devem ser monitorados para evitar a degradação da água e evitar riscos à saúde da população.

De acordo com Hirata & Fernandes (2006), o principal enfoque, na maioria dos programas de monitoramento, é a determinação da distribuição espacial de qualidade da água e a variação desta com o tempo. Quatro tipos de monitoramento são descritos por Foster & Gomes (1989): a) monitoramento de detecção (ofensivo); b) monitoramento de prevenção (defensivo); c) monitoramento de avaliação; e d) monitoramento de vigilância do abastecimento de água potável.

O tipo de monitoramento a ser empregado neste trabalho é o de avaliação, de modo geral restrito a estudos acadêmicos ou para testes de novas metodologias de remediação.

O monitoramento do nível e da qualidade da água do aquífero é necessário para:

- a. Conhecer a qualidade natural da água daquele sistema;
- b. Coletar novos dados sobre o sistema aquífero para melhorar sua modelagem conceitual e numérica;
- c. Verificar as avaliações do perigo de contaminação da água;
- d. Confirmar a eficácia das medidas de proteção da qualidade da água.

O monitoramento da água subterrânea pode ser feito diretamente em corpos d'água, em poços de captação ou com a perfuração de poços de monitoramento, exclusivos para este fim, que alcançam o aquífero, permitindo a retirada de amostras para a realização de análises em laboratório.

2.4.3 Poços de monitoramento

A Norma da ABNT NBR 13895 - Construção de poços de monitoramento e amostragem fixa, condições exigíveis para a construção de poços de monitoramento de água subterrânea e dados mínimos para a apresentação de projetos de redes de monitoramento.

A rede de monitoramento deve possuir um ou mais poços localizados a montante da instalação a ser monitorada a fim de avaliar a qualidade original da água subterrânea, e pelo menos três poços a jusante da instalação, não alinhados e seguindo-se a direção do fluxo do aquífero, para avaliar possível interferência desta na qualidade original da água subterrânea.

Para a instalação dos poços de monitoramento faz-se a perfuração no solo de diâmetro não inferior a 200 mm, evitando o uso de fluidos de perfuração. Caso seja necessária a utilização do mesmo, este não deve interferir na qualidade da água a ser monitorada.

De acordo com a Norma, os poços de monitoramento são constituídos basicamente de:

a. Revestimento interno

- Tubos de aço inoxidável, ferro fundido ou plástico;
- Devido à praticidade, baixo custo, resistência e baixa reatividade, tubos de PVC rígido marrom são utilizados com mais frequência.

b. Filtro:

- Permite a entrada da água e impede a penetração de algumas impurezas plásticas;
- Normalmente é construído de tubo de PVC com ranhuras vazadas com largura de 2 a 3mm;
- Quando necessário, o filtro pode ser envolvido por uma manta de geotêxtil, a fim de evitar entupimento das ranhuras;
- Podem ocupar a extensão da zona saturada.

c. Pré-filtro:

- Ocupa o espaço anelar, entre o filtro e a parede de perfuração;
- É constituído de areia lavada de grãos quartzosos ou pedriscos de quartzos (inertes e resistentes).

d. Proteção sanitária:

- Tem a função de evitar que a água superficial contamine o poço através da infiltração pelo espaço anelar;
- É formada pelo selo sanitário (argamassa) e pela laje de proteção (cimento).

e. Tampão:

- Na extremidade superior instala-se um tampão removível que deve proteger contra a penetração de substâncias indesejáveis, que podem alterar os resultados;
- Na extremidade inferior, um tampão fixo, para evitar a entrada do material sólido dentro do poço.

f. Caixa de proteção:

- Dimensões suficientes para envolver a parte saliente do tubo de revestimento;
- Pode ser de alvenaria ou de tubo de aço, com tampa para melhor proteção;

g. Selo:

- Deve vedar o espaço anelar em torno do tubo de revestimento o suficiente para impedir a passagem de água de um nível para outro.
- Material vedante (bentonita, cimento);

h. Preenchimento:

- Toda extensão não saturada;

- Tem a função de fixar o tubo de revestimento e dificultar a penetração de líquidos provenientes da superfície, em toda a extensão não saturada;
 - Material impermeável (argila, solo da escavação).
- i. Guias centralizadoras:
- Têm a função de manter o tubo de revestimento centrado em relação ao eixo do poço.

Poços de monitoramento são exclusivos para se avaliar a qualidade da água subterrânea. No entanto, Hirata & Fernandes (2006) citam algumas limitações associadas à sua utilização:

- a. Ao posicionamento do poço de monitoramento no perfil de fluxo hidrogeológico;

O posicionamento não adequado de poços ou de seções filtrantes dos poços, não considerando as áreas de recarga e de descarga do aquífero, pode gerar fortes erros na interpretação dos resultados de amostragem de águas subterrâneas.

- Áreas de recarga e descarga e o fluxo vertical no poço;
 - Profundidade dos filtros e da pluma contaminante;
 - Mescla de água em poços com filtros longos.
- b. Aos aspectos construtivos do poço;
- Acabamento inadequado do poço e a contaminação superficial.
- c. A captura de um poço de monitoramento

Um dos maiores problemas da detecção da contaminação ou da avaliação de sua extensão reside na pequena abrangência da captura de um poço de monitoramento. Isso limita fortemente redes de monitoramento que objetivam caracterizar a qualidade geral do aquífero. Desta forma, ou há um número impressionante de poços exclusivos ao monitoramento ou eles terão de ser direcionados à detecção de pluma de maior expressão em área (fontes dispersas e multipontuais) ou a áreas mais vulneráveis, com maiores fontes de contaminação ou onde o recurso é mais importante.

2.5 Processos de transporte de contaminantes em meios porosos

A previsão quantitativa do transporte de contaminantes através do solo envolve a identificação dos mecanismos de controle, a formulação ou seleção de um modelo teórico, a determinação dos parâmetros relevantes e a resolução das equações que governam o problema em análise (CARVALHO et al., 1999).

Os principais processos de atenuação e eliminação de contaminantes ocorrem na zona não saturada do solo, onde o fluxo é normalmente lento, vertical e para baixo (MACHADO, 2006).

Os processos que regem o transporte de contaminantes em ambiente hidrogeológico foram agrupados em três grandes categorias: física, química e bioquímica, conforme mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Processos de transporte de contaminantes

Físicos	Químicos	Bioquímicos
Advecção	Sorção	Biodegradação
Dispersão	Decaimento radioativo	Biotransformação
Difusão molecular	Precipitação	
Retenção fluida	Co-precipitação	
Transporte coloidal	Oxi-redução	
	Complexação	

FONTE: (GILLHAM, 1981)

Esses processos são os responsáveis pelos fenômenos de atenuação, retardamento ou transformação dos diferentes grupos de contaminantes na zona não saturada, sendo que os processos físicos e químicos imperam na zona não-saturada e os fenômenos de diluição e dispersão ocorrem na zona saturada. No entanto, os processos físicos e químicos que ocorrem durante a interação com o ambiente hidrogeológico muitas vezes não são suficientes para causar uma atenuação sensível em muitas das substâncias contaminantes contidas dentro da pluma de contaminação (BAHIA, 2003).

No transporte de contaminantes através de camadas de solos argilosos saturados, os mecanismos de transporte mais importantes são os mecanismos físicos de advecção e difusão. No caso de transporte em aquíferos, a advecção e a dispersão são, usualmente, os mecanismos mais importantes.

Tão importantes quanto os vários mecanismos físicos que regem o transporte de contaminantes em solução em águas subterrâneas são os processos de transferência de solutos do fluido intersticial para as partículas sólidas do solo. Os processos de transferência dependem da constituição química do soluto: se são reativos ou não; orgânicos ou inorgânicos; dos constituintes e das características do solo, e do pH do sistema. Estes processos podem incluir reações de trocas iônicas – sorção, que inclui a adsorção e a dessorção; a precipitação que é a acumulação de material (solutos) na interface das partículas sólidas insolúveis; e a complexação que envolve a remoção de contaminantes da solução através da interação com a matéria orgânica presente no solo. Em geral, as reações químicas causam um retardamento do

fenômeno de transporte de poluentes em solos (COELHO et al., 2003). Tais processos podem ocorrer inteiramente na fase líquida ou promover a transferência do soluto entre esta e as outras fases (matriz sólida do meio poroso ou fase gasosa, na zona não saturada). Outros mecanismos são a biodegradação e o decaimento radioativo. Desta forma, a equação geral que rege o transporte dos contaminantes é uma expressão diferencial complexa, que compreende a combinação destes mecanismos, cuja resolução atualmente é realizada através de simulações por métodos numéricos e computacionais (MACHADO, 2006).

A maioria dos modelos de aplicação prática do transporte de contaminantes em meios porosos inclui somente os processos físicos de advecção, difusão molecular e dispersão, e o processo químico de adsorção.

Hipóteses simplificadoras são freqüentemente necessárias de modo a reduzir a equação geral de transporte de contaminantes a uma forma mais aplicável (SHACKELFORD, 1993):

- Admite-se o meio poroso como homogêneo, isotrópico e indeformável;
- Admite-se que o transporte é governado por fluxo estacionário e o fluido é suposto incompressível;
- Somente traços de concentração nos solutos são considerados de modo que variações na densidade do fluido devidas às variações nas concentrações do soluto podem ser desprezadas;
- Processos acoplados de fluxo são usualmente desprezados e somente as reações de troca equilibradas (reações de sorção reversíveis) são incluídas na modelagem de transporte de solutos reativos através de meios porosos.

Quando as hipóteses acima são aceitáveis, o transporte unidimensional de soluto através de um solo homogêneo saturado em regime permanente de fluxo é descrito pela equação de advecção-dispersão (FREEZE & CHERRY, 1979).

A advecção é o processo pelo qual os solutos são transportados pelo fluido (água, em geral), na direção das linhas de fluxo, como consequência de um gradiente na carga hidráulica total, sem que haja alteração de sua concentração na solução (SHACKELFORD, 1993). É o principal mecanismo de transporte de massa. Pode variar muito, em função da condutividade hidráulica do solo. Devido à advecção, solutos não reativos (espécies químicas que não estão sujeitas às reações químicas e/ou bioquímicas ou biológicas) são transportados com a mesma velocidade e direção do fluido ou velocidade de percolação. Esta velocidade representa o movimento do fluido dentro dos poros do meio. Maiores valores de advecção causam circulação mais rápida de uma

eventual pluma contaminante e, por sua vez, o aumento do volume de água afetado, dificultando eventuais processos de recuperação (remediação). No entanto, o transporte de solutos nunca ocorre apenas por advecção.

A difusão é o processo pelo qual tanto as espécies iônicas ou moleculares dissolvidas em água se movem de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. Este tipo de transporte ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido (FETTER, 1999). A difusão ocorre em solos a uma taxa definida pelo coeficiente de difusão efetiva, D_e (L^2T^{-1}).

À medida que o soluto é transportado através do meio poroso, o processo de dispersão atua de maneira a diluir o soluto e reduzir sua concentração (CARVALHO et al., 1999). A dispersão ou mistura mecânica de solutos é proporcionada por variações da velocidade de percolação média no meio poroso (FOLKES, 1982). Estas variações, em nível microscópico, podem estar relacionadas ao tamanho dos poros, já que alguns são mais largos do que os outros; ao comprimento da trajetória, devido à natureza tortuosa dos caminhos de fluxo existente em quase todos os materiais porosos; e ao atrito nos poros, que faz com que a velocidade de fluxo através dos poros do material seja maior no centro do que próximo às paredes dos poros (SHACKELFORD, 1993). Em uma escala macroscópica, admite-se que a dispersão possa ser causada por taxas de fluxo diferentes, resultantes de heterogeneidades tipicamente encontradas quando o transporte de massa ocorre em áreas relativamente extensas. Como a dispersão resulta de variações na magnitude da velocidade de percolação, o coeficiente de dispersão mecânica, dado pela Equação 2.1, é freqüentemente admitido como uma função desta velocidade, através da dispersividade do meio poroso na direção do transporte:

$$D_m = \alpha_L V_x^\beta \quad (2.1)$$

em que α_L é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte, e β é uma constante com valores entre 1,0 e 2,0, determinada empiricamente (FREEZE & CHERRY, 1979). Na maioria das aplicações, convencionou-se modelar o mecanismo de dispersão mecânica como uma função linear da velocidade intersticial do fluido (FREEZE & CHERRY, 1979), isto é, $\beta=1$, de modo que:

$$D_m = \alpha_L V_x \quad (2.2)$$

A dispersividade tende a ser um valor dependente da escala. Maiores valores de α_L estão associados a distâncias de transporte maiores (SHACKELFORD, 1993). Uma regra geral usada

para estimar a dispersão mecânica baseia-se na expressão da dispersividade longitudinal em função da distância de transporte L, sendo assim:

$$\alpha_L = 0,1 L \quad (2.3)$$

A dispersão do contaminante envolve também a mistura e o espalhamento do contaminante devido a heterogeneidades no aquífero (FREEZE & CHERRY, 1979).

A dispersão hidrodinâmica caracteriza-se pelo espalhamento do material em diferentes direções daquelas atribuídas ao movimento do fluido.

Como a dispersão mecânica - função dos gradientes de velocidade - traz como resultado variações de concentração muito semelhantes àsquelas criadas pela difusão molecular - função dos gradientes de concentração - estes processos são normalmente considerados em conjunto (FREEZE & CHERRY, 1979). Portanto, a dispersão hidrodinâmica é governada por dois mecanismos: a difusão molecular e a dispersão mecânica.

A representação quantitativa da dispersão hidrodinâmica em solos é dada pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h (L^2T^{-1}), determinado pelo somatório de duas parcelas:

$$D_h = D_m + D_e \quad (2.4)$$

A difusão, usualmente, controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica se o transporte de contaminante estiver ocorrendo em um solo com baixas velocidades de fluxo, podendo a dispersão mecânica ser negligenciada. Em alguns aquíferos, a velocidade de percolação é muito baixa, sendo a difusão o processo dominante.

Dentre os processos químicos que podem alterar a concentração de soluto no fluido percolante, a sorção/desorção e a precipitação/dissolução se destacam como os de maior importância na transferência de contaminantes entre as fases líquida e sólida do sistema.

Os processos de interação entre solo e soluto que merecem maior atenção são os que resultam na acumulação de soluto no solo, por sua transferência do fluido percolante para a fase sólida, onde fica retido. A retenção de substâncias é referida genericamente como sorção (HASSET & BANWART, 1989). Na verdade, quando o contaminante está associado à fase sólida, não é sabido se este foi adsorvido à superfície do sólido, absorvido na estrutura do sólido, precipitado na superfície do sólido, ou particionado na matéria orgânica (SPOSITO, 1984).

De acordo com Rowe et al. (1995), sorção é o processo em que um contaminante é removido da solução, independente da natureza do processo, que pode incluir troca catiônica ou partição de compostos orgânicos na matéria orgânica sólida. Deste modo, e de acordo com alguns autores

(MITCHELL, 1991; BOSCOV, 1997), a sorção incluiria os processos de sorção química, adsorção, absorção e troca iônica.

A sorção química corresponde ao processo em que o soluto é incorporado à partícula sólida por uma reação química.

A adsorção é definida como o processo físico-químico em que a atração molecular fixa os solutos à superfície dos sólidos, tais como matéria orgânica, rocha ou partículas de solos. As forças que atraem o soluto da fase líquida para a superfície das partículas sólidas podem ser físicas (forças eletrostáticas: atração e repulsão, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals e pontes de hidrogênio) ou químicas. Este processo é um dos mais importantes no controle da qualidade da água, sendo utilizado no tratamento tradicional da água de abastecimento e, mais recentemente, na recuperação de águas contaminadas (MELLO & BOSCOV, 1998).

A adsorção em solos ocorre principalmente nos argilominerais, que apresentam um desbalanceamento elétrico devido a substituições de cátions no retículo cristalino por outros de menor valência. O excesso de carga elétrica negativa é compensado por um acúmulo de íons de carga oposta e moléculas de água em torno da superfície da partícula.

A adsorção específica de metais pesados no solo envolve a substituição de ligantes na superfície e formação de complexos mono e binucleares (EGREJA FILHO, 2000)

A absorção ocorre quando o soluto sofre difusão no interior das partículas quando estas são porosas; o soluto é sorvido para o interior das partículas (BOSCOV, 1997).

Dessorção é o processo em que o soluto é liberado das partículas de solo para o fluido intersticial.

Muitos minerais e substâncias orgânicas em contato com a água são capazes de atrair moléculas de água ou íons ou liberar certos constituintes, por processos físico-químicos de simples adsorção, devido às forças eletrostáticas e, de sorção química, que é consequência da reação química entre o íon adsorvido e a superfície sólida adsorvente. Quando as espécies iônicas trocam as suas posições, o processo é chamado de troca iônica.

Os materiais que se comportam como adsorventes são os minerais de argila, óxi-hidróxidos de Fe e Al e as substâncias orgânicas (húmus), que são colóides eletronegativos, ou seja, têm uma carga superficial negativa capaz de fixar e trocar cátions.

Os íons adsorvidos podem ser trocados por outros, desde que se mantenha o equilíbrio elétrico, o que significa que a adsorção é reversível.

A adsorção de uma substância a partir de uma solução sempre envolve competição com o solvente e com outras substâncias presentes na solução pelos sítios de adsorção (BORGES, 1996).

A mineralogia influencia as características de adsorção de solos argilosos. De acordo com Shackelford & Daniel (1991), espera-se que a mineralogia afete o transporte de solutos reativos em argilas compactadas.

A extensão da sorção de um dado soluto é, freqüentemente, estimada por uma função de distribuição denominada isoterma de sorção, obtida em laboratório a partir de ensaios de equilíbrio em lote.

As isotermas de sorção são curvas determinadoras da partição do soluto entre as fases líquida e sólida em equilíbrio com diferentes concentrações de soluto, podendo assumir formas diversas – linear, côncava ou convexa, ou qualquer combinação destas. Equações teóricas são usualmente empregadas para ajustar as isotermas obtidas experimentalmente (REDDI et al., 2000).

Na situação mais simples, o processo de sorção pode ser modelado como linear (Figura 2.1) e reversível. Neste caso, a massa de soluto adsorvida por massa de solo, S , é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na solução, C_e , e a inclinação da reta ajustada corresponde ao coeficiente de distribuição constante, K_d ($M^{-1}L^3$). Esta relação é considerada uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes (ROWE et al., 1995).

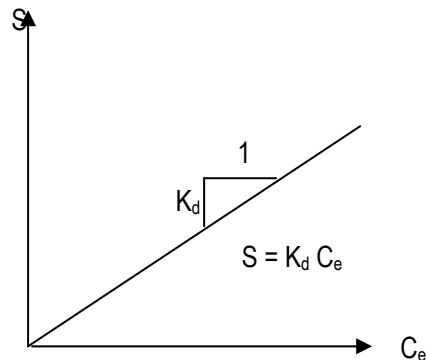
$$S = K_d C_e \quad (2.5)$$

Em muitas aplicações práticas, entretanto, as concentrações de solutos são suficientemente elevadas de modo que as isotermas de sorção não apresentam comportamento linear. Nestes casos, a relação entre a variação na concentração adsorvida pela partícula sólida e a variação na concentração de equilíbrio da espécie química é representada pelo coeficiente de partição, K_p .

$$K_p = \frac{\partial S}{\partial C_e} \quad (2.6)$$

K_p depende da concentração de equilíbrio e seu valor corresponde à tangente à isoterma para um dado valor de concentração de equilíbrio, C_e (SHACKELFORD, 1993). Tanto o coeficiente de

distribuição K_d como o coeficiente de partição, K_p são utilizados na determinação do fator de retardamento.



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.1 - Isotherma linear

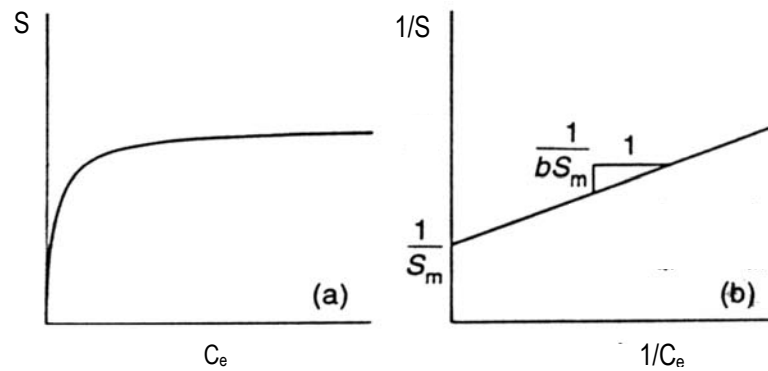
Dentre as relações mais comumente utilizadas para representar sorção não-linear destacam-se as isotermas de Freundlich e de Langmuir (REDDI et al., 2000). A isoterma linear é um caso particular da isoterma de Freundlich.

A expressão matemática correspondente à isoterma de Langmuir (Figura 2.2) é

$$S = \frac{S_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.7)$$

em que, S_m é a capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse; b é um parâmetro que representa a taxa de sorção ($L^3 M^{-1}$); e C_e é a concentração de equilíbrio do soluto. Os parâmetros S_m e b são determinados a partir de curvas $1/S$ vs. $1/C_e$, obtidas nos ensaios de equilíbrio em lote, expressas na Equação 2.8 e mostradas na Figura 2.2 (ROWE et al., 1995). De acordo com ROWE et al. (1995), a isoterma de Langmuir está bem fundamentada teoricamente, mas, entretanto, nem sempre é adequada para descrever o processo de sorção.

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{b S_m C_e} \quad (2.8)$$



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.2 – Isoterma de Langmuir. (a) sorção em função da concentração; (b) gráfico usado para determinação de parâmetros.

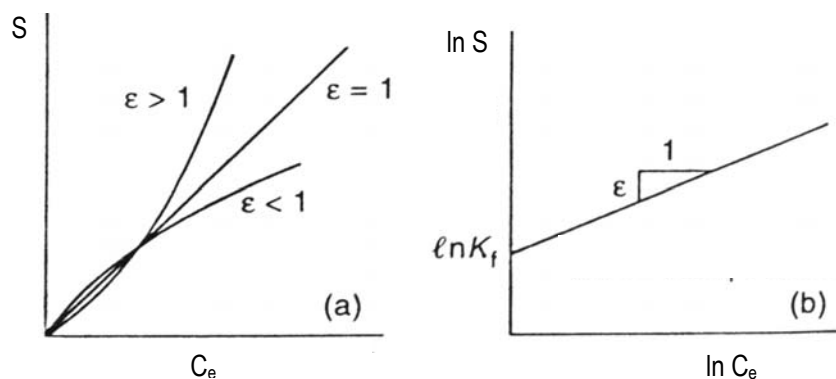
A isoterma de Freundlich (Figura 2.3) descrita pela Equação 2.9, é um modelo empírico alternativo que, muitas vezes, fornece uma melhor descrição quantitativa da sorção.

$$S = K_f C_e^\varepsilon \quad (2.9)$$

em que K_f e ε são constantes determinadas empiricamente. Para $\varepsilon = 1$, a Equação 2.9 recai na relação linear para a sorção, representada pela Equação 2.5. Do mesmo modo que os parâmetros da isoterma de Langmuir, os parâmetros de Freundlich são também determinados executando-se ensaios de equilíbrio em lote. Reescrevendo a Equação 2.9 na forma

$$\ln S = \ln K_f + \varepsilon \ln C_e \quad (2.10)$$

e, colocando-se em um gráfico os valores de $\ln S$ vs. $\ln C_e$, como mostrado na Figura 2.3, é possível determinar os parâmetros K_f e ε .



FONTE: ROWE et al., 1995

Figura 2.3 - Isoterma de Freundlich. (a) sorção como função da concentração; (b) gráfico ln-ln usado para determinação de parâmetros.

De modo geral, as isotermas de sorção são modelos que relacionam a sorção entre solos e solutos. As constantes de cada modelo variam com o solo, o soluto e com as condições ambientais. Deve-se ressaltar que, como estas constantes são determinadas experimentalmente em laboratório, estes valores só se aplicam nas condições de ensaio que, de maneira geral, não representam o que ocorre no campo.

De acordo com Yong et al. (1992), as isotermas devem ser usadas apenas como uma representação qualitativa da situação de campo. Além do mais, como cada equação de isoterma está baseada em hipóteses diferentes, uma isoterma poderá ser uma boa representação em alguns casos e não ser adequada a outros. Conseqüentemente, em cada situação, deve-se identificar a curva que melhor se ajuste aos resultados obtidos dos ensaios.

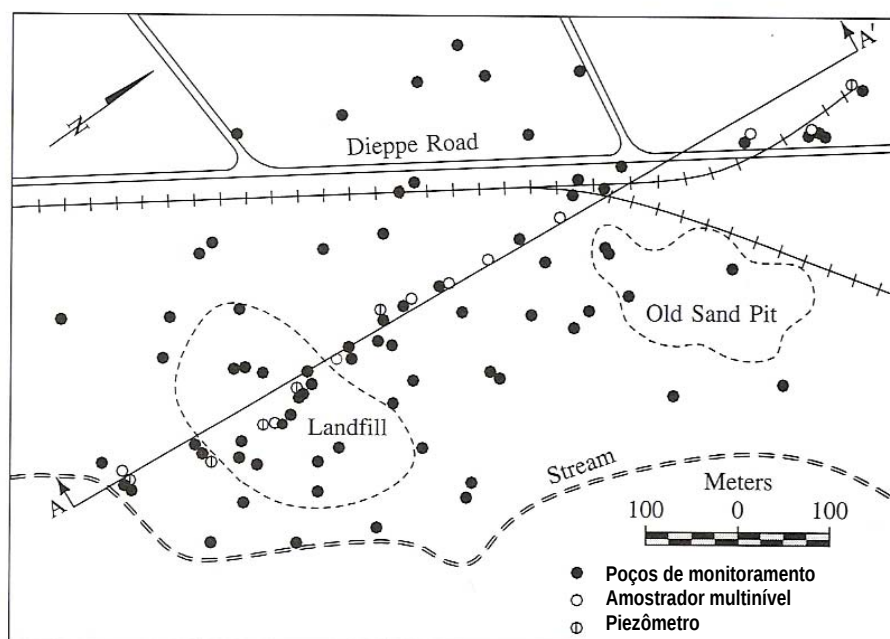
Segundo Rowe et al. (1995), a isoterma linear é uma boa representação para a sorção de contaminantes encontrados em chorume gerado nas áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos, onde as concentrações são freqüentemente baixas.

2.6 Trabalho correlato

➤ *Pluma de contaminação do aterro sanitário de Borden, Ontario, Canada (FETTER, 1999).*

Com base em um modelo determinístico, Frind & Hokkanen (1987) estudaram a pluma de contaminação originada de um aterro sanitário abandonado, em um aquífero de areia raso na Base das Forças Canadenses em Borden, Ontario, Canada.

O aterro, com área de, aproximadamente, 5,4 ha e profundidade entre 5 e 10 metros foi operado entre 1940 e 1976. Na Figura 2.4 apresenta-se a localização dos poços de monitoramento de água e dos amostradores de múltiplos níveis, que foram concentrados ao longo do eixo longitudinal da pluma de contaminação da água subterrânea.



FONTE: FRIND & HOKKANEN (1987)

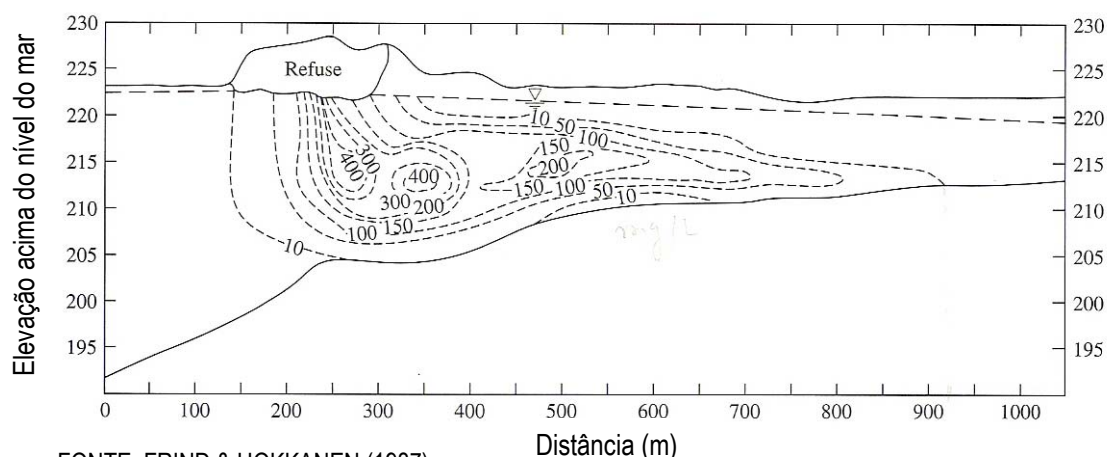
Figura 2.4 - Localização do aterro na Base das Forças Canadenses, Borden, Ontario, Canadá e localização da seção transversal A-A' e da rede de monitoramento de água.

O aquífero, constituído por areia fina a média, tem cerca de 20 metros de espessura abaixo do aterro e reduz-se para 9,5 metros na direção do fluxo da água subterrânea.

Na modelagem numérica, por diferenças finitas, admitiram-se os seguintes valores para os parâmetros: condutividade hidráulica média horizontal $k_h = 1,16 \times 10^{-2}$ cm/s; condutividade hidráulica média vertical $k_v = 5,8 \times 10^{-4}$ cm/s; porosidade $n = 0,38$.

Em 1979 realizou-se um estudo sobre a qualidade da água da pluma. Na Figura 2.5 apresenta-se a pluma de contaminação por cloreto ao longo da seção A-A'. Neste estudo verificou-se que a pluma se estendia por cerca de 750 metros do aterro e havia se deslocado para o fundo do aquífero e se movido lateralmente com o fluxo da água subterrânea. Acredita-se que o deslocamento da pluma para o fundo tenha sido provocado pela recarga concentrada em um poço de areia situado na direção do fluxo, ao norte do aterro.

A análise numérica da seção transversal A-A' foi realizada por diferenças finitas, em condições de fluxo permanente. Para as condições observadas, as linhas equipotenciais eram essencialmente verticais.



FONTE: FRIND & HOKKANEN (1987)

Figura 2.5 - Pluma de contaminação por cloreto ao longo da seção A-A' do aterro, em 1979. Valores em mg L^{-1} .

Análises de sensibilidade foram realizadas para avaliar a influência do valor dos coeficientes de dispersividade longitudinal, α_L , e transversal, α_T . Ensaios de campo haviam indicado valores para α_L entre 5 e 10 metros (SUDICKY et al., 1983). Pode-se perceber a sensibilidade da forma da pluma ao valor de α_T . Para alto valor de α_T , a pluma se espalha pela espessura do aquífero, enquanto que para valor baixo de α_T , a pluma tende a mergulhar para o fundo da camada. Entretanto, a pluma não se mostrou muito sensível a variações no valor de α_L , dentro do intervalo de valores testado.

Análises de sensibilidade adicionais foram conduzidas em relação às condições de contorno do nível d'água e à concentração, ao tamanho e ao padrão de crescimento da fonte. Para reproduzir a distribuição observada no campo, os autores concluíram ser necessário levar em consideração o histórico da fonte de contaminação, incluindo vários períodos de altas concentrações. Nas Figuras 2.6 a, b e c apresentam-se, respectivamente, a forma da pluma: observada no campo; calculada numericamente e gerada por uma fonte de contaminação em que a concentração aumentou gradualmente ao longo do tempo; e calculada numericamente admitindo-se dois períodos diferentes de concentração de pico da fonte contaminante, com melhor ajuste à pluma observada no campo.

A pluma gerada admitindo-se dois períodos diferentes de concentração de pico da fonte contaminante (Figura 2.6c) com melhor ajuste à observada *in situ* não é solução única, já que várias combinações de dados de entrada do modelo podem levar aos mesmos resultados. Apesar disso, a forma da pluma foi reproduzida com boa precisão, em especial sua extremidade,

que é a parte mais importante do ponto de vista de se prever o movimento da pluma em áreas não contaminadas do aquífero.

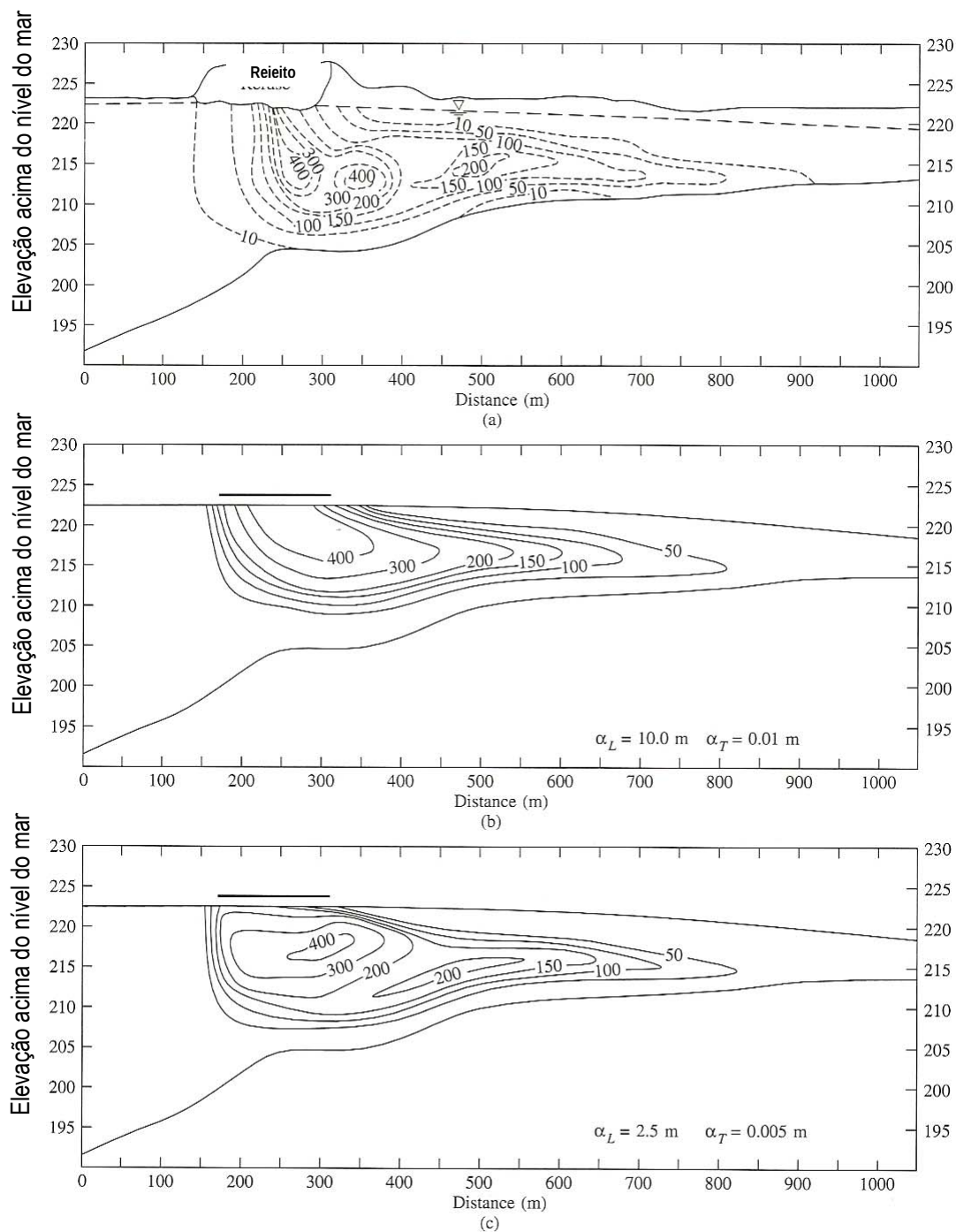


Figura 2.6 - Comparação entre: (a) Pluma de contaminação observada no aterro de Borden; (b) Pluma de cloreto simulada pelo modelo de transporte de soluto com fonte de concentração com crescimento gradual; (c) Pluma de cloreto simulada pelo modelo de transporte de soluto admitindo dois períodos diferentes de concentração de pico da fonte contaminante.

CAPÍTULO 3

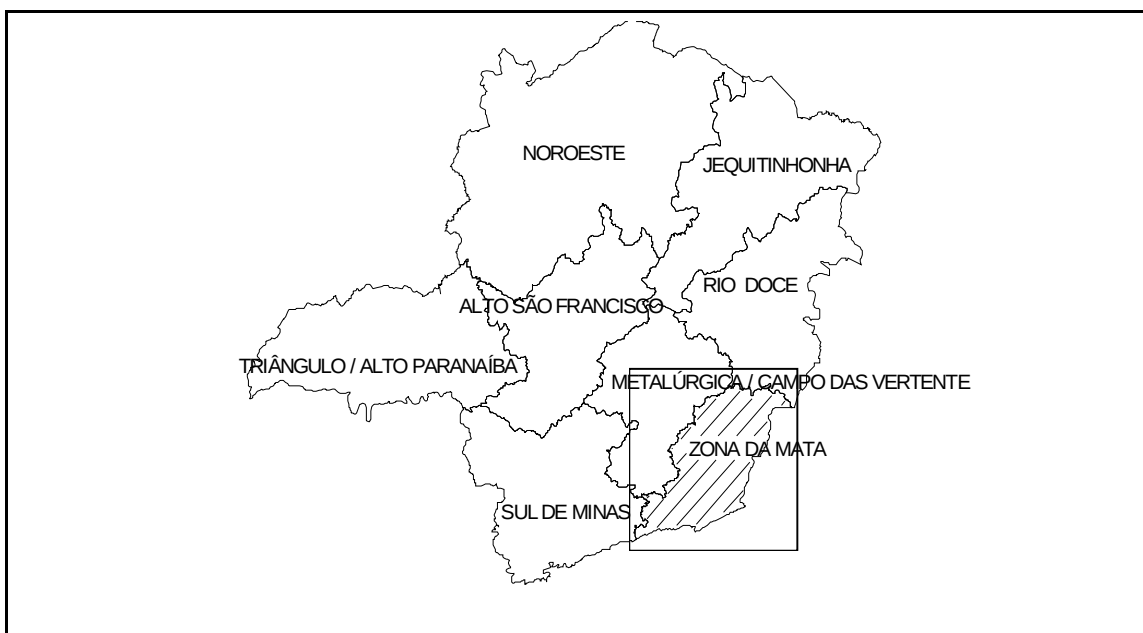
MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

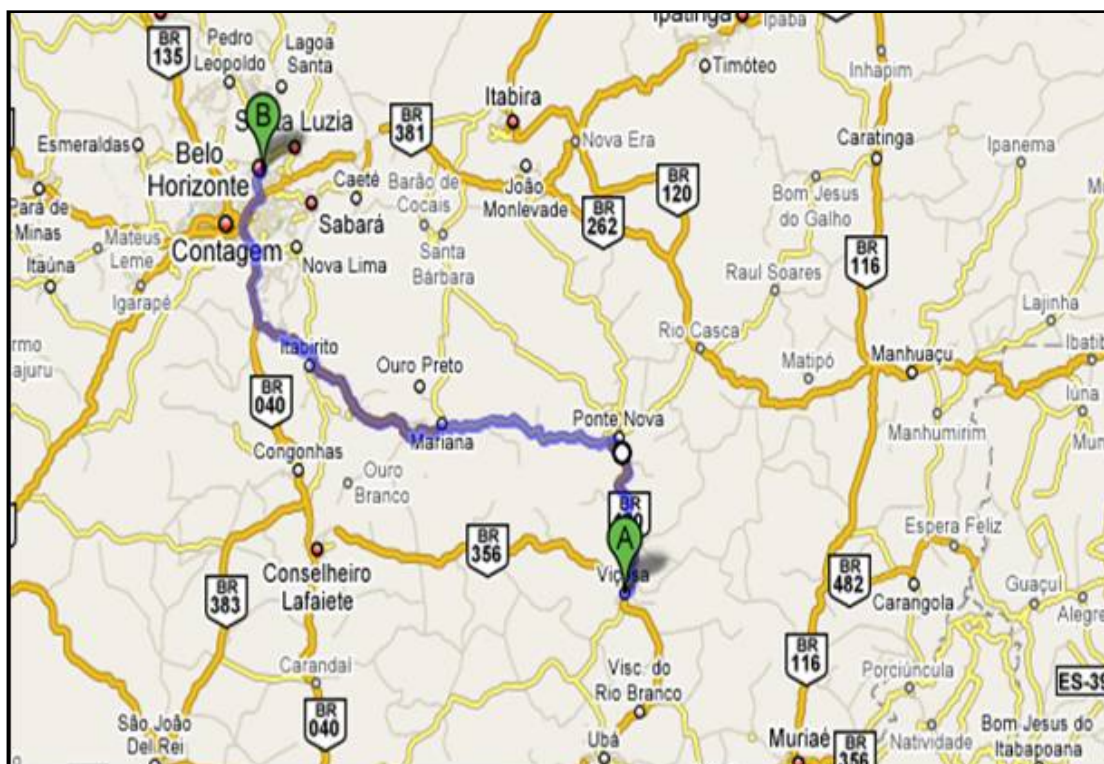
O Município de Viçosa situa-se na Zona da Mata Mineira, a 230 km, por rodovia, de Belo Horizonte (Figura 3.1). Em 2007, sua população estimada era de 70.400 habitantes.

O município integra a bacia do Rio Doce, sendo banhado pelos rios Turvo Limpo e Turvo Sujo. Possui uma área de aproximadamente 300 km² e faz fronteira, ao norte, com Teixeiras e Guaraciaba, ao sul, com Paula Cândido e Coimbra, a leste, com Cajuri e São Miguel do Anta, e a oeste com Porto Firme. Suas coordenadas geográficas são: latitude 20°45'14" sul e longitude 42°52'55" oeste. A altitude da sede é de 648 m.

O clima é do tipo tropical de altitude com chuvas durante o verão e temperatura média anual em torno de 19°C, com variações entre 14°C (média das mínimas) e 26°C (média das máximas).



(a)



FONTE: GOOGLE MAPS (2008)

(b)

Figura 3.1 - (a) Localização da Zona da Mata no Estado de Minas Gerais; (b) Localização do Município de Viçosa em relação a Belo Horizonte, MG

3.2 Geologia Local

A geologia da área é relativamente monótona e caracteriza-se pelo predomínio de biotita-gnaisses, biotita-anfibólio-gnaisses e biotita-anfibólio-granada-gnaisses, localmente migmatizados, apresentando, subordinadamente, intercalações de quartzitos, xistos, anfibolitos e rochas cálcio-silicáticas (LOPES & MUGGLER, 1989).

A delimitação desses litotipos em mapa é extremamente dificultada pela escassez de afloramentos de rocha sã. Apenas em algumas pedreiras e raros afloramentos em cortes é possível observar a rocha original, em diversos estágios de alteração intempérica.

Nos fundos dos vales ocorrem sedimentos Quaternários compostos por areias e argilas aluvionares, com grande variação textural, cuja delimitação pode ser facilmente determinada em imagem de satélite.

3.3 Localização da área em estudo

A área em estudo situa-se no Campo Experimental de Geotecnia Ambiental, no campus da Universidade Federal de Viçosa, conforme ilustrado na Figura 3.2.



FONTE: GOOGLE EARTH (2008)

(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.2 - (a) Localização do Departamento de Engenharia Civil - UFV e do Campo Experimental; (b), (c), (d) Campo Experimental de Geotecnia Ambiental – DEC/UFV (2008)

3.4 Caracterização da área em estudo

Em uma fase preliminar realizaram-se o levantamento planialtimétrico e sondagens à percussão na área para caracterização do material de sub-superfície. Com base nos resultados das sondagens e da análise tátil visual foi possível definir a estratigrafia e a textura dos solos existentes na área e a posição do nível de água (NA).

Tubos de PVC branco foram instalados nos furos de sondagem permitindo medir o nível de água e determinar o sentido do fluxo subterrâneo na área de estudo por meio de monitoramento em campo. Na Figura 3.3 apresenta-se a localização dos furos (SPT1 a SPT7).

A caracterização detalhada dos solos que compõem a área foi realizada por meio de ensaios de campo e laboratório. As sondagens executadas foram do tipo SPT com avanço por lavagem e a profundidades variáveis entre 11,45 (SPT4) a 19,45 (SPT1), passando por 12,45 (SPT5, SPT6 e SPT7) e por 16,45 (SPT2 e SPT3). Em todos os furos a sondagem foi paralisada por alta resistência à penetração. No Anexo I encontra-se a classificação tátil visual dos solos.

Determinou-se o sentido do fluxo subterrâneo por meio do monitoramento do nível de água em todos os furos, em média uma vez por semana, entre agosto e novembro de 2006. Entretanto, mesmo depois das chuvas, observaram-se somente pequenas variações nos níveis. Como existe um córrego próximo e em cota inferior à da área (próximo ao furo de sondagem SPT7), acredita-se que ocorra fluxo de toda a água infiltrada para esse córrego. Na Tabela 3.1 apresentam-se as cotas dos furos, as distâncias entre seus centros e a última leitura do nível de água em cada um em relação à superfície. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 listam-se os valores da diferença de nível e os gradientes hidráulicos entre os pontos. Os maiores gradientes ocorrem em relação ao SPT7 e estão na sua direção. Por exemplo, o gradiente de SPT1 em relação ao

SPT7 é 0,018, ou seja, o fluxo subterrâneo se dá na direção de SPT7, situado em cota inferior, próximo ao córrego.

Com base nos dados das sondagens foi definido o perfil geológico-geotécnico na seção transversal A-A (Figura 3.3), conforme apresentado na Figura 3.5.

O experimento foi montado na região que abrange os furos para medição do nível de água SPT1, SPT2, SPT3, SPT4 e SPT5 (Figura 3.3), entre SPT2 e SPT3, já que se verificou que a direção do fluxo subterrâneo se dá no sentido desses medidores de nível de água.

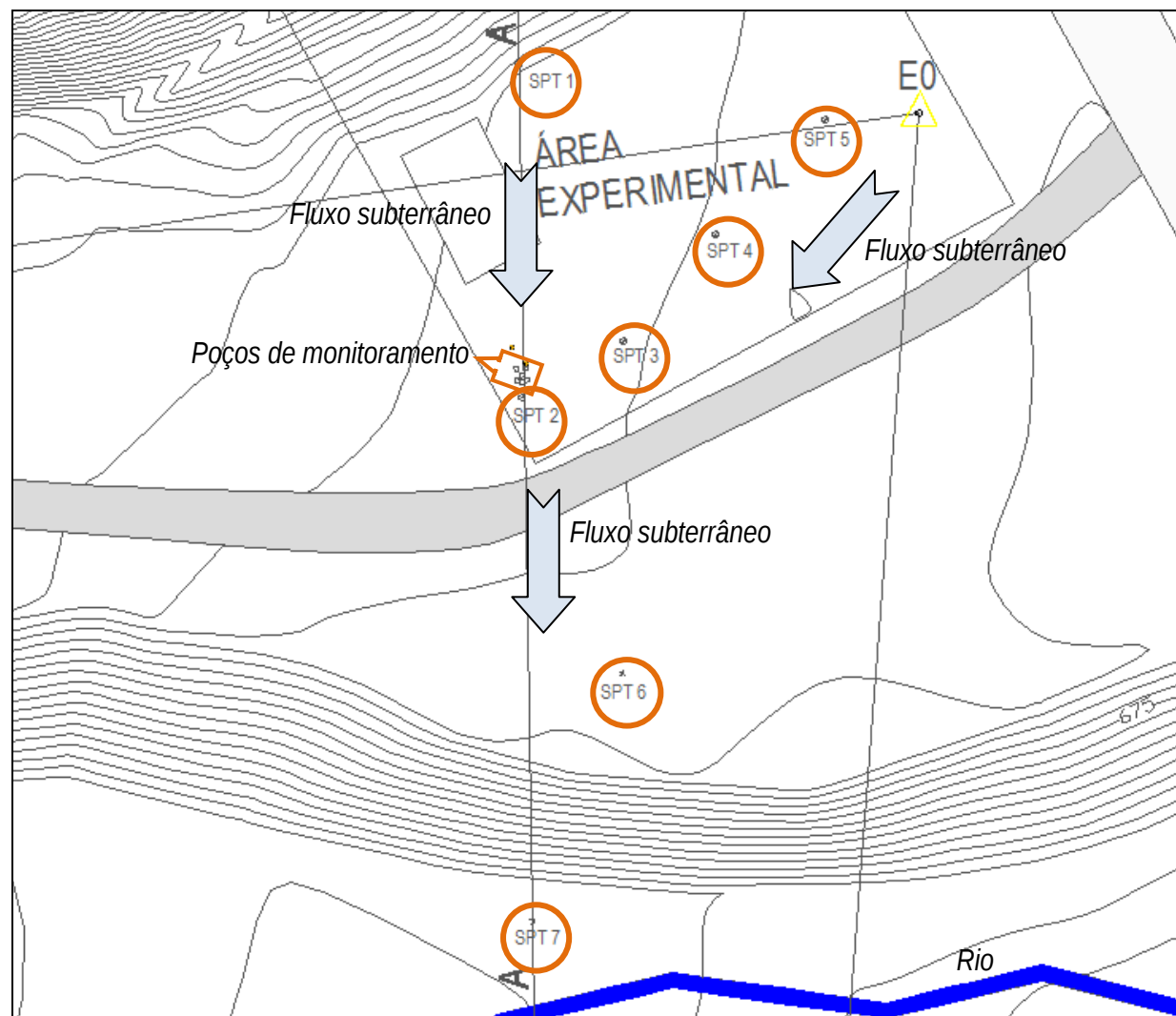


Figura 3.3 - Localização dos furos de medição do NA (SPT 1 a SPT 7), escala 1:500

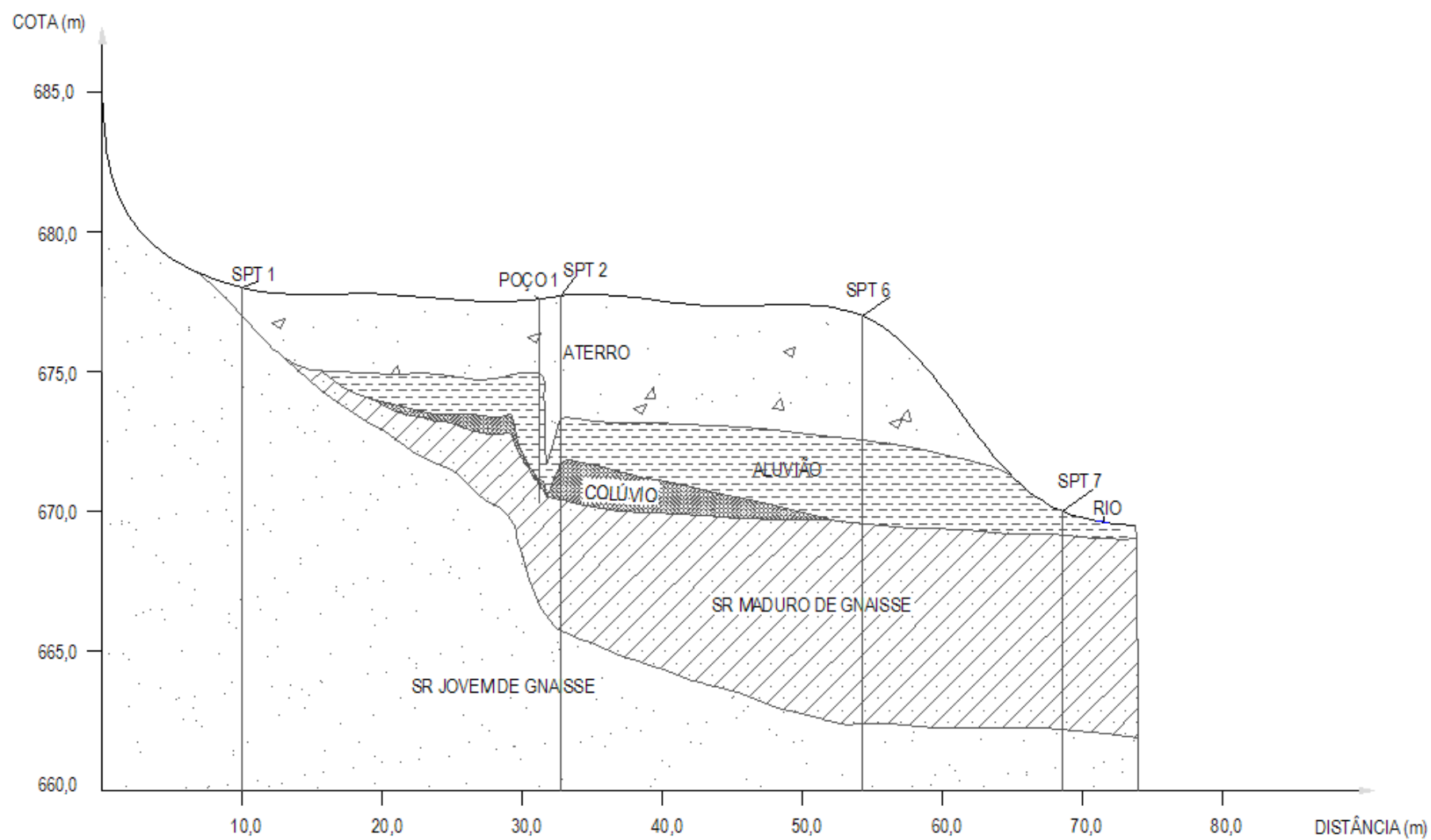


Figura 3.4 - Perfil geológico-geotécnico na seção AA

Tabela 3.1 - Características dos furos das sondagens no campo experimental

Furo	Cota (m)	NA (m)	Cota NA (m)	Distância (m)						
				SPT1	SPT2	SPT3	SPT4	SPT5	SPT6	SPT7
SPT1	678,00	6,60	671,40	-	22,74	20,28	17,92	21,63	42,19	58,50
SPT2	677,72	6,37	671,35	22,74	-	8,06	17,38	28,30	20,07	35,75
SPT3	677,55	6,19	671,36	20,28	8,06	-	9,60	20,55	22,66	40,08
SPT4	677,50	6,09	671,41	17,92	17,38	9,60	-	10,95	30,60	48,51
SPT5	677,30	5,77	671,53	21,63	28,30	20,55	10,95	-	40,28	58,31
SPT6	677,00	5,84	671,16	42,19	20,07	22,66	30,60	40,28	-	18,02
SPT7	670,00	+0,32T*	670,32	58,50	35,75	40,08	48,51	58,31	18,02	-

*NA acima do terreno

3.5 Ensaio de campo

3.5.1 Poços de injeção e de monitoramento

A) Construção dos poços de injeção e de monitoramento

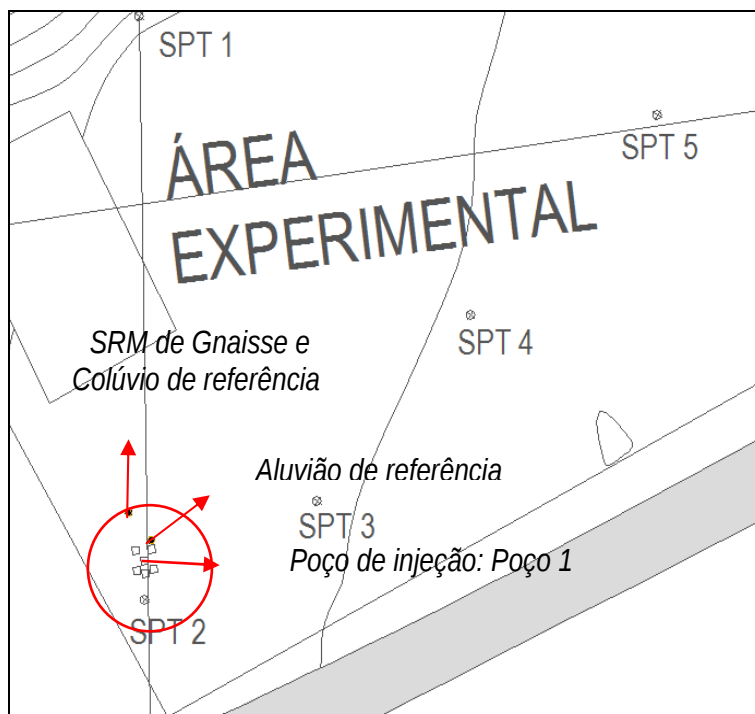
Foram construídos seis poços: um para injeção da solução contaminante e monitoramento (Poço 1), e cinco circunvizinhos àquele, somente para monitoramento (Poços 2 a 6), conforme apresentado na Figura 3.5. A distância do centro do Poço 1 ao centro de cada um dos poços de monitoramento é de 50 cm.

A construção dos poços seguiu as normas técnicas da NBR 13895 (ABNT, 1997), com a ressalva de que não foram utilizadas guias centralizadoras para o tubo interno. Utilizou-se trado mecânico para perfurar furos de 4". Tubos de PVC rígido marrom com 50 mm de diâmetro foram usados nos poços de monitoramento como revestimento interno e filtro. Para o filtro foram feitas ranhuras no tubo, espaçadas de 1 cm, com 3 mm de espessura e comprimento um pouco menor do que a metade da circunferência.

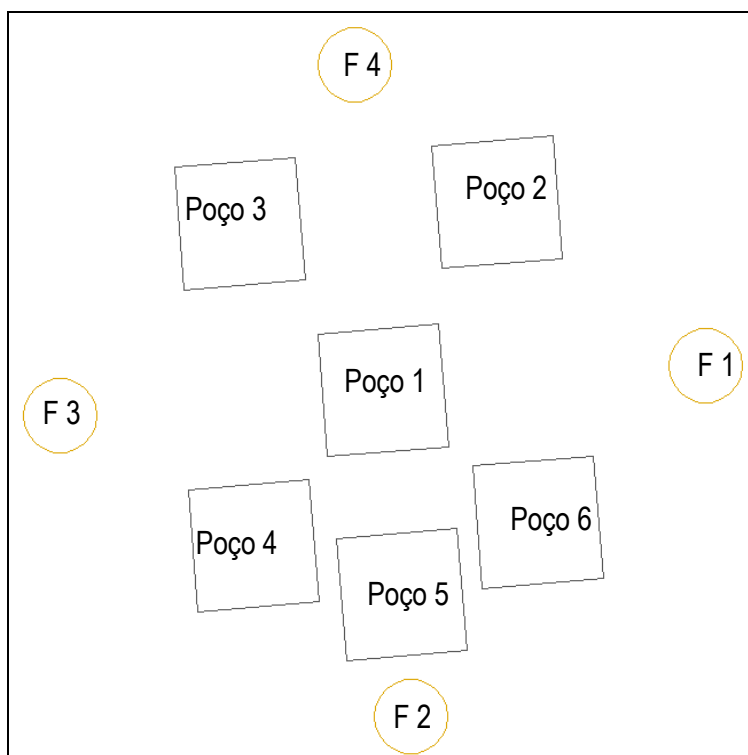
Na extremidade inferior de cada poço colocou-se um tampão fixo de PVC e, na superior, uma tampa removível de pressão.

O espaço anelar de cada poço foi preenchido por camadas de areia lavada (pré-filtro), uma mistura de bentonita e cimento (selo), solo residual do próprio local e argamassa de cimento e areia (proteção sanitária). Para a instalação das câmaras de calçada e acabamento final utilizou-se argamassa. Os tubos de revestimento sobrelevam o nível do terreno em 20 cm, aproximadamente. A caixa de proteção quadrada, com 30 cm de lado, foi confeccionada com blocos e tampa de concreto.

Detalhes sobre o filtro, pré-filtro, selo, proteção sanitária e caixa de proteção estão apresentados no Anexo II. Nas Figuras 3.6 a 3.11 encontram-se os perfis construtivo e geológico dos poços de monitoramento.



(a)



(b)

Figura 3.5 – (a) Localização dos solos de referência e dos poços de injeção e de monitoramento na área e (b) Detalhe dos poços de monitoramento P1 a P6 e dos furos F1 a F4

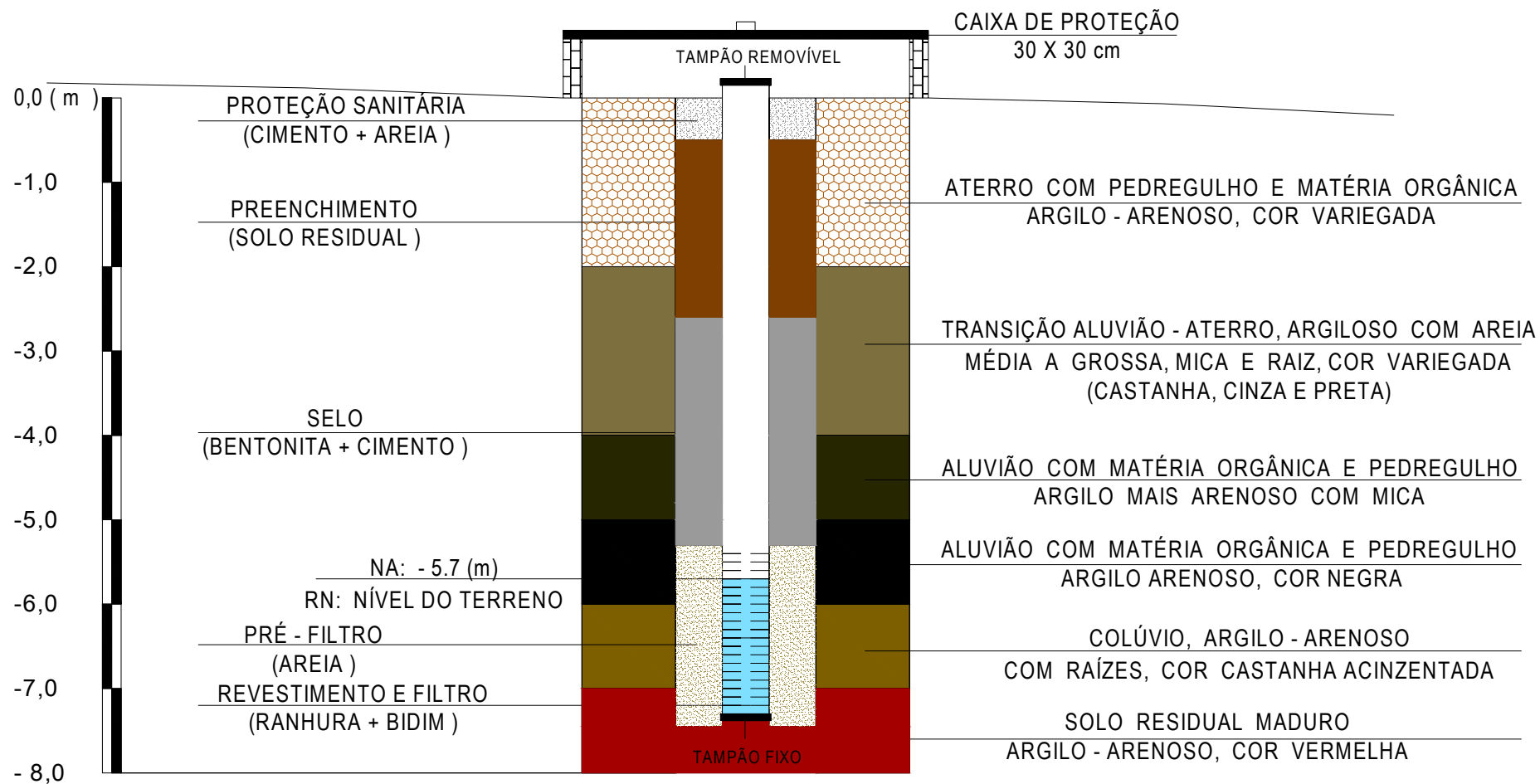


Figura 3.6 - Poço 1 (Central): Poço de injeção e monitoramento

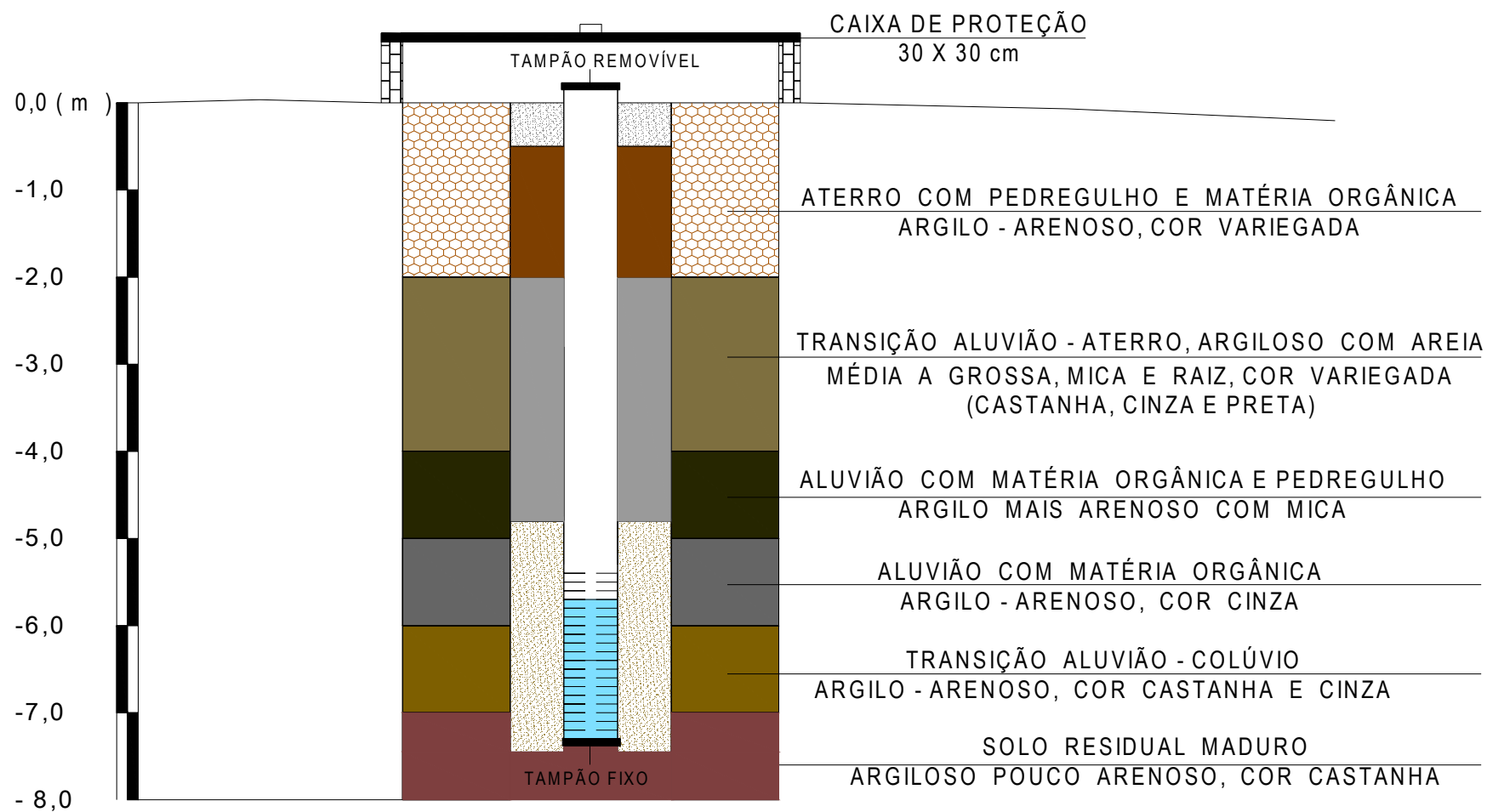


Figura 3.7 - Poço 2: Poço de monitoramento

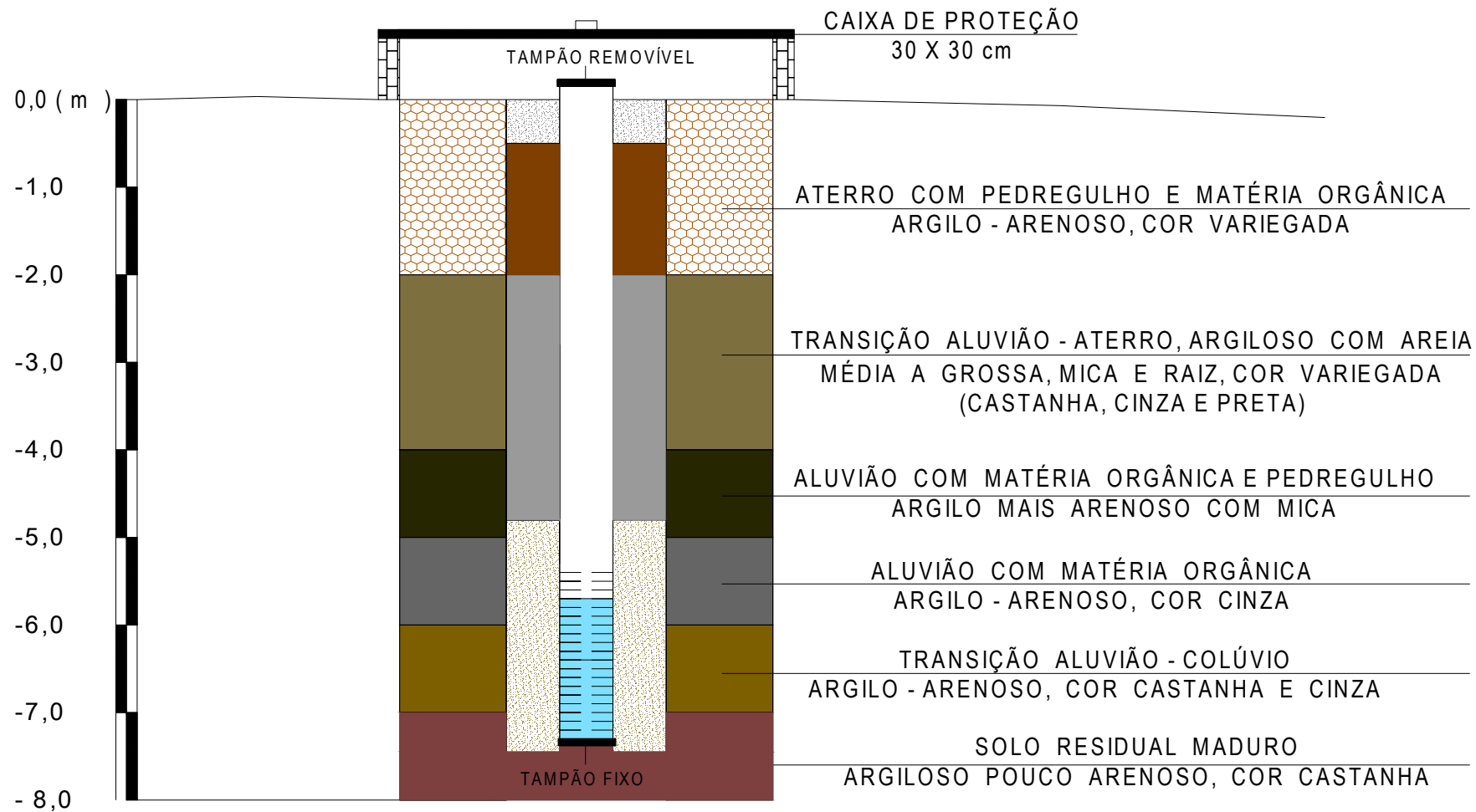


Figura 3.8 - Poço 3: Poço de monitoramento

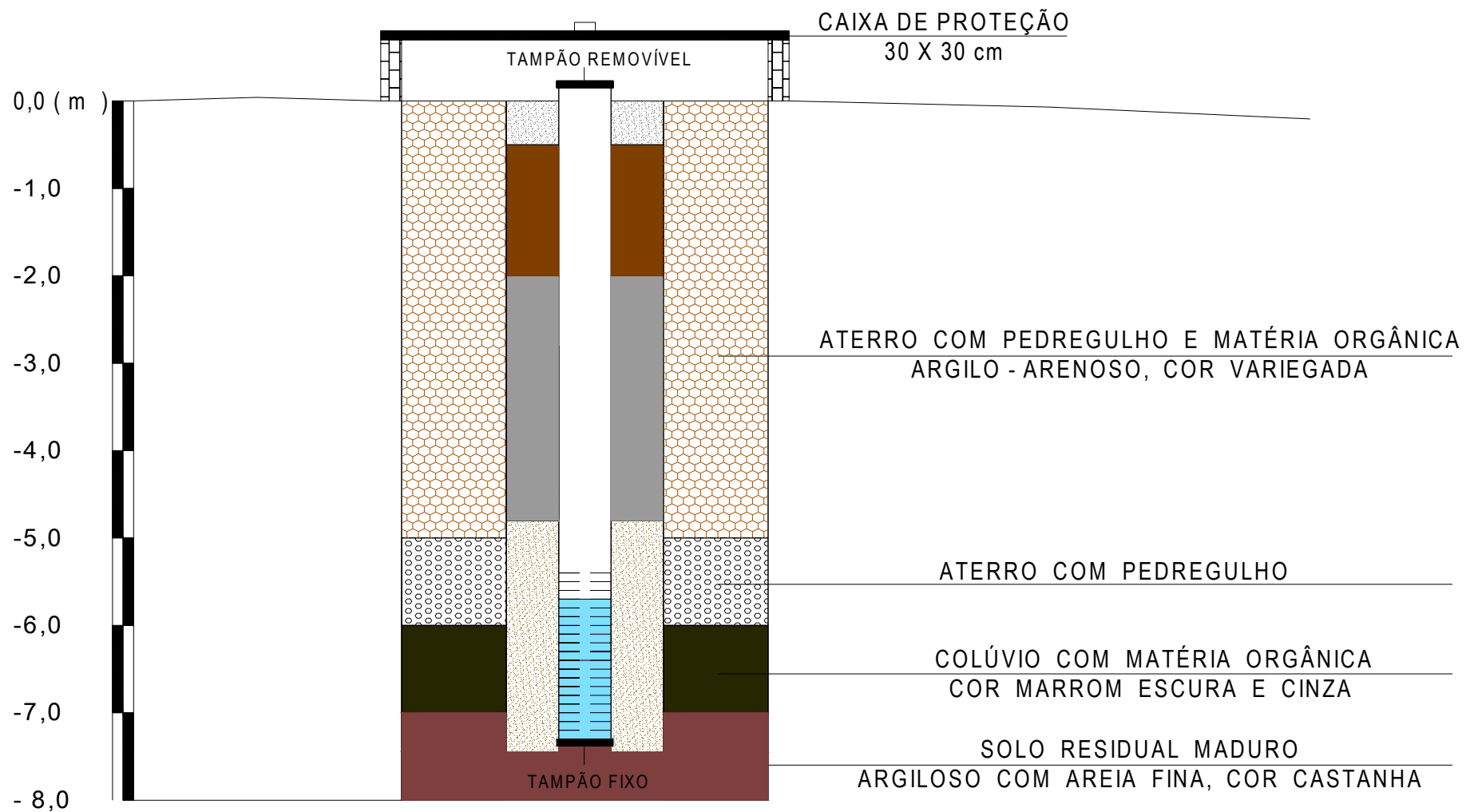


Figura 3.9 - Poço 4: Poço de monitoramento

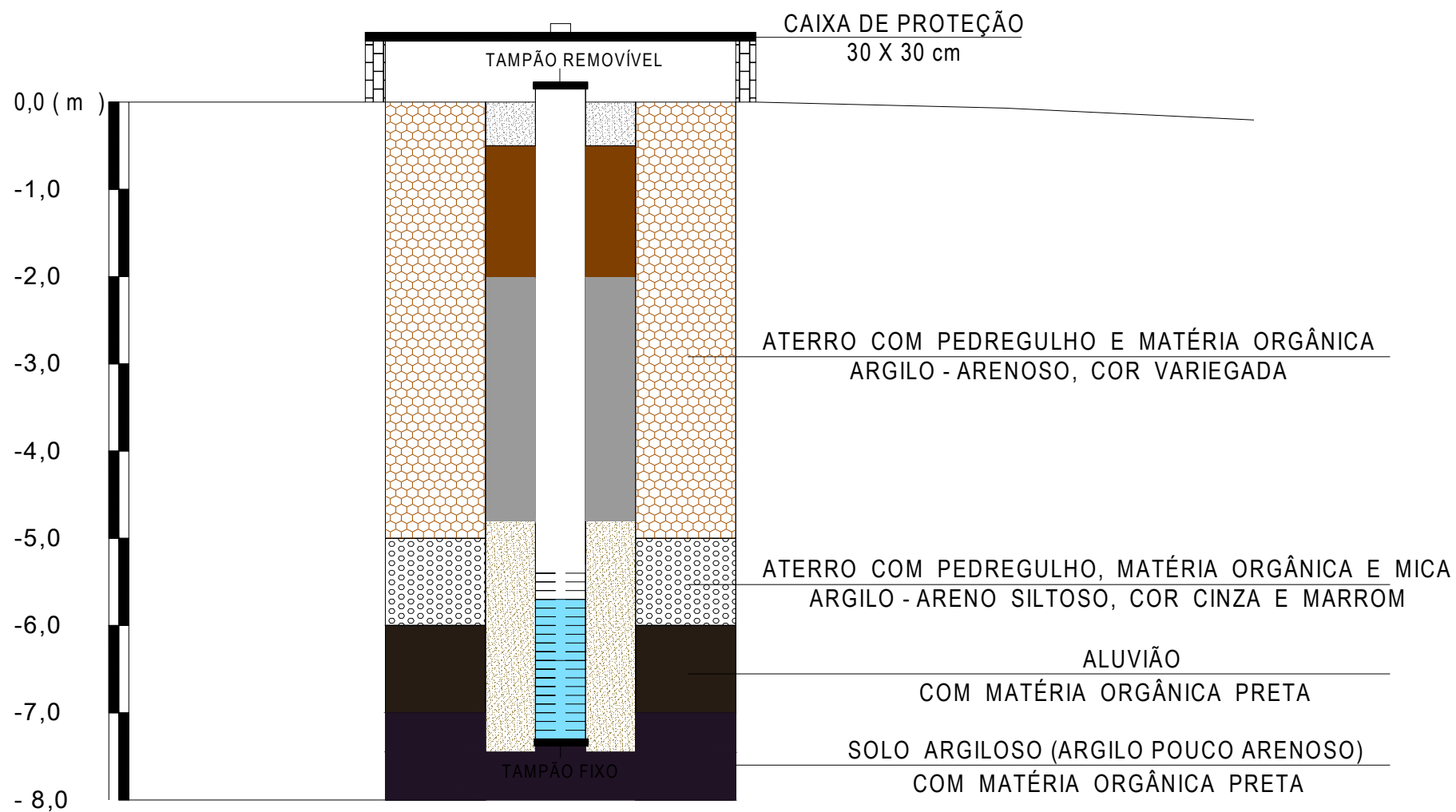


Figura 3.10 - Poço 5: Poço de monitoramento

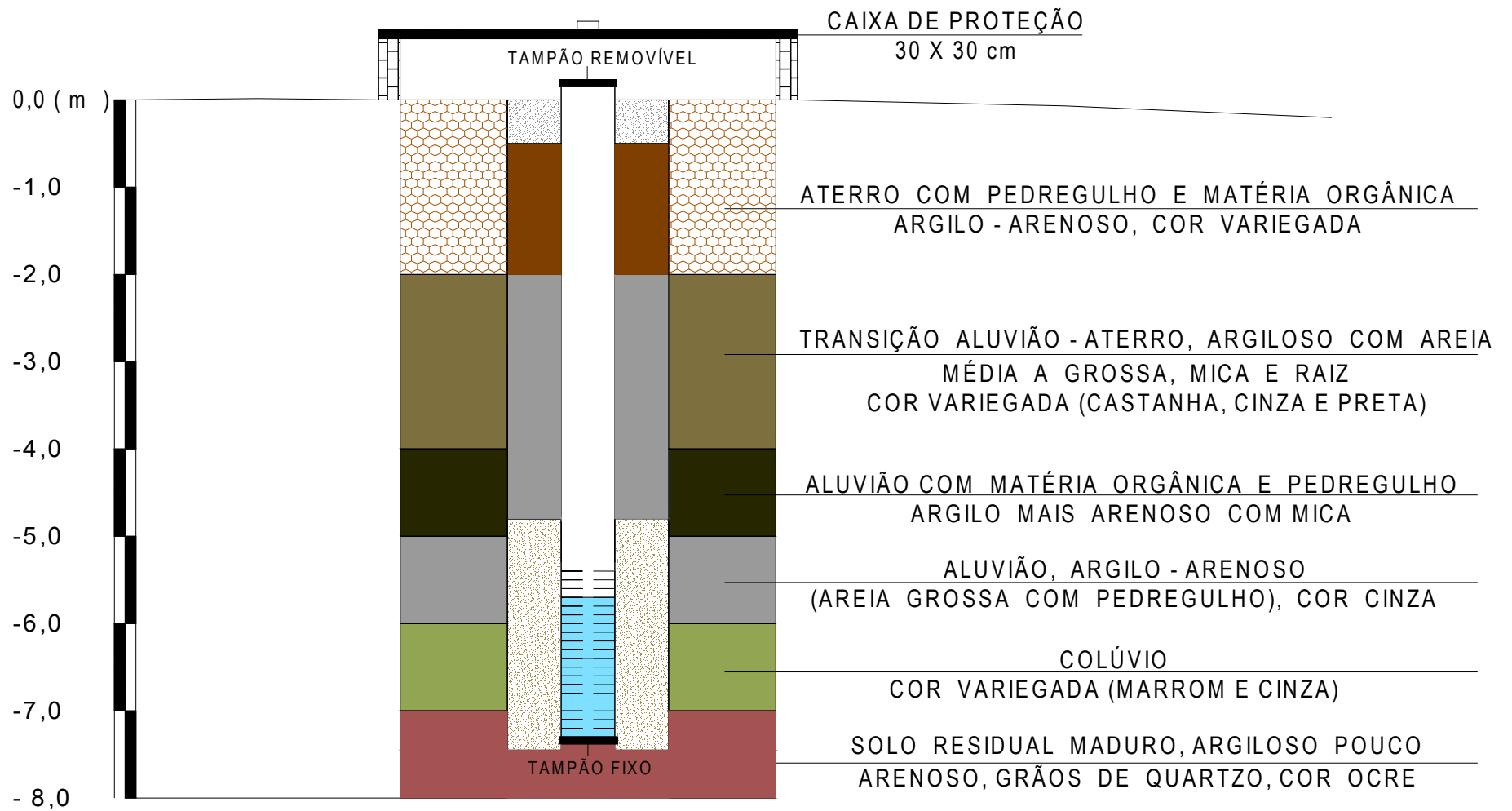


Figura 3.11 - Poço 6: Poço de monitoramento

B) Solução multiespécie de metais

A solução sintética utilizada como contaminante nos ensaios *in situ* e em laboratório (ensaios em coluna) teve por objetivo reproduzir, artificialmente, uma solução com composição semelhante, no que se refere a metais pesados, à do percolado que se esperaria ser produzido no campo em áreas de disposição de RSU, em especial de efluentes coletados no antigo lixão do Município de Visconde de Rio Branco, MG, estudado por Nascentes (2006).

Na Tabela 3.2 apresenta-se a composição da solução sintética de chorume, em que o pH e as concentrações dos metais encontram-se dentro das faixas citadas na literatura para diversos percolados de aterros sanitários do Brasil (OLIVEIRA & JUCÁ, 1999; BARBOSA & OTERO, 1999).

Tabela 3.2 - Solução multiespécie de metais		
Características	Valores	
	(mg L ⁻¹)	(μmol L ⁻¹)
pH	5,2	
Mn ²⁺	36,0	655,3
Zn ²⁺	62,0	948,3
Cd ²⁺	1,6	14,2
Cu ²⁺	5,0	78,7
Pb ²⁺	1,6	7,7
Cr ³⁺	0,7	13,5

C) Procedimento

Após terem sido perfurados, os poços foram esgotados até o restabelecimento do nível de água. Mediram-se os níveis e coletaram-se amostras de água para se conhecer a qualidade da água antes da injeção da solução contaminante, através de análise química. Em função da proximidade entre os poços, considerou-se a concentração dos metais na água, antes da injeção da solução contaminante, como sendo a média das concentrações de cada metal nos poços. Estes valores foram tomados como referência e se encontram no Anexo III (Tabela III 2).

Utilizou-se um tubo de PVC, com diâmetro de 1" e comprimento de 6,5 m, com um funil acoplado na ponta, para injetar dez litros da solução contaminante no Poço 1, à profundidade de 6,0 metros onde o solo se encontrava saturado, no dia 18 de janeiro de 2007.

Inicialmente, mediram-se os níveis e coletaram-se amostras de água subterrânea nos poços de monitoramento diariamente. Ao decorrer do monitoramento, ao se observar a diminuição na concentração de metais na água, as coletas de água foram realizadas a cada dois a três dias, assim como a medida dos níveis de água.

As coletas de amostras de água subterrânea nos poços de monitoramento foram realizadas com o auxílio de uma garrafa amostradora (*bailer*). As amostras foram coletadas em duplicatas, uma para a determinação das concentrações dos metais injetados e a outra para a determinação do pH e da condutividade elétrica. Após a coleta, o *bailer* era colocado em solução de ácido clorídrico a 10% e, antes da coleta seguinte, era lavado em água corrente e em água destilada. Utilizou-se um *bailer* para cada poço.

Para acondicionamento da água coletada foram utilizadas garrafas de polietileno de 50 mL, com tampa, previamente submersas em solução de ácido clorídrico a 10%, por no mínimo 24 horas, lavadas em água corrente e água destilada, e secas em estufa a 60 °C.

Ao final de quarenta dias, como já não se observava mais a presença dos metais na água, foram adicionados mais trinta litros da mesma solução (Tabela 3.4) no Poço 1. Os poços foram monitorados por mais 30 dias.

No Anexo III encontram-se os valores do nível de água durante o monitoramento dos poços e valores médios de concentração dos metais na água subterrânea, determinados por equipamento de espectrofotômetro de plasma, da marca Terkin Elmer, modelo Optima 3300DV.

Ao fim de sete meses, coletaram-se amostras de solo em quatro furos próximos aos poços de monitoramento para determinação dos perfis de adsorção do manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e cromo ao solo, através de extração seqüencial, conforme metodologia apresentada no item 3.6.2. Os furos (F1 a F4), dispostos em forma de cruz, conforme apresentado na Figura 3.5b e distantes, em média, oitenta centímetros do Poço 1, foram perfurados até a profundidade de 9,5 metros, tendo sido coletadas amostras a cada 0,5 metro entre 6,0 e 9,5 metros. Utilizou-se trado de aço inox para evitar reações entre o equipamento e os metais injetados. A análise química da água dos poços e os seus respectivos níveis, antes da coleta de solo nos furos, encontram-se no Anexo III.

As amostras de solo foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao Laboratório de Geotecnia Ambiental do DEC-UFV para a classificação tátil visual, análise granulométrica e extração seqüencial do manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e cromo, conforme metodologia apresentada adiante.

Os ensaios para determinar o peso específico e a granulometria foram realizados no Laboratório de Engenharia Civil do DEC-UFV, de acordo com as normas técnicas ABNT NRB-6508/84 e ABNT NBR-7181/84, respectivamente. Nas Figuras 3.12 e 3.13 e na Tabela 3.3 apresentam-se, respectivamente, as curvas granulométricas e os valores de peso específico dos sólidos e a granulometria dos solos.

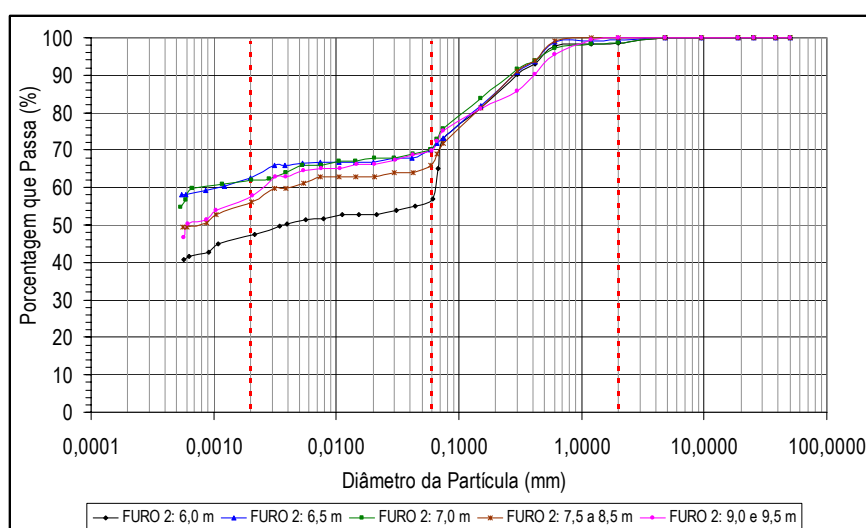
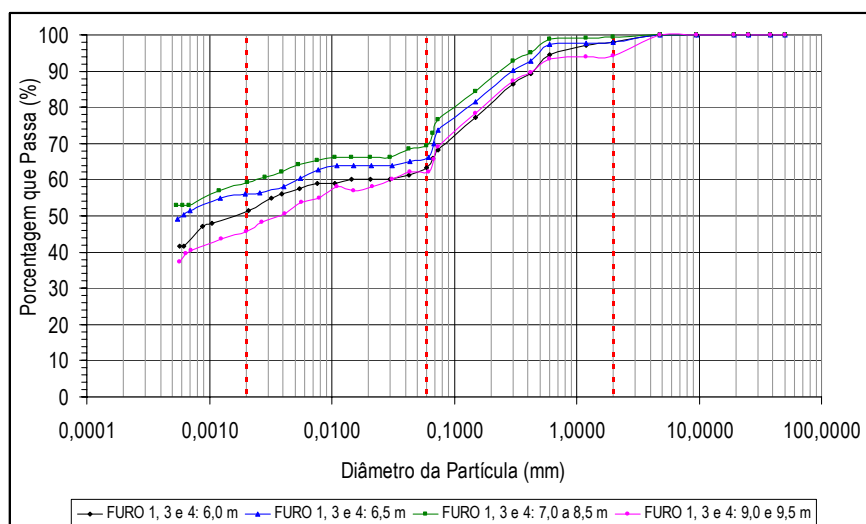


Tabela 3.3 - Tipo, peso específico dos sólidos e granulometria dos solos dos furos F 1 a F 4

Furo	Tipo de solo*	γ_s (kN/m ³)	Pedregulho	Areia	Silte	Argila
			----- (%) -----			
1,3 e 4 (6,0m)	ALU/COL	26,8	2	35	12	51
1,3 e 4 (6,5m)	COL/SRM	27,3	2	32	10	56
1,3 e 4 (7,0 a 8,5m)	SRM	27,4	1	30	10	59
1,3 e 4 (9,0 e 9,5m)	SRM	27,0	6	32	16	46
2 (6,0m)	ALU/COL	26,4	2	42	9	47
2 (6,5m)	COL	26,6	1	29	7	63
2 (7,0m)	COL/SRM	27,3	1	28	9	62
2 (7,5 a 8,5m)	SRM	26,9	0	34	10	56
2 (9,0 e 9,5m)	SRM	27,1	0	30	12	58

*ALU/COL - transição aluvião colúvio; COL/SRM - transição colúvio solo residual maduro de gnaiss; SRM - solo residual maduro de gnaiss; COL- colúvio

Os poços e os furos interceptaram camadas de aluvião, colúvio e de solo residual maduro de gnaiss. Amostras desses solos, utilizadas como referência (branco), foram coletadas próximo aos poços, em locais que não sofreram influência da solução contaminante injetada no Poço 1. Na Figura 3.14 encontra-se o detalhe do perfil geológico-geotécnico dos poços e dos furos F1 a F4 na seção AA e a localização dos solos de referência.

As amostras de colúvio e solo residual maduro de gnaiss foram coletadas a uma distância de 2,0 metros do Poço 1 (Figura 3.14), a profundidades de 4,2 e 6,0 metros, respectivamente. Do mesmo local foram retirados dois blocos indeformados de solo residual maduro de gnaiss a 5,0 metros de profundidade. Os blocos, com 0,40 x 0,40 m, foram parafinados e encaminhados ao Laboratório de Geotecnia Ambiental do DEC-UFV, para a moldagem dos corpos de prova para o ensaio em coluna.

As amostras de aluvião foram coletadas 15 centímetros a montante do Poço 2, entre as profundidades de 3,9 e 4,3 metros (Figura 3.14). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao Laboratório de Geotecnia Ambiental do DEC-UFV para a realização dos ensaios de equilíbrio em lote e extração sequencial do manganês, zinco, cádmio, cobre, chumbo e cromo.

Foram realizadas, também, as análises granulométrica e mineralógica da fração argila, e a caracterização química e físico-química dos solos. Na Figura 3.15 e na Tabela 3.4 apresentam-se, respectivamente, as curvas granulométricas e os valores de peso específico dos sólidos e a granulometria das amostras de solo de referência.

As análises mineralógicas das frações argila das amostras de referência, apresentadas nas Figuras 3.16 a 3.18, foram realizadas no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos

da UFV, utilizando-se um difratômetro de raios-X Rigaku D-Max, com tubo de cobalto e monocromador de grafite curvo para obtenção da radiação Co-K α , operado com 40 kV e 30 mA.

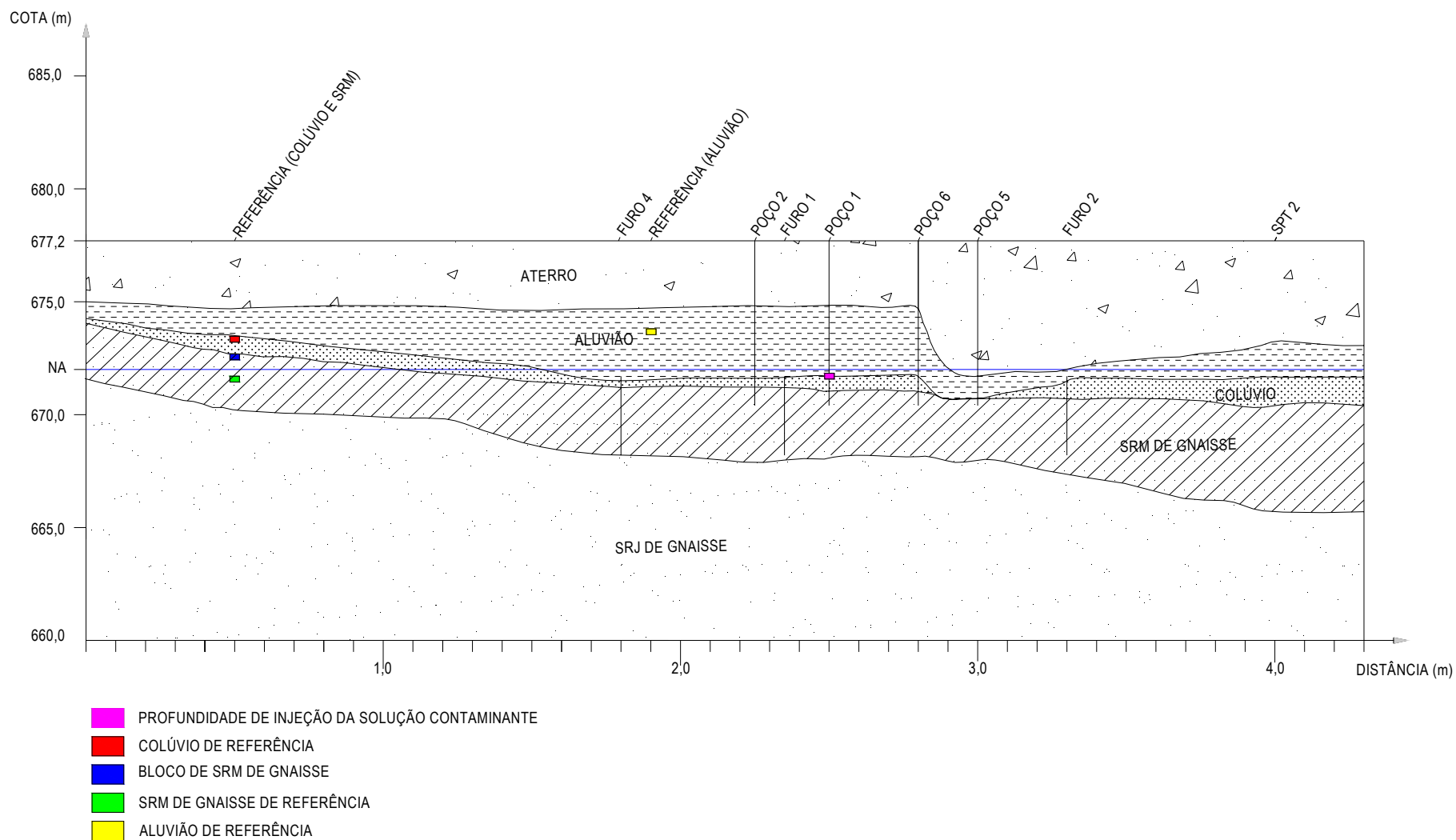


Figura 3.14 - Detalhe do perfil geológico-geotécnico dos poços e dos furos F1 a F4 na seção AA

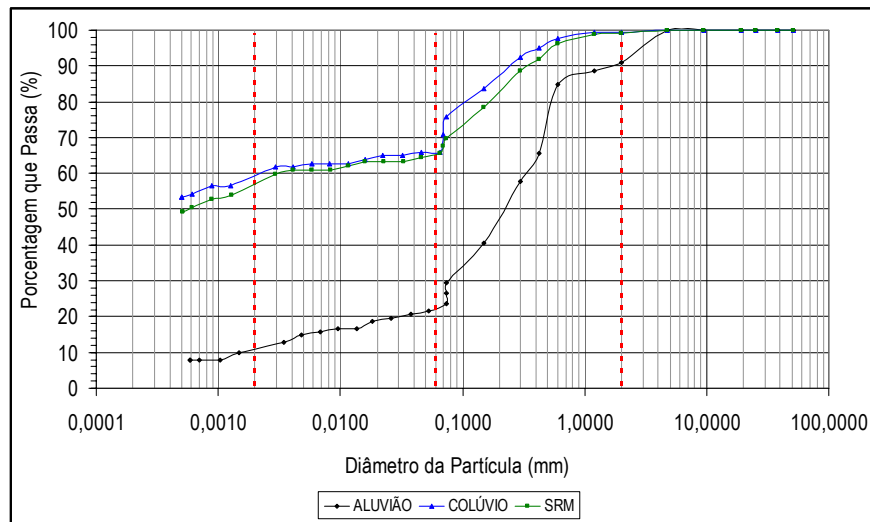


Figura 3.15 – Curvas granulométricas do aluvião, colúvio e SRM de gnaiss

Tabela 3.4 - Peso específico dos sólidos e granulometria dos solos de referência

Solo de referência	γ_s (kN/m ³)	Pedregulho	Areia	Silte	Argila
		-----(%)-----			
Aluvião	26,3	9	69	11	11
Colúvio	26,7	1	33	7	59
Residual Maduro*	27,4	1	34	8	57

*Solo Residual Maduro de Gnaiss

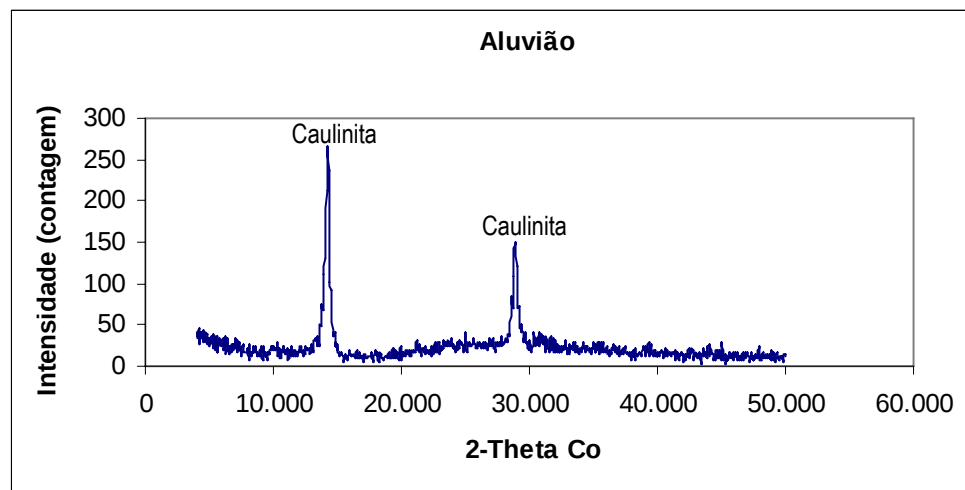


Figura 3.16 - Difratoograma da fração argila do aluvião

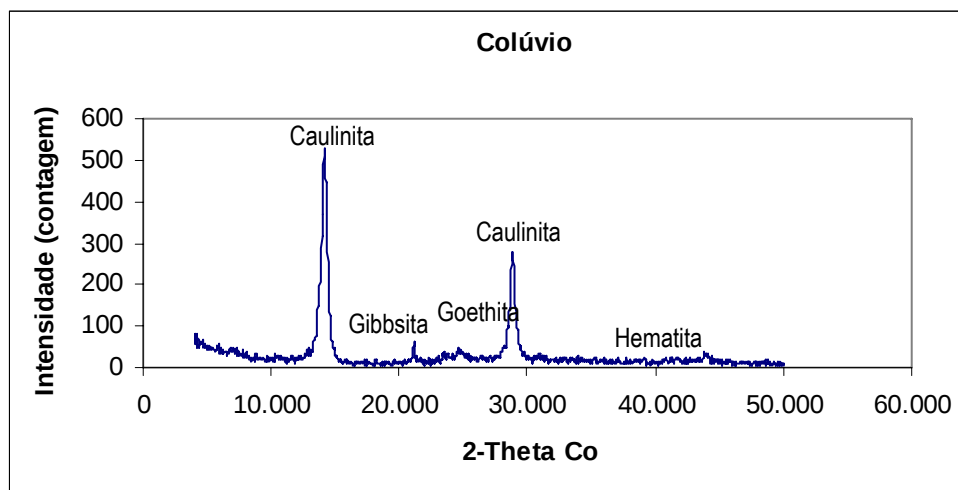


Figura 3.17 - Difratoograma da fração argila do colúvio

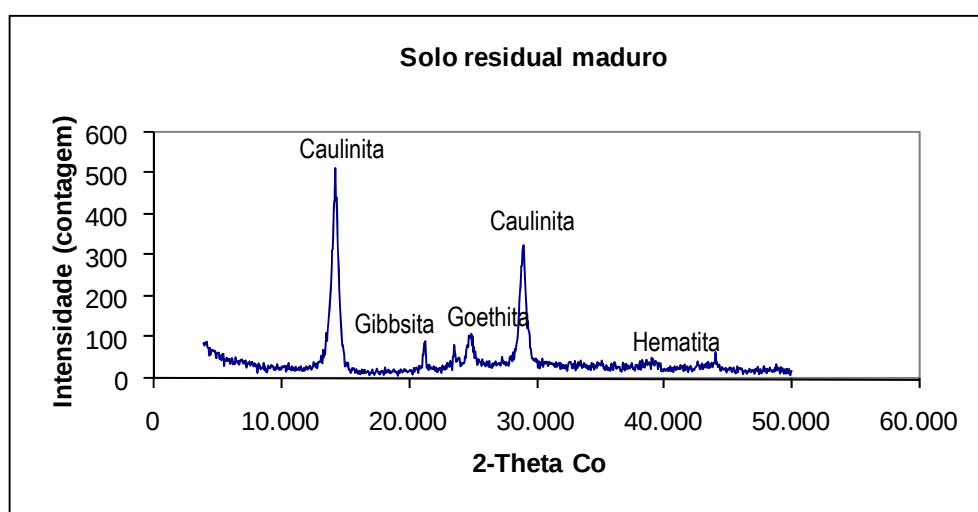


Figura 3.18 - Difratoograma da fração argila do SRM de gnaiss

A composição mineralógica da fração argila do aluvião é constituída predominantemente por caulinita. As amostras de colúvio e SRM de gnaiss apresentaram na mineralogia da fração argila dois grandes picos de caulinita, com pequenas quantidades de gibbsite, goethita e hematita. A presença de hematita confirmou-se em função da cor avermelhada das amostras de solo, sendo mais intensa na amostra de colúvio. Os argilominerais, como a caulinita, possuem sítios negativos de adsorção onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas. A presença de óxidos de ferro e alumínio (designação genérica dos óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos) no solo também é importante, mesmo em pequena quantidade, já que estes têm capacidade de reter metais pesados com elevada energia.

Foram determinadas as seguintes características químicas e físico-químicas do solo: pH, concentração de P, K, Na, Fe, B, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} , acidez total, soma de bases trocáveis, CTC efetiva (CTC_t), CTC a pH 7,0 (CTC_T), índice de saturação de bases (V), índice de saturação de alumínio (m), índice de saturação de sódio (ISNa), teor de matéria orgânica (MO) e fósforo

remanescente (P-rem). Os resultados das análises, determinadas pelo Laboratório de Análise de Solo Viçosa Ltda., estão apresentados na Tabela 3.5.

As características químicas e físico-químicas do solo apresentam forte influência na retenção de metais pesados. A matéria orgânica embora represente geralmente menos de 5% dos componentes sólidos, é responsável por cerca de 30 a 65% da CTC dos minerais e mais de 50% da de solos arenosos e orgânicos (MATOS et al., 1996).

Tabela 3.5 - Análises químicas e físico-químicas dos solos de referência

Solo de referência	pH		P	K	Na	Fe	B
	H ₂ O	KCl	----- (mg/dm ³) -----				
Aluvião	8,0	7,2	104,7	850	26	229,2	0,4
Colúvio	7,2	6,6	2,6	560	4	26,3	0,0
Residual Maduro*	5,6	6,1	1,4	64	12	31,1	0,0

SB	CTC (t)	CTC (T)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+ Al	V	m	ISNa	MO	P-rem
----- (cmol _c /dm ³) -----						----- (%) -----			(dag/kg)		(mg/L)
8,78	8,78	8,95	5,4	1,1	0,0	0,17	98	0	1,29	1,9	24,5
4,05	4,05	4,22	1,7	0,9	0,0	0,17	96	0	0,43	0,4	8,2
0,81	0,81	1,30	0,4	0,2	0,0	0,49	62	0	6,44	0,1	4,8

*Solo Residual Maduro de Gnaiss

pH em água, KCl - Relação 1:2,5

P - Na - K - Fe - Extrator Mehlich 1

Ca - Mg - Al - Extrator: KCl - 1 mol/L

H + Al - Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0

B - Extrator água quente

SB = Soma de Bases Trocáveis

CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

CTC (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0

V = Índice de Saturação de Bases

m = Índice de Saturação de Alumínio

ISNa - Índice de Saturação de Sódio

Mat. Org. (MO) = C.Org x 1,724 - Walkley-Black

P-rem = Fósforo Remanescente

3.6 Ensaios de laboratório

3.6.1 Ensaio em coluna

Esse tipo de ensaio tem como objetivo determinar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento dos metais Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ no SRM de gnaiss.

A metodologia seguida neste tipo de ensaio é semelhante àquela empregada no ensaio de permeabilidade, diferindo, entretanto, no que se refere à necessidade de medir a concentração química no efluente e na geração de vários volumes de poros do fluxo com a solução química.

O sistema de percolação consistiu, basicamente, em um conjunto de alimentação automática, estrutura de acondicionamento das colunas e recipientes de coletas de efluentes.

De um dos blocos de solo indeformado coletados no campo experimental moldaram-se oito amostras com 0,05 m de diâmetro e 0,10 m de altura. A amostra de solo encontrava-se muito

porosa, com presença de canálculos e pedregulhos, que fizeram com que os corpos de prova apresentassem superfície rugosa. Do outro bloco foi retirada uma porção para determinar o peso específico, a granulometria, a análise mineralógica da fração argila e a caracterização química e físico-química do solo. Nesta amostra não foi observada a presença de pedregulhos. Apesar de os blocos terem sido coletados muito próximos e na mesma profundidade, é comum em solo residual de gnaiss algumas amostras apresentarem fragmentos de quartzo e outras não.

Na Figura 3.19 e na Tabela 3.6 apresentam-se, respectivamente, a curva granulométrica e o valor de peso específico dos sólidos e a granulometria do solo. A análise mineralógica da fração argila está apresentada na Figuras 3.29 e na Tabela 3.7 encontram-se as características químicas e físico-químicas do solo.

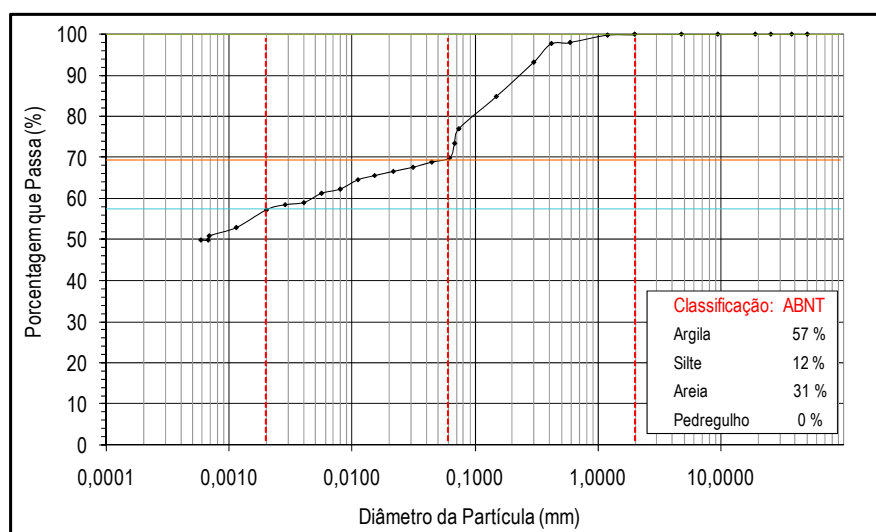


Figura 3.19 – Curva granulométrica do SRM de gnaiss do ensaio em coluna

Tabela 3.6 - Peso específico dos sólidos e granulometria do solo do ensaio em coluna

Solo*	γ_s	Pedregulho	Areia	Silte	Argila
	(kN/m ³)	-----(%)-----			
	27,5	0	31	12	57

*Solo Residual Maduro de Gnaiss

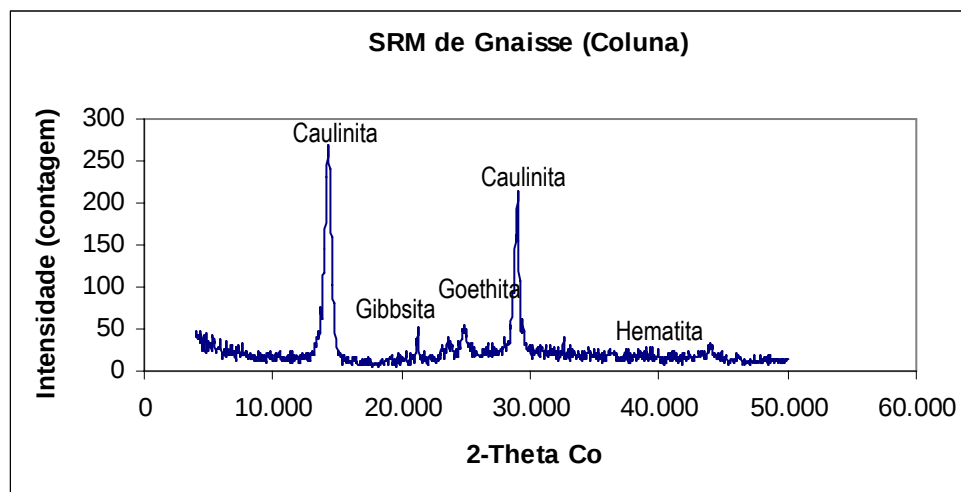


Figura 3.20 - Difratograma da fração argila do SRM de gnaiss do ensaio em coluna

A amostra de SRM de gnaiss do ensaio em coluna apresentou a mesma composição mineralógica da fração argila da amostra de referência de SRM dos furos F1 a F4.

Tabela 3.7 - Análises químicas e físico-químicas do solo do ensaio em coluna

Tabela 6.7 – Análises químicas e físicas químicas do solo do ensaio em colona											
Solo*		pH		P	K	Na	Fe	B			
		H2O	KCl	----- (mg/dm ³) -----							
		6,6	6,1	0,8	530	3	18,2	0,0			
SB	CTC (t)	CTC (T)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+ Al	V	m	ISNa	MO	P-rem
			----- (cmol _e /dm ³) -----						----- (%) -----		
2,57	2,57	3,06	0,7	0,5	0,0	0,49	84	0	0,51	0,0	5,6

*Solo Residual Maduro de Gnaiss

A) Equipamento

O equipamento utilizado no ensaio, um permeâmetro de paredes flexíveis construído no Laboratório de Engenharia Civil do DEC-UFV (AZEVEDO et al., 2003; NASCENTES, 2003), é semelhante a uma câmara triaxial com capacidade de ensaiar simultaneamente quatro corpos de prova (Figura 3.30a).

B) Procedimento

Os ensaios foram realizados em ambiente com temperatura controlada a $19^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Quatro frascos de Mariotte com a solução contaminante, cada um alimentando uma coluna de solo, foram organizados em uma prateleira nivelada, à mesma altura, impondo-se, deste modo, o mesmo gradiente hidráulico de $2,6 \text{ cm cm}^{-1}$ aos corpos de prova.

Os corpos de prova foram colocados na câmara de acrílico, com pedras porosas saturadas na base e no topo. Cada um foi recoberto por duas membranas de látex fixadas à amostra por dois anéis de vedação (*O'ring*) na base e dois no topo. Na Figura 3.21 apresentam-se uma vista do permeâmetro durante a realização do ensaio e detalhes da presença de pedregulhos e da aparência rugosa dos corpos de prova.

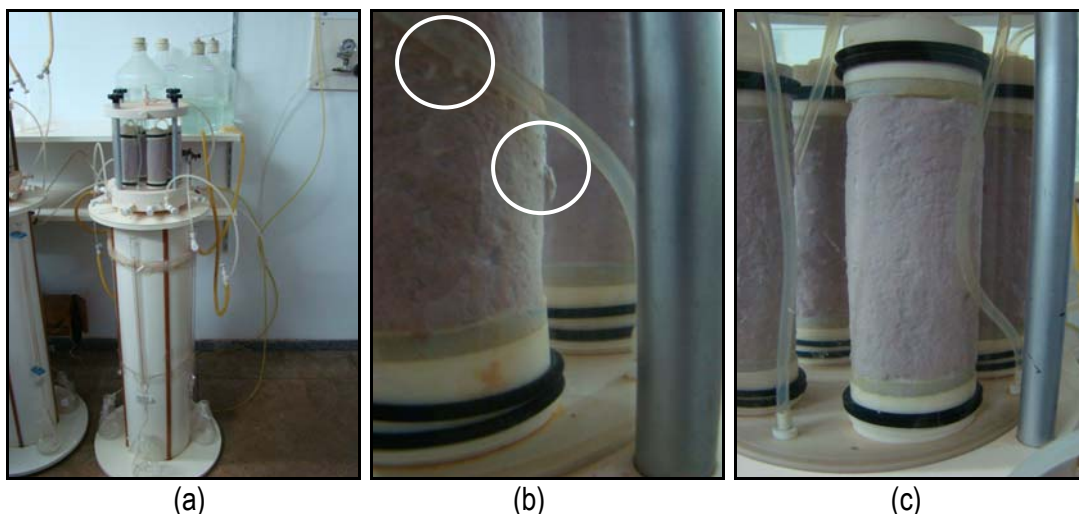


Figura 3.21 – Ensaio em coluna: a) Permeâmetro com os corpos de prova; b) Presença de pedregulhos nas amostras e c) Superfície rugosa dos corpos de prova.

Durante a montagem dos ensaios permitiu-se a circulação de água pelas mangueiras, para saturá-las. A câmara foi preenchida com água deaerada e aplicou-se às amostras uma tensão de confinamento de cerca de 30 kPa para reproduzir as tensões horizontais de campo. Esta tensão é aplicada por meio de uma interface ar-água, que recebe a pressão de ar comprimido e transmite pressão de confinamento hidrostática para a câmara do permeâmetro.

Para a determinação dos parâmetros de transporte, as amostras devem estar saturadas antes da percolação com a solução contaminante. Percolou-se água destilada nos corpos de prova até ser atingida vazão de saída constante. De modo a permitir comparação entre os resultados do ensaio, realizado com seis repetições, além de duas amostras de referência, estabeleceu-se o número limite de sete volumes de poros percolados de água destilada para todas as amostras.

A condutividade hidráulica saturada com água foi determinada utilizando a equação de fluxo de Darcy:

$$Q = k i A \quad (3.1)$$

em que, Q é a vazão (L^3T^{-1}); k é a condutividade hidráulica (LT^{-1}); i é o gradiente hidráulico (LL^{-1}); e A é a área da seção transversal do corpo de prova (L^2).

Após estabilização da vazão, a água destilada foi substituída pela mesma solução multiespécie de metais utilizada *in situ*. A condutividade hidráulica do solo percolado com a solução contaminante foi determinada da mesma forma que com água, tendo sido monitorada durante todo o ensaio.

Realizadas as coletas, os frascos foram acondicionados em geladeira até a ocasião da quantificação da concentração dos metais (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}) por espectrofotometria de plasma, no Laboratório de Absorção Atômica do DPS-UFV.

Conhecidos as concentrações dos metais nos efluentes e o número de volumes de poros escoados, traçaram-se as curvas de eluição (concentração relativa *versus* número de volume de poros percolados, C_e/C_0 *versus* T), para determinação dos parâmetros de transporte, fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

O ensaio em coluna teve duração de treze dias para as amostras CP01, CP02 (*branco*), CP03 e CP04 e de quarenta dias para as amostras CP05, CP06, CP07 e CP08 (*branco*).

Após o encerramento do ensaio, as amostras foram cuidadosamente retiradas da câmara de acrílico e os corpos de prova, CP01, CP02 (*branco*), CP03 e CP04 foram fatiados em cinco camadas com aproximadamente dois centímetros. Cada camada foi acondicionada em saco plástico para evitar perda de umidade e conservada em câmara úmida. Procedeu-se à extração seqüencial, descrita no item 3.6.2, para determinar as especiações de cada metal nas amostras de solo.

De cada um dos corpos de prova CP05, CP06, CP07 e CP08 (*branco*) foi retirada uma camada de 2 cm da parte superior para a análise de argila dispersa em água, e o restante foi utilizado para análise micromorfológica.

C) Argila dispersa em água

Para a determinação da proporção de argila dispersa em água foram utilizados 10g de TFSA (terra fina seca ao ar), pesados em béquer de 250 mL. Acrescentaram-se 200 mL de água deionizada a cada amostra, agitou-se a suspensão com bastão de vidro e deixou-se o recipiente em repouso por um dia. Após esse período, as amostras foram agitadas por 15 minutos, a 12000 rpm. As suspensões foram passadas para proveta de 500 mL, completando-se o volume com água destilada. Determinou-se a temperatura da suspensão e calculou-se o tempo de

sedimentação do silte nos 5 cm superiores da proveta. As amostras foram agitadas e deixadas em repouso. Decorrido o tempo calculado, introduziu-se uma pipeta aferida de 25mL até a profundidade de 5cm e coletou-se a suspensão (argila), que foi transferida para um béquer de 50mL previamente tarado, e levou-se à estufa a 105°C, por 48 horas.

A proporção de argila dispersa em água (X_{ADA}) em kg kg⁻¹ pode ser calculada utilizando-se a equação:

$$X_{ADA} = \frac{m_{ADA} \cdot v_T}{v_C \cdot m_{TFSA}} \quad (3.2)$$

em que,

- m_{ADA} é a massa de argila dispersa em água;
- v_T é o volume total da proveta;
- v_C é o volume coletado;
- m_{TFSA} é a massa de TFSA;

Essa análise foi realizada no Laboratório de Física do Solo do DPS-UFV.

3.6.2 Extração seqüencial

Na extração seqüencial, uma mesma amostra é submetida a uma série de extrações contínuas, em frações definidas, em que o poder de extração aumenta a cada etapa. O extrator atua modificando a interação do metal com a fase sólida, promovendo sua solubilização para que possa ser dosado por um método analítico conveniente (EGREJA FILHO, 2000).

A realização da extração seqüencial teve por objetivo determinar a especiação do Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ e Cr³⁺ nas amostras de solo coletadas em 4 pontos próximos ao Poço 1 (F1 a F4, Figura 3.7b), bem como nas amostras de solo de referência (*branco*) e nos corpos de prova do ensaio em coluna.

Inicialmente, para quantificar o teor de umidade nas amostras, três pequenas porções de solo de cada amostra foram levadas à estufa, para secagem, sob temperatura de 110° C, durante 24 horas.

O processo de extração foi realizado em 3 etapas:

- 1ª extração - diluição das amostras de solo em água destilada, para determinação dos metais solúveis na solução do solo;

- 2ª extração - em solução de CaCl_2 0,1 mol L^{-1} , para se quantificar os metais trocáveis (fracamente adsorvidos);
- 3ª extração - em solução de Na_2HPO_4 0,167 mol L^{-1} , NaF 0,03 mol L^{-1} , EDTA 0,0083 mol L^{-1} , para quantificar os metais adsorvidos especificamente (fortemente adsorvidos) (EGREJA FILHO, 2000).

Procedimento

De cada amostra, previamente homogeneizada e com umidade conhecida, foram retiradas cinco porções de solo que foram colocadas em tubos de centrifuga. Adicionou-se água destilada, em proporção de 1:2, equivalente à massa seca do solo, em gramas, para duas vezes o peso da solução, em gramas. Os tubos foram selados e agitados por 16 horas em agitador vertical, a 100 rpm. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 10 minutos. A suspensão, após ser submetida à centrifugação, foi filtrada em papel filtro rápido, recolhida em frasco de plástico e mantida sob refrigeração para posterior quantificação das concentrações dos metais por espectrofotometria de plasma. As concentrações dos metais, em cada amostra, foram definidas como a média das repetições. Posteriormente, de um dos tubos, retirou-se a amostra para determinação da umidade do solo centrifugado.

Conhecido o valor da umidade, adicionou-se, aos outros tubos, uma solução de CaCl_2 , usando-se a mesma proporção de 1:2. Seguindo o mesmo procedimento, as amostras foram agitadas e centrifugadas, sendo a suspensão resultante filtrada e conservada em frascos plásticos, mantidos sob refrigeração até a realização das análises químicas. Após essa extração, a amostra de um dos tubos foi recolhida para a determinação do teor de umidade e as demais amostras foram retiradas dos tubos para a sequência da extração. Na terceira etapa da marcha sequencial de extração foram necessários 4g de solo seco. Para cada 4g de solo seco, acrescentaram-se 40 g da solução de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaF}/\text{EDTA}$. A sequência do ensaio foi semelhante à das extrações anteriores.

No ensaio em coluna, devido à pequena quantidade de solo de cada camada, os valores de teor de umidade foram determinados antes da primeira e após a segunda extração. Os teores de umidade determinados após a segunda extração foram utilizados nos cálculos das segunda e terceira extrações, supondo-se o mesmo valor nas duas etapas.

Utilizou-se a equação (3.3) para determinar as concentrações dos metais (mg L^{-1}) na primeira extração:

$$c' = c_m \left(\frac{v_{sol} + v_w}{v_w} \right) \quad (3.3)$$

em que, c' é a concentração real, $\left(\frac{v_{sol} + v_w}{v_w} \right)$ é o fator de diluição; c_m é a concentração medida; v_{sol} é o volume da solução extratora adicionado ao tubo de centrífuga; e, v_w é o volume de água presente na porção do solo centrifugado.

Nas 2ª e 3ª extrações, o cálculo das concentrações (mg kg^{-1}) é obtido por:

$$c' = c_m \left(\frac{v_{sol} + v_w}{m_s} \right) \quad (3.4)$$

em que, c_m é a concentração medida, em mg L^{-1} ; $(v_{sol} + v_w)$ é o volume de solução adicionada mais volume de água presente no solo; m_s é a massa de solo seco utilizado, em gramas.

Para cada amostra coletada foi possível determinar as diferentes formas de adsorção dos metais e quantificá-los nas amostras.

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Geotecnia Ambiental do DEC-UFV.

3.6.3 Ensaio de equilíbrio em lote

Nesse tipo de ensaio definem-se curvas, as isotermas de sorção, que determinam a partição do soluto entre as fases líquida e sólida, em equilíbrio, para diferentes valores de concentração de soluto.

O ensaio de equilíbrio em lote foi realizado nas amostras de aluvião, colúvio e solo residual maduro de gnaiss para se obter uma estimativa inicial da capacidade de adsorção desses solos para os metais estudados.

O procedimento seguido teve por base as recomendações da EPA (1992). Ensaiou-se um lote de amostras em que a razão solo:solução adotada foi de 1:25, para diferentes valores de concentrações de soluto na solução.

Tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL, graduados e com tampa foram utilizados para acondicionar a mistura.

As amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira nº10 (2 mm de abertura). A massa utilizada foi de 1 g de TFSA e 25 g de solução.

Ensaïaram-se dez concentrações diferentes para cada metal em soluções multiespécie de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , na forma de nitratos. As concentrações, usadas no ensaio de equilíbrio em lote (Tabela 3.8), foram estabelecidas com base na capacidade dos solos em adsorver os metais estudados.

Tabela 3.8 - Concentrações dos metais em cada solução do ensaio de equilíbrio em lote

Solução	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
	----- (mg/L) -----					
1	5	10	5	5	2	5
2	25	20	30	25	4	25
3	50	30	60	50	8	50
4	75	40	120	75	16	75
5	100	50	240	100	32	150
6	200	60	360	125	48	300
7	400	70	480	150	64	350
8	600	80	600	200	80	400
9	800	90	800	250	96	450
10	1000	100	1000	300	112	500

Foram realizadas três repetições e um *branco* para cada solução. O *branco* consiste em um tubo de centrífuga que contém apenas a solução, sem adição de solo, e que também é colocado para agitar, sendo utilizado para verificar a quantidade de metal que fica aderida ao frasco. A EPA (1992) recomenda uma diferença menor do que 3% entre a concentração inicial da solução e a concentração final do frasco *branco*.

Adotou-se tempo de agitação de 24 horas, em mesa agitadora orbital (Modelo TE 140 – TECNAL). A EPA (1992) recomenda que o ensaio seja repetido para os intervalos de tempo de 1, 24, 48 e 72 horas para a mesma razão solo:solução. O tempo de equilíbrio é definido como o mínimo necessário para estabelecer uma mudança de concentração menor ou igual a 5% por intervalo de 24 horas. Porém, a norma cita também que, em diversas pesquisas sobre a influência do tempo de ensaio na determinação da adsorção, o tempo de 24 horas foi suficiente para o equilíbrio das reações. Nesse ensaio não se pesquisou o tempo de equilíbrio.

Decorrida a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, em centrífuga (Modelo CT 6000 – CIENTEC), com capacidade para 16 tubos. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro rápido e recolhido em frasco plástico e acondicionado em geladeira até a leitura dos metais por espectrofotometria de plasma.

Nas Figuras 3.22 a 3.24 apresentam-se alguns detalhes dos equipamentos e das amostras utilizados neste ensaio.

Aos resultados obtidos neste ensaio, expressos em concentração de equilíbrio *versus* massa de soluto adsorvida normalizada em relação à massa de solo (C_e *versus* S), ajustaram-se as isotermas de Langmuir e Freundlich, cujas expressões matemáticas estão expressas nas equações 2.7 a 2.10.

A massa de soluto adsorvida por massa de solo (S) do metal foi calculada utilizando-se a Equação (3.5).

$$S = \frac{(C_0 - C_e) V_l}{m_s} \quad (3.5)$$

em que C_0 é a concentração inicial do metal, C_e a concentração de equilíbrio do líquido sobrenadante, V_l o volume da solução adicionada, e m_s a massa de solo seco.



Figura 3.22 – Mesa agitadora orbital - Modelo TE 140 – TECNAL - Lab. de Geotecnia Ambiental DEC/UFV



Figura 3.23 – Centrífuga Modelo CT 6000 - CIENTEC – Lab. de Geotecnia Ambiental DEC/UFV



Figura 3.24 – Amostras antes e após a centrifugação

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados dos ensaios e das análises químicas realizadas em amostras da água subterrânea durante o monitoramento após a injeção da solução de metais, os perfis de adsorção dos metais aos solos determinados por meio de extração seqüencial em amostras deformadas coletadas nos furos próximos ao poço de injeção e nas amostras de referência, bem como as isothermas de sorção obtidas de ensaios de equilíbrio em lote em amostras de referência dos solos estudados.

4.1 Poços de monitoramento

Durante o experimento, observou-se uma pequena elevação no nível de água dos poços de injeção e de monitoramento, provavelmente em decorrência das chuvas ocorridas nesta época, como se pode observar na Figura 4.1.

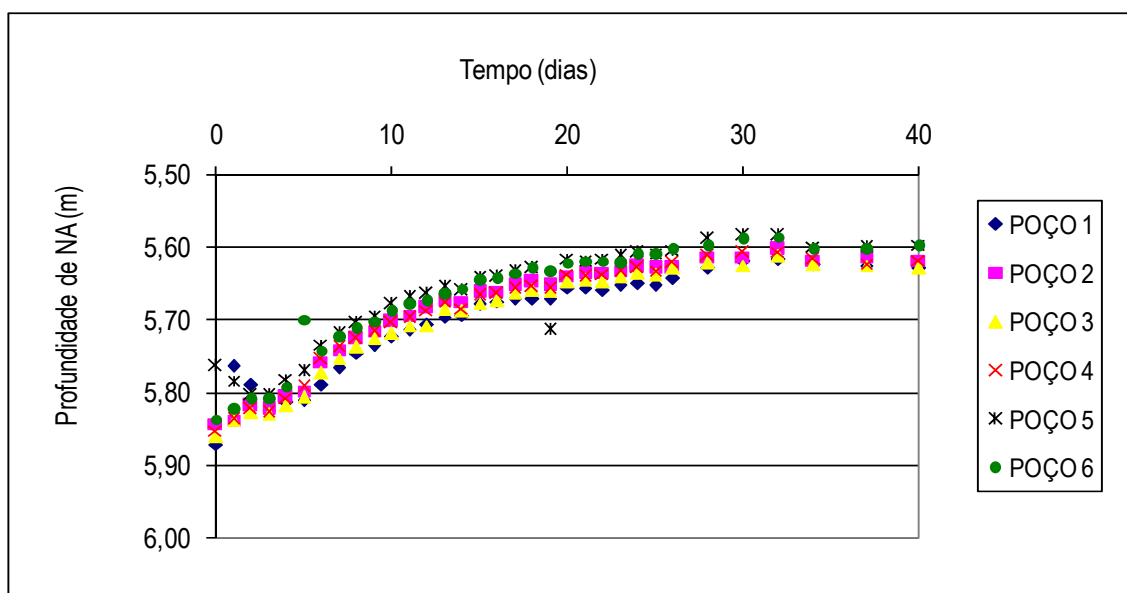


Figura 4.1- Níveis de água medidos nos poços de injeção e de monitoramento durante o monitoramento da primeira injeção (janeiro e fevereiro de 2007)

Com base nos resultados das análises químicas da água, apresentados nas Figuras 4.2 a 4.7, ao final do monitoramento da primeira injeção, não se observava mais a presença desses metais na água dos poços.

Nas Figuras 4.8 a 4.13 apresentam-se os resultados das análises químicas da água durante monitoramento após a segunda injeção da solução de metais. Ao final desse período observou-se que apenas as concentrações de Mn^{2+} nos Poços 1, 2 e 3 encontravam-se pouco acima do valor de referência. Como as amostras não foram levadas ao mesmo tempo para as análises, acredita-se que as leituras finais da concentração desse elemento possam ter sido influenciadas pelas condições de calibração do equipamento.

Após um mês do início do 2º monitoramento finalizaram-se as coletas. Os valores de pH e condutividade elétrica medidos em todas as amostras de água apresentaram variações mínimas. Após três meses e na última coleta realizada dia 19/08/2008, as análises químicas mostraram que as concentrações de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} encontravam-se abaixo ou próximas dos valores de referência.

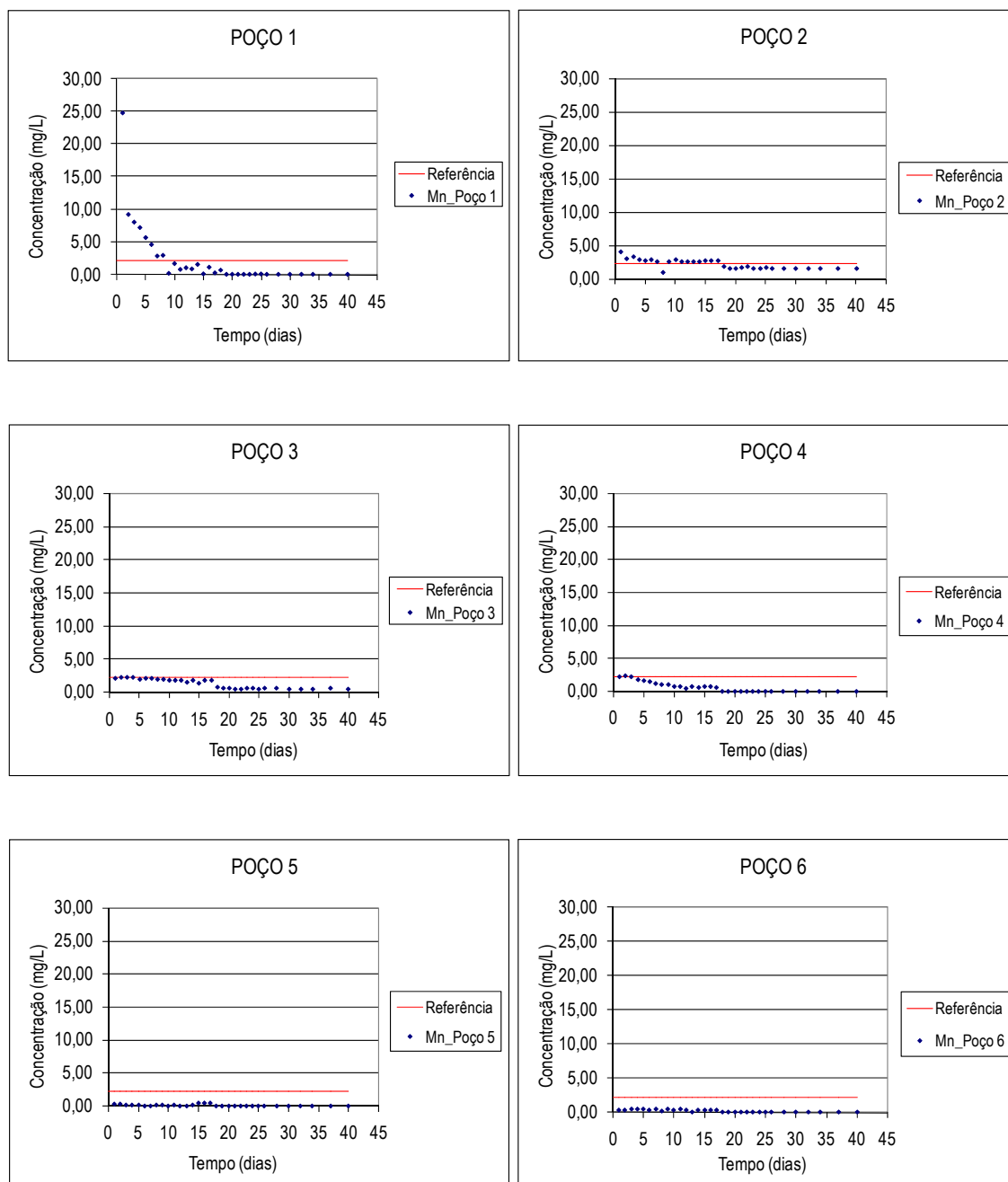


Figura 4.2 - Concentração de manganês na água dos poços durante o 1º monitoramento

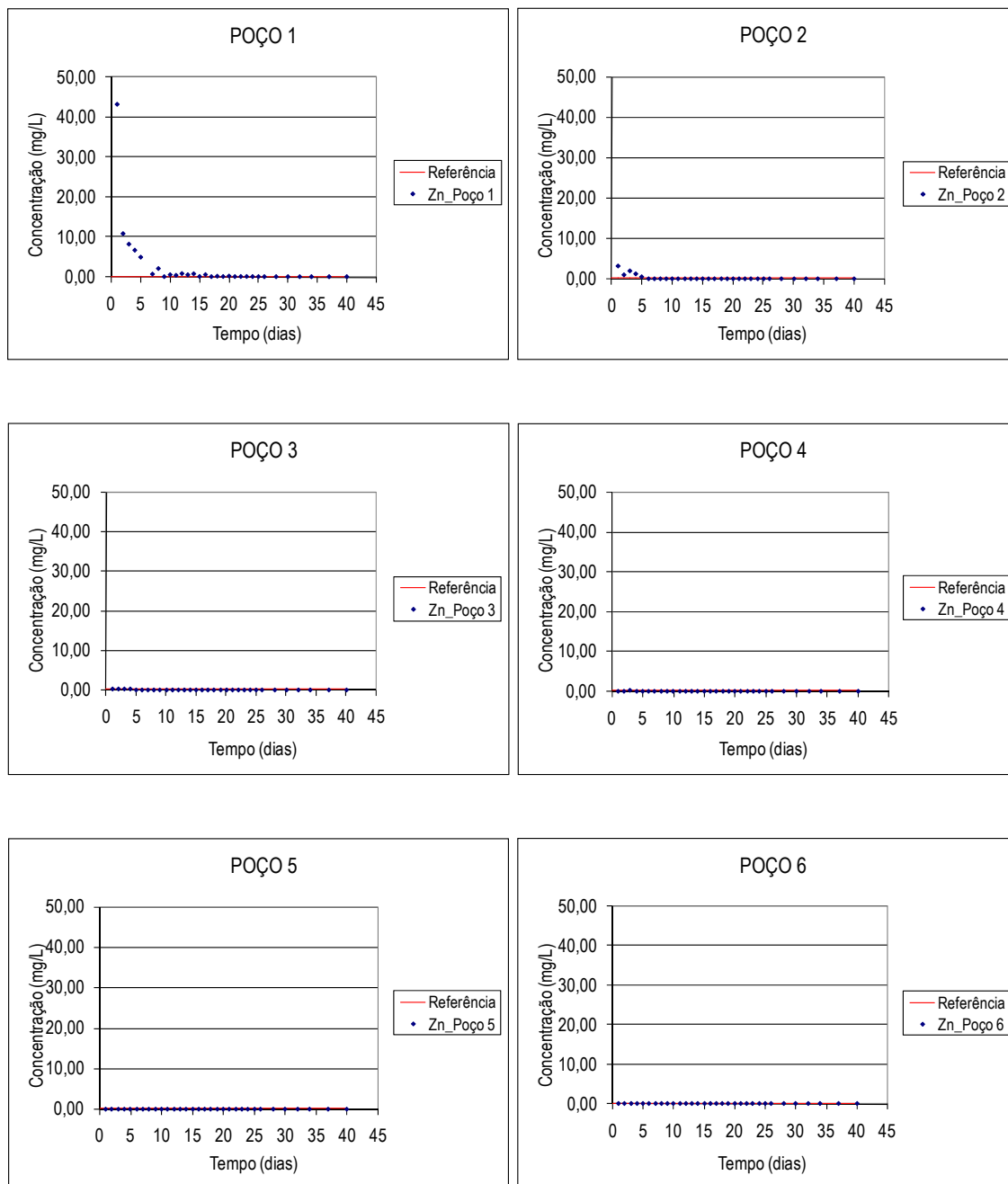


Figura 4.3- Concentração de zinco na água dos poços durante o 1º monitoramento



Figura 4.4 - Concentração de cádmio na água dos poços durante o 1º monitoramento

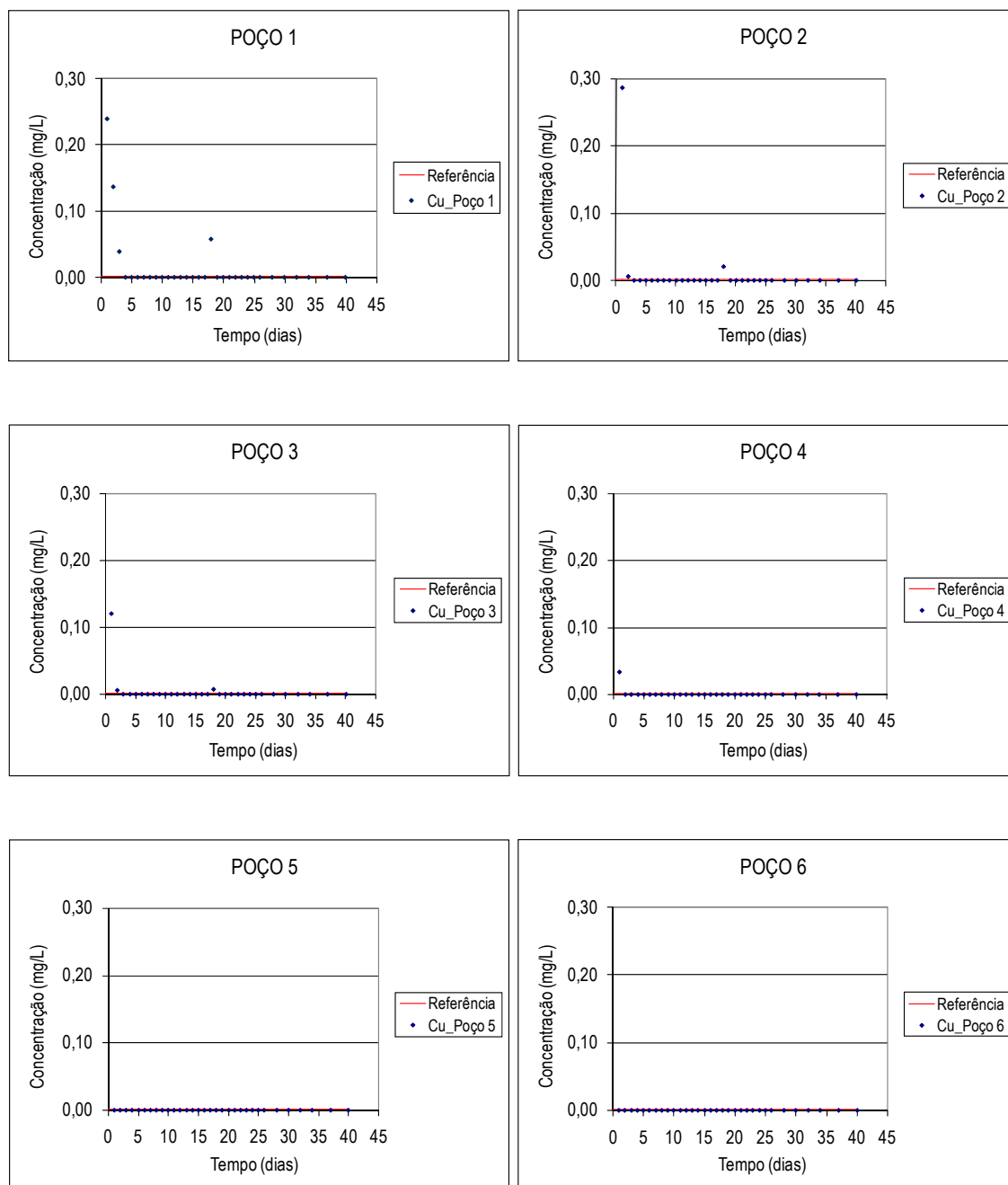


Figura 4.5 - Concentração de cobre na água dos poços durante o 1º monitoramento

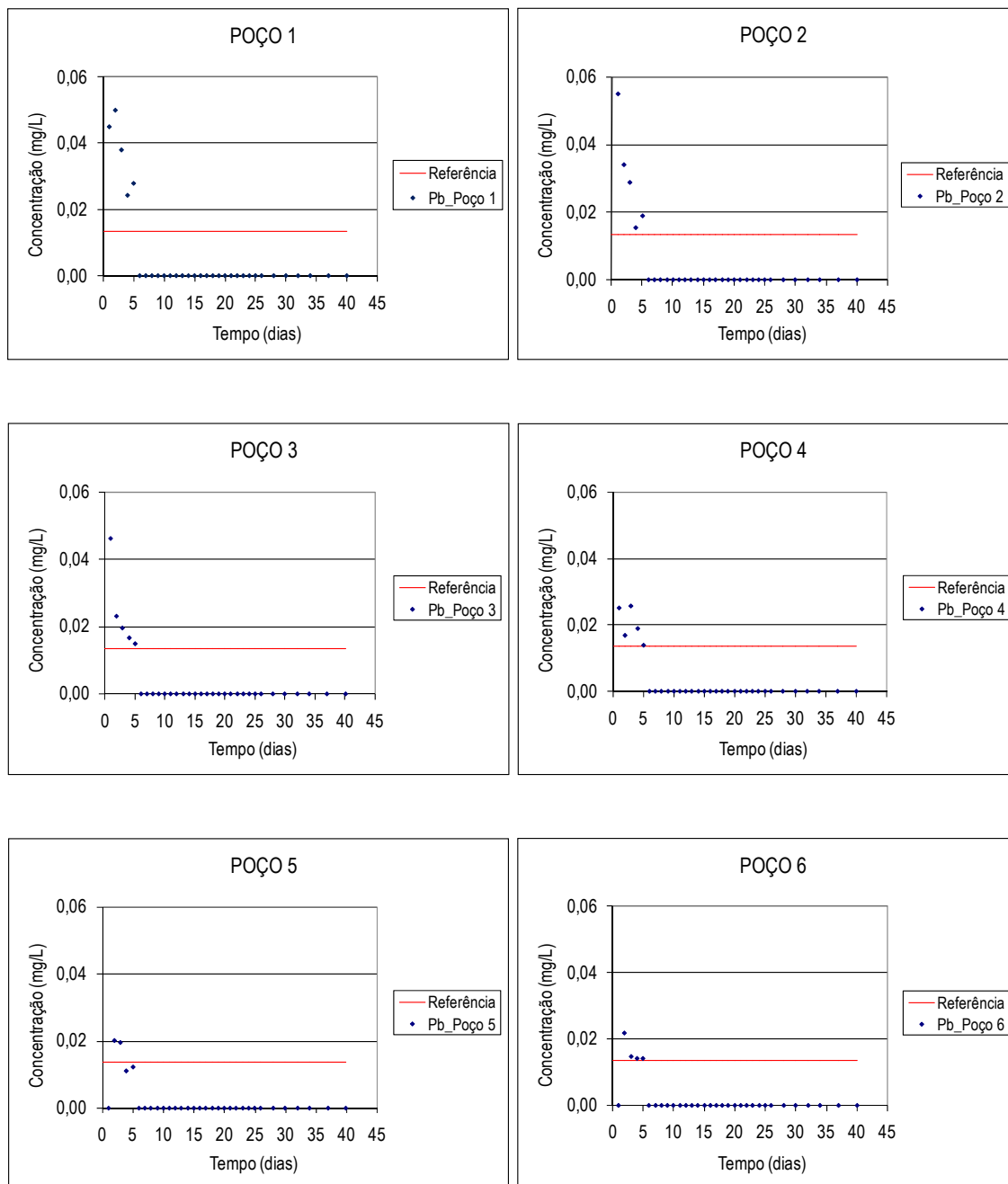


Figura 4.6 - Concentração de chumbo na água dos poços durante o 1º monitoramento

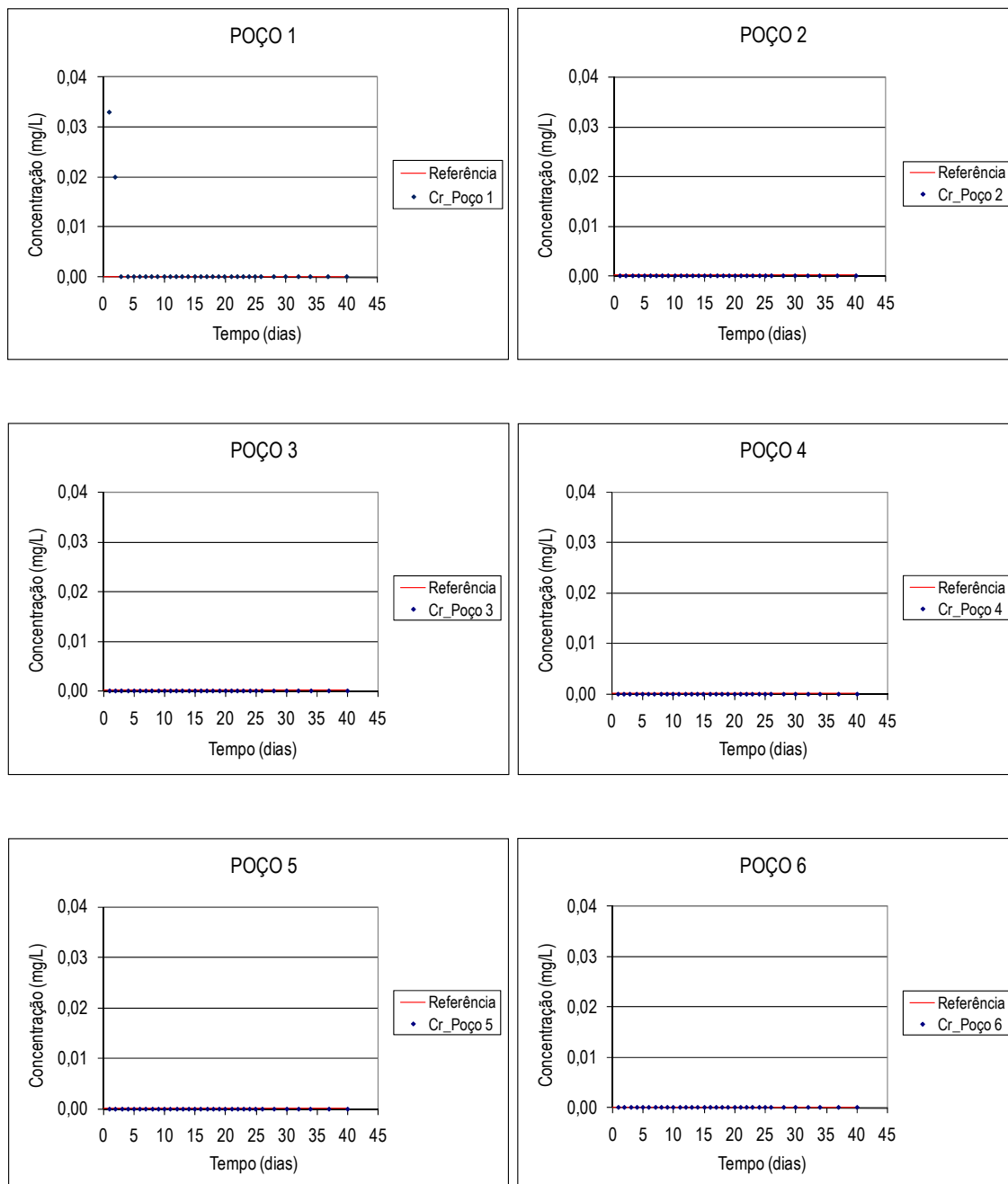


Figura 4.7 - Concentração de cromo na água dos poços durante o 1º monitoramento

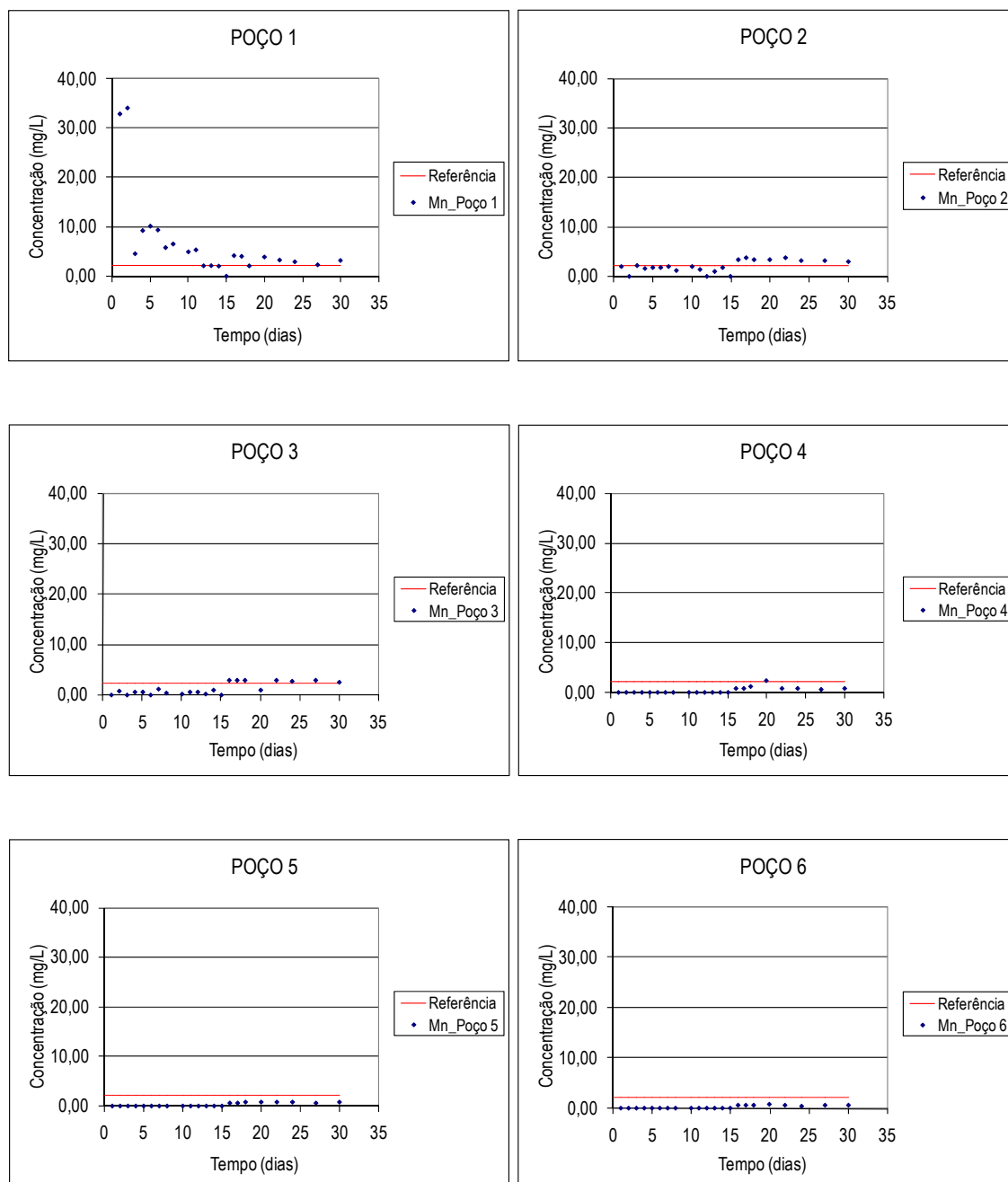


Figura 4.8 - Concentração de manganês na água dos poços durante o 2º monitoramento

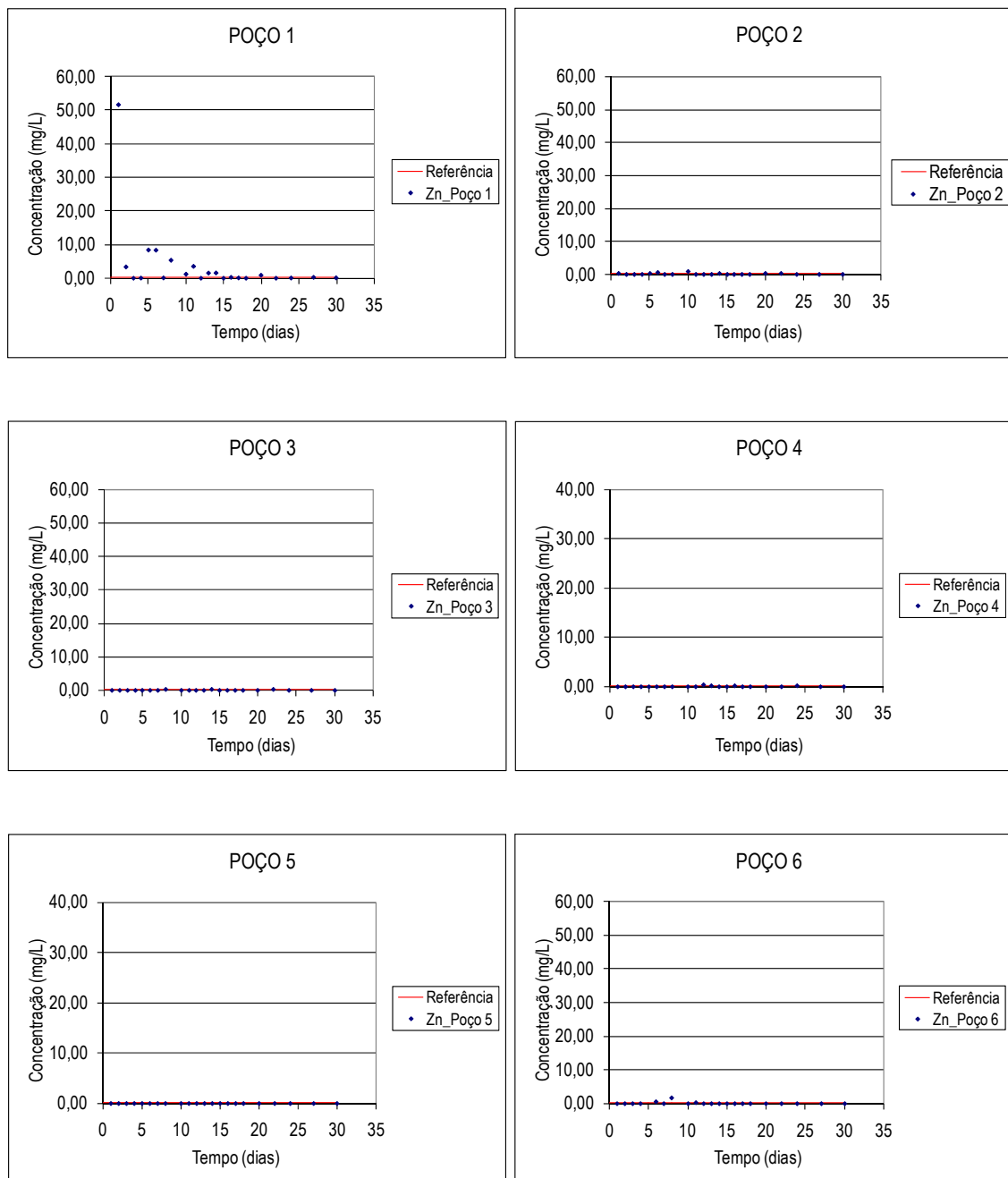


Figura 4.9 - Concentração de zinco na água dos poços durante o 2º monitoramento

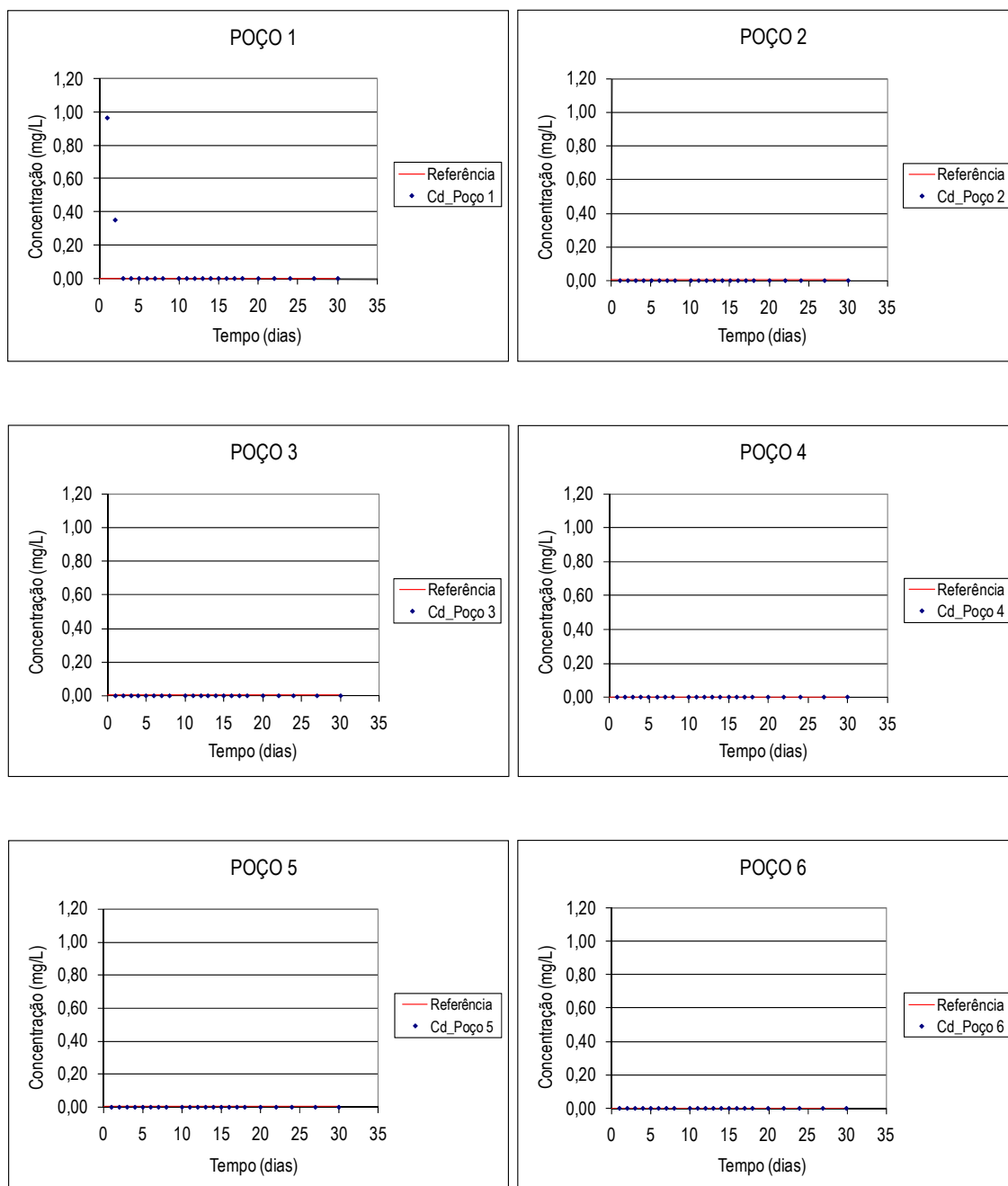


Figura 4.10 - Concentração de cádmio na água dos poços durante o 2º monitoramento

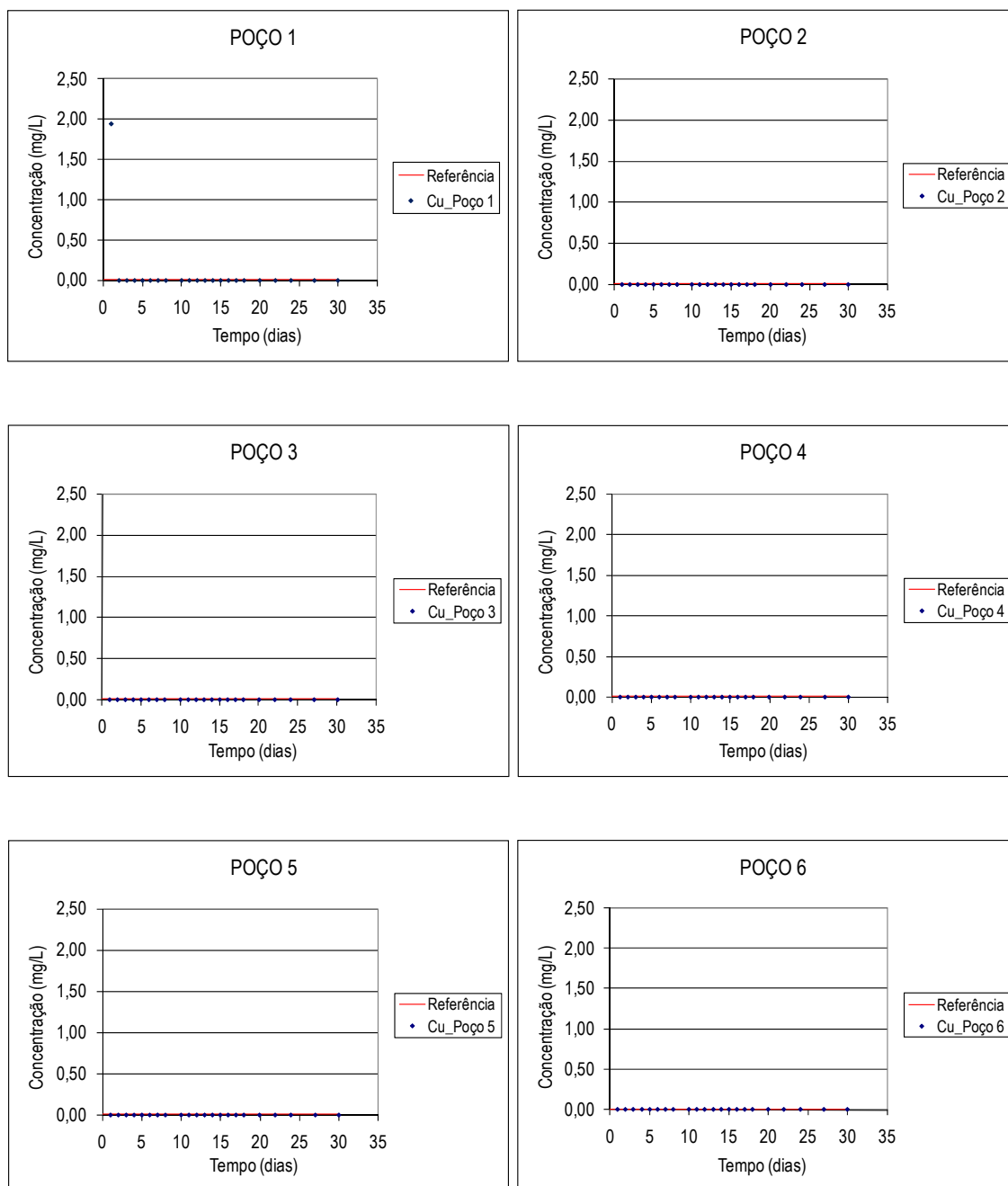


Figura 4.11 - Concentração de cobre na água dos poços durante o 2º monitoramento

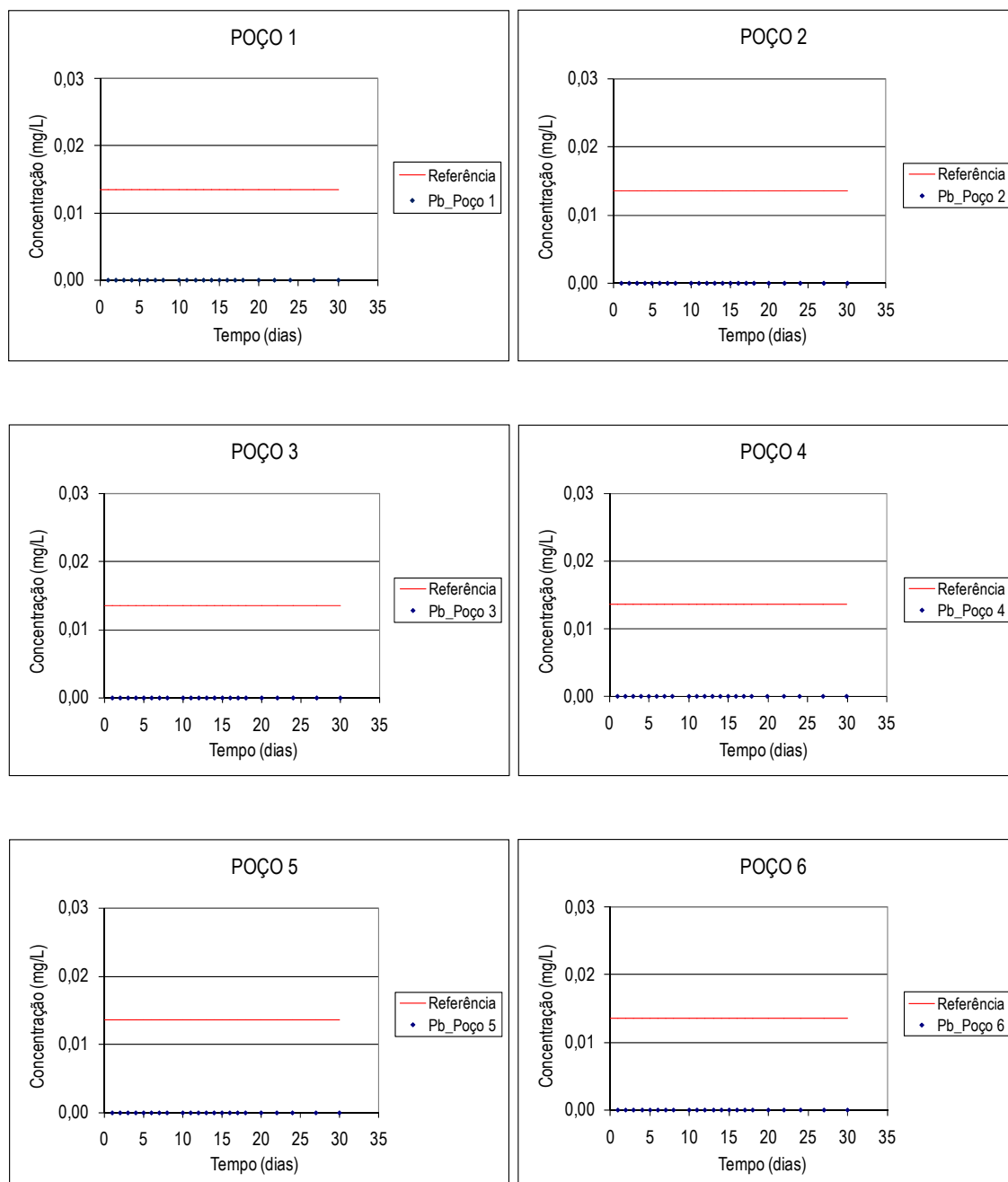


Figura 4.12 - Concentração de chumbo na água dos poços durante o 2º monitoramento

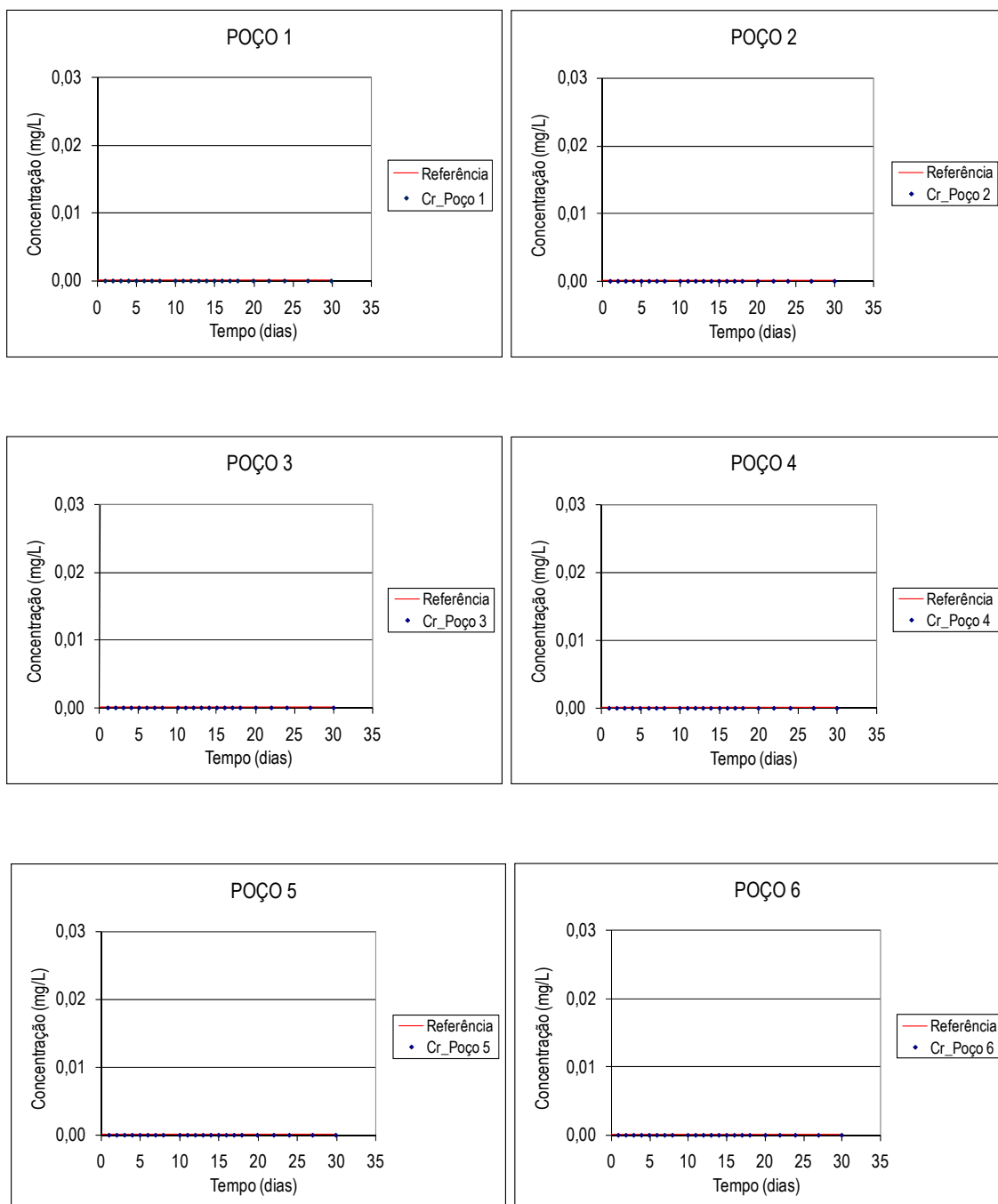


Figura 4.13 - Concentração de cromo na água dos poços durante o 2º monitoramento

4.2 Ensaio em coluna

O ensaio em coluna foi realizado em oito corpos de prova de solo residual maduro de gnaiss.

4.2.1 Condutividade hidráulica do solo residual maduro de gnaiss com água

Os valores de condutividade hidráulica à água (K) versus número de volume de poros de água destilada percolados (T), para cada amostra, estão apresentados na Figura 4.14, corrigidos para a temperatura de 20°C.

Na Figura 4.15 apresentam-se os valores de K para os corpos de prova CP02 e CP08, adotados como referência (*branco*) em que se percolou apenas água destilada durante todo o ensaio.

Nas Figuras 4.16(a), (b) e (c), apresentam-se as concentrações de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} nos lixiviados das amostras CP01, CP02, CP03 e CP04, ao se percolar água destilada. Não foram determinadas as concentrações de cátions lixiviados nas amostras CP05, CP06, CP07 e CP08.

Observam-se maiores oscilações na condutividade hidráulica quando o número de volumes de poros percolados é maior, conforme se apresenta na Figura 4.15 para os corpos de prova CP02 e CP08 (referência). Ao final do ensaio notou-se a estabilização da condutividade hidráulica de CP02 e CP08, tendendo a valores constantes de $3,5\text{E-}06$ m/s e $4,2\text{E-}06$ m/s, respectivamente.

Em todas as amostras verificam-se pequenas oscilações na condutividade hidráulica durante o processo de saturação (considerou-se saturação até $T \cong 7$), como mostra a Figura 4.14. Estas variações podem estar associadas ao aumento gradativo do grau de saturação devido à expulsão de ar dos vazios do solo e à diminuição na concentração iônica (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) da solução do solo e, por consequência, expansão e contração da dupla camada difusa pela percolação da água destilada.

Nas amostras CP01 e CP03, a lixiviação de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e os valores de condutividade hidráulica foram semelhantes, o que faz crer que o valor de K foi diretamente influenciado pela lixiviação desses cátions (Figuras 4.16a, b e c).

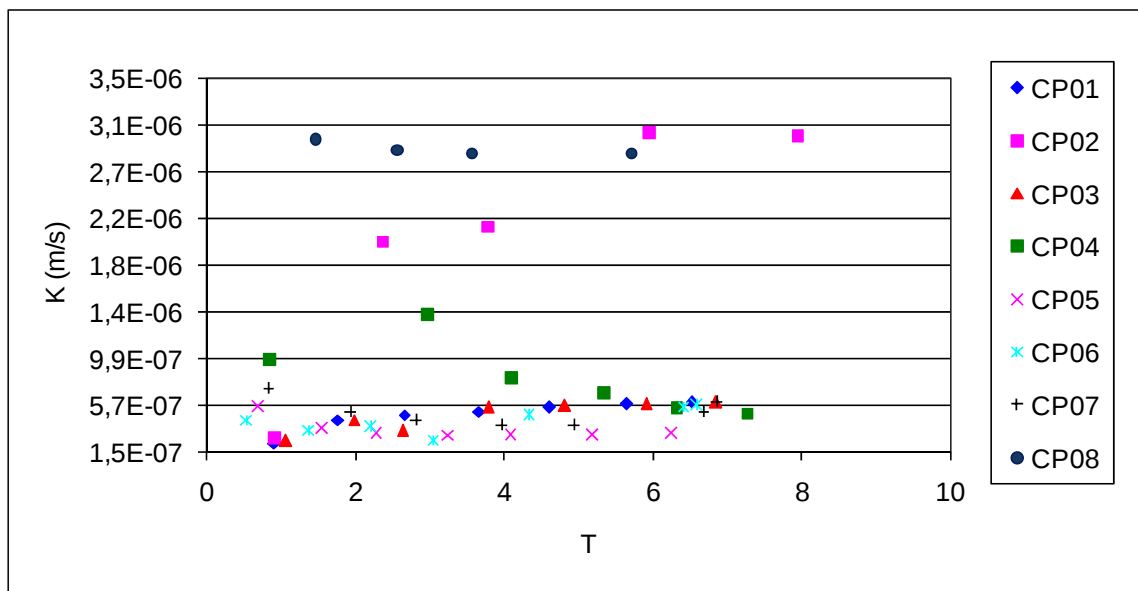


Figura 4.14 - Condutividade hidráulica nas amostras percoladas por água destilada: CP01, CP02, CP03, CP04, CP05, CP06, CP07 e CP08

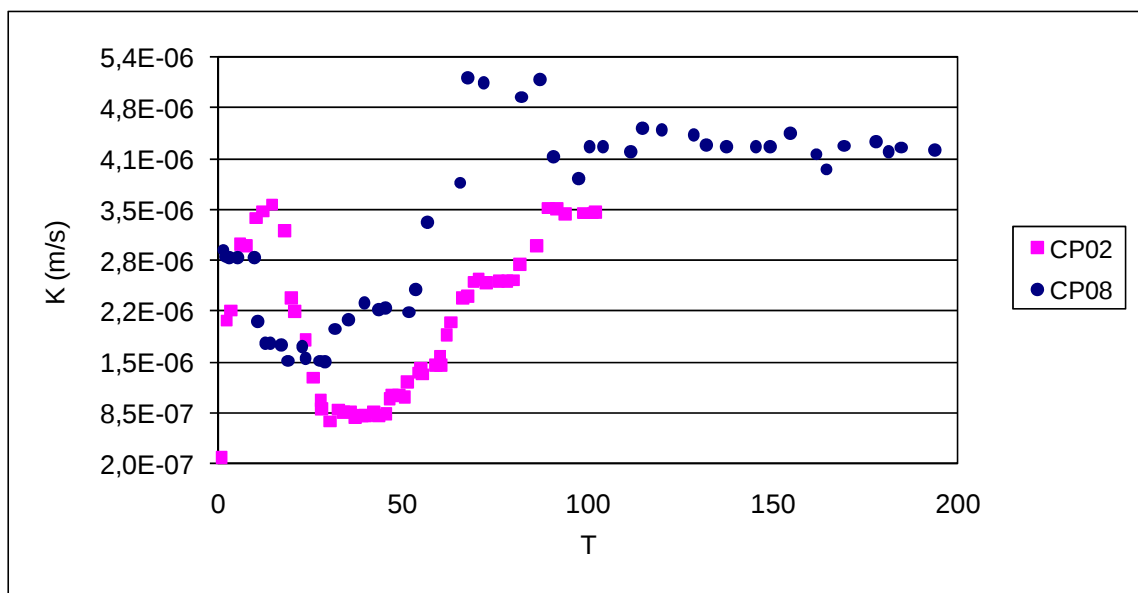
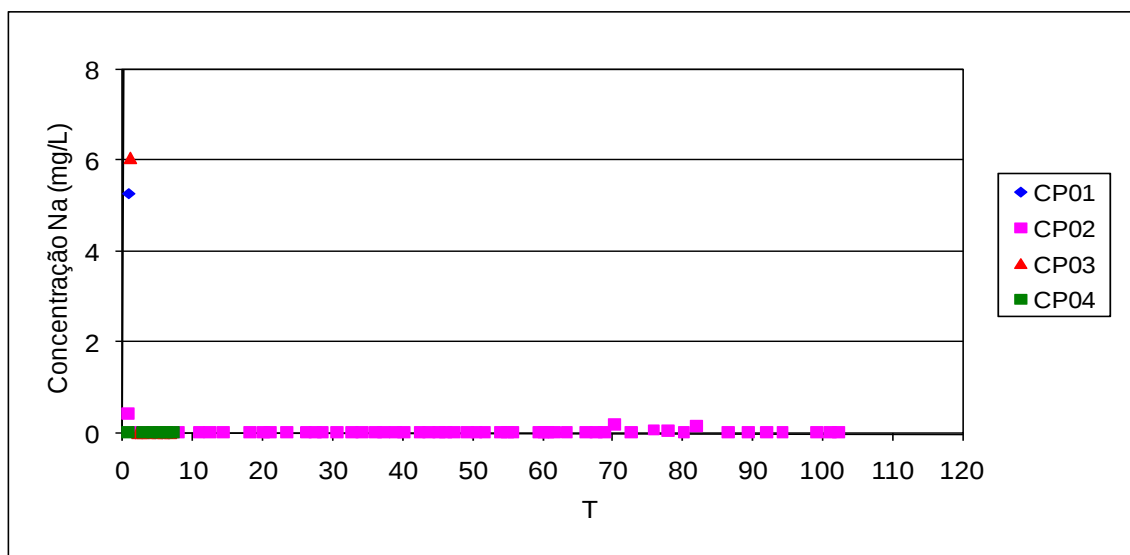
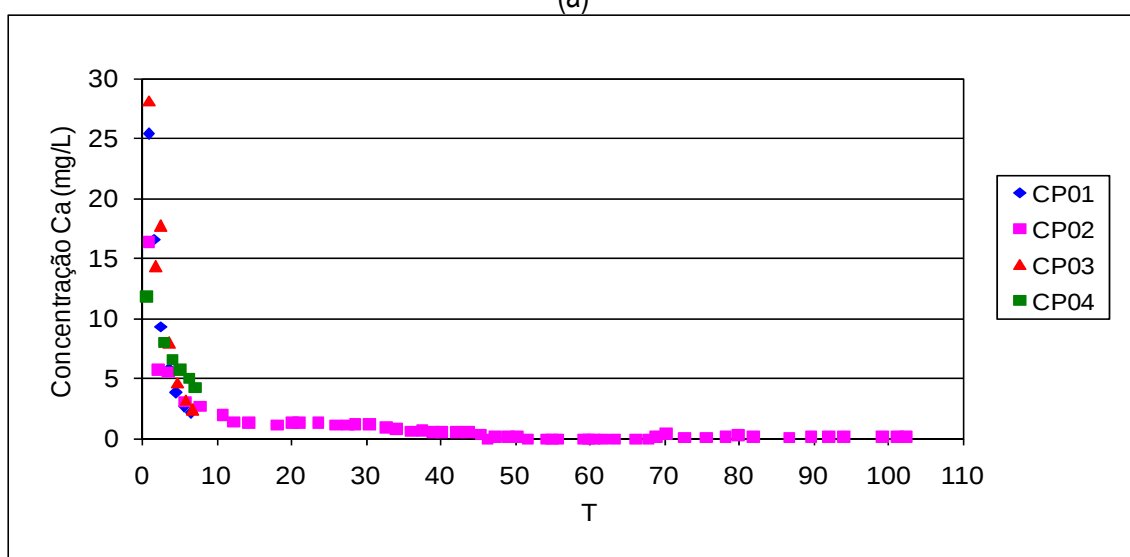


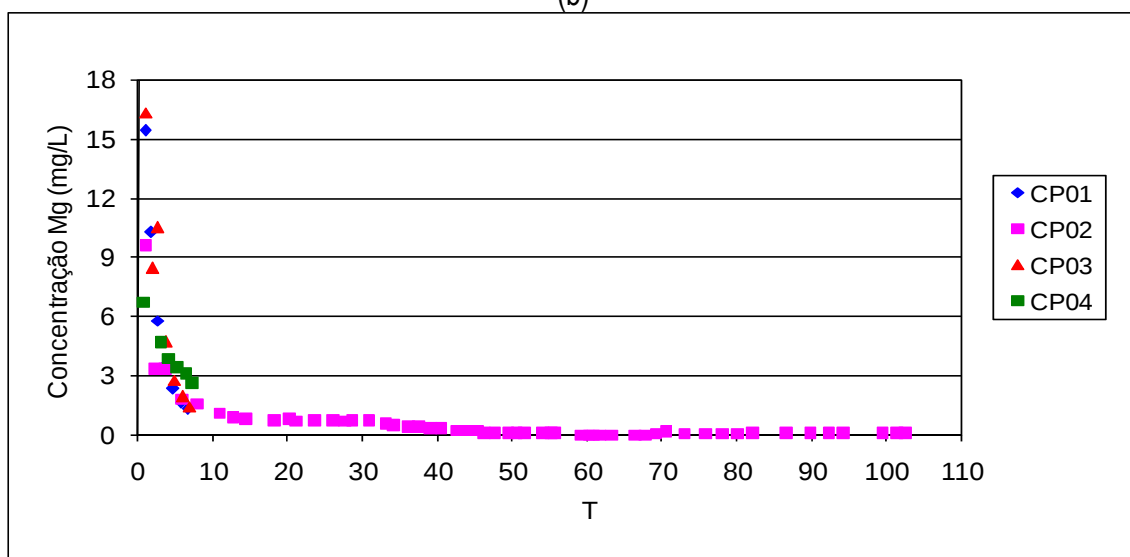
Figura 4.15 - Condutividade hidráulica nas amostras de referência CP02 e CP08 percoladas por vários volumes de poros de água destilada



(a)



(b)



(c)

Figura 4.16 - Cátions presentes no efluente das colunas de solo percoladas por água destilada:
(a) Na⁺, (b) Ca²⁺; (c) Mg²⁺

4.2.2 Condutividade hidráulica do solo residual maduro de gnaiss com contaminante

As curvas de condutividade hidráulica (K) com contaminante *versus* número de volume de poros percolados (T), para cada amostra, estão apresentadas na Figura 4.17.

Na Figura 4.18, apresentam-se as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} nos lixiviados de todas as amostras ao se percolar a solução contaminante, não tendo sido detectada qualquer concentração de Na^+ .

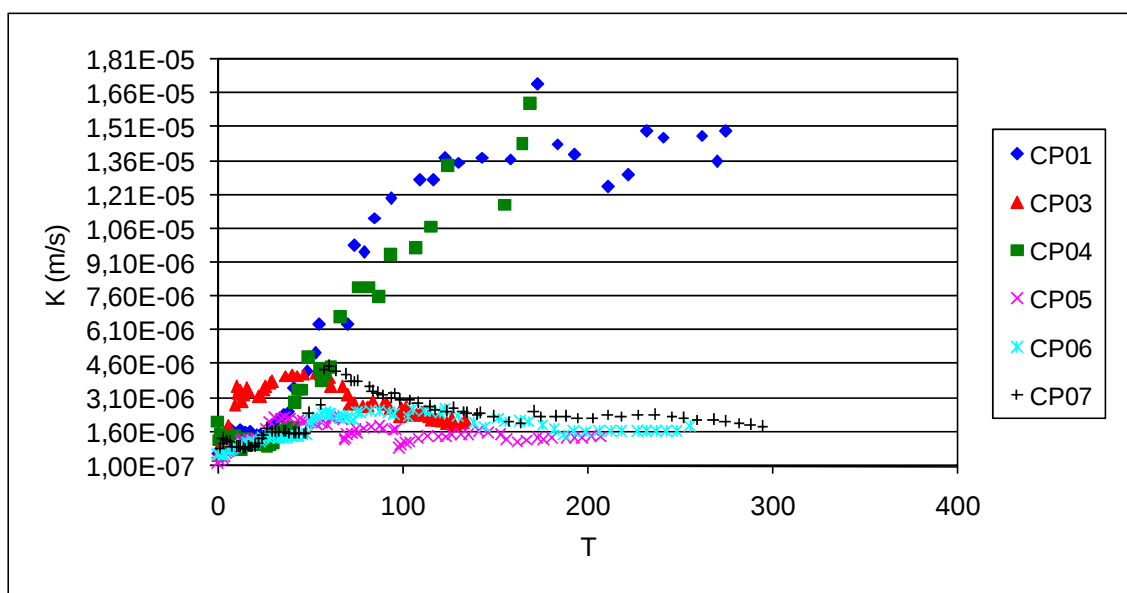
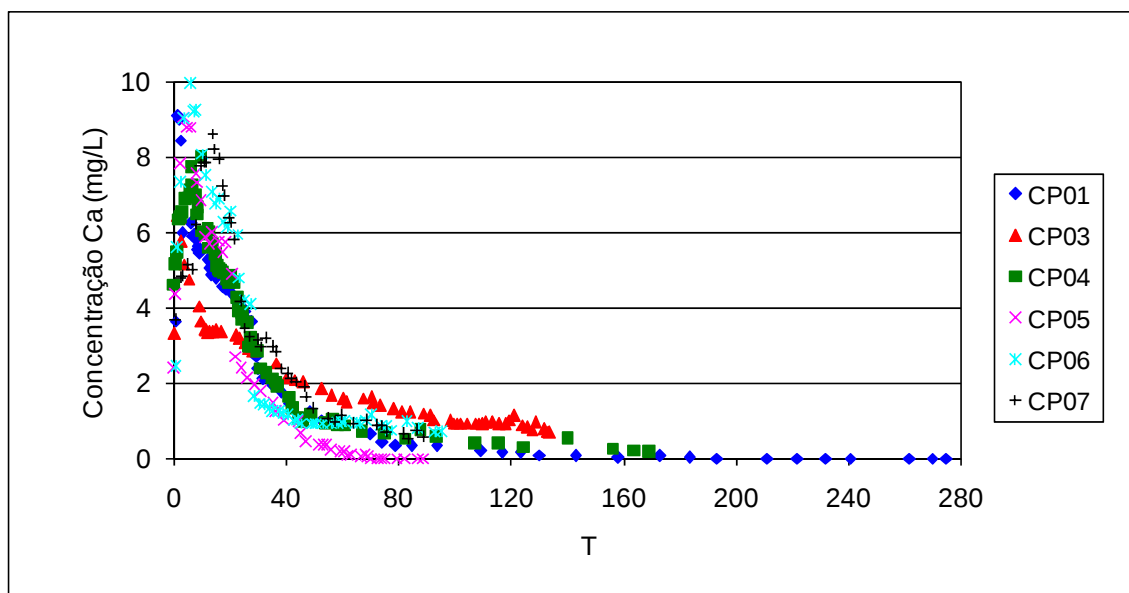
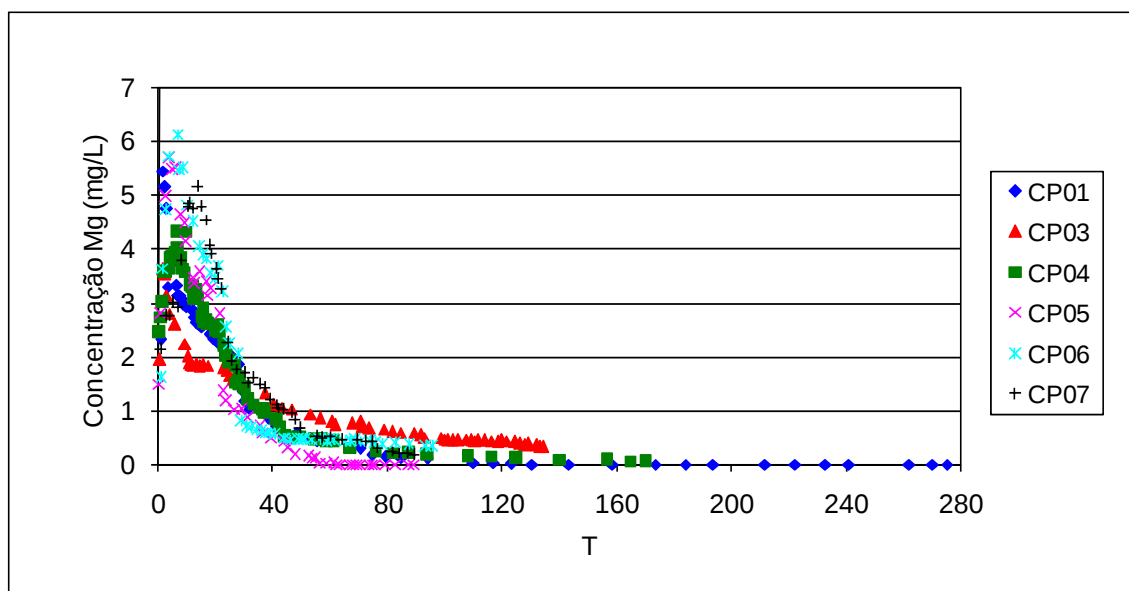


Figura 4.17 - Condutividade hidráulica em amostras percoladas por solução de metais: CP01, CP03, CP04, CP05, CP06 e CP07



(a)



(b)

Figura 4.18 - Concentração de cátions no efluente das colunas de solo percolados por solução contaminante: a) Ca^{2+} e (b) Mg^{2+}

Nas amostras CP01 e CP04, até $T = 40$, as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} decrescem, de forma contínua, e a condutividade hidráulica não varia muito neste intervalo. A partir desse ponto, os valores de K aumentam em vinte e duas vezes (de $6,8\text{E-}07$ a $1,5\text{E-}05$ m/s) para o CP01 e treze vezes (de $1,3\text{E-}06$ a $1,6\text{E-}05$ m/s) para o CP04, enquanto a lixiviação dos cátions continua a decrescer, no entanto, com menor intensidade.

Na amostra CP03, o valor de K aumenta, inicialmente, em quatorze vezes (de $5,9\text{E-}07$ a $4,2\text{E-}06$ m/s) e depois diminui tendendo ao valor constante de $2,0\text{E-}06$ m/s.

Nas amostras CP05 e CP06 não se observaram variações significativas no comportamento da condutividade hidráulica que tendeu aos valores constantes, respectivamente, de $1,3\text{E-}06$ e $1,6\text{E-}06$ m/s.

Os ensaios em coluna com percolação de grande número de volume de poros se mostraram importantes para se observar o comportamento da condutividade hidráulica do solo na presença dos metais estudados, já que este valor aumentou consideravelmente ao longo do tempo, podendo vir a ser uma das razões da contaminação de águas subterrâneas. Variações no valor da condutividade hidráulica na percolação de soluções de metais pesados nos solos ocorrem devido às reações químicas entre o solo e os metais durante a percolação da solução, como a lixiviação dos sais básicos e sorção dos metais. Assim, dependendo do tipo de reação química, ocorrem contração e expansão da camada dupla, que implicam na variação da condutividade hidráulica com o tempo. Nascentes (2006) observou o mesmo comportamento em amostras compactadas de SRM de gnaiss.

4.2.3 Parâmetros de transporte

Nas Figuras 4.19 a 4.22 apresentam-se as curvas de eluição do manganês, zinco, cádmio e cobre teóricas, bem como os pontos de laboratório.

Para traçar a curva de eluição teórica utilizou-se a equação de advecção-dispersão (FREEZE & CHERRY, 1979), que pressupõe velocidade de percolação constante. Shackelford (1993) observou que a hipótese de velocidade constante é uma limitação significativa dos métodos analíticos e semi-analíticos na modelagem da migração de contaminantes quando são empregados modelos baseados nesta equação. Na realidade, a velocidade de percolação no ensaio em coluna é variável, não sendo o modelo analítico utilizado o mais adequado.

O Cu^{2+} apresenta maior concentração molar que o Cd^{2+} , no entanto nenhuma concentração desse elemento foi detectada na solução efluente das amostras CP05, CP06 e CP07. A menor condutividade hidráulica nessas amostras aumentou o tempo de contato entre o Cu^{+2} e o solo possibilitando maior retenção desse metal.

O Pb^{2+} e o Cr^{3+} ficaram totalmente retidos no solo. Com base no ensaio de equilíbrio em lote, o Pb^{2+} e o Cr^{3+} , dentre os metais estudados, foram os que mais interagiram com o solo.

Os metais Mn^{2+} e Zn^{2+} são os que apresentam maiores concentrações na solução contaminante. Entretanto, apesar de a concentração molar de Mn^{2+} ser menor do que a de Zn^{2+} , o Mn^{2+} atingiu rapidamente o valor igual a 1 de $C_e(t)/C_0$, indicando sua maior mobilidade.

O Cd^{2+} e o Pb^{2+} apresentam a mesma valência e a mesma concentração em mg/L, no entanto a concentração molar de Cd^{2+} é maior do que a de Pb^{2+} , o que também pode ter contribuído para a presença de Cd^{2+} na solução efluente.

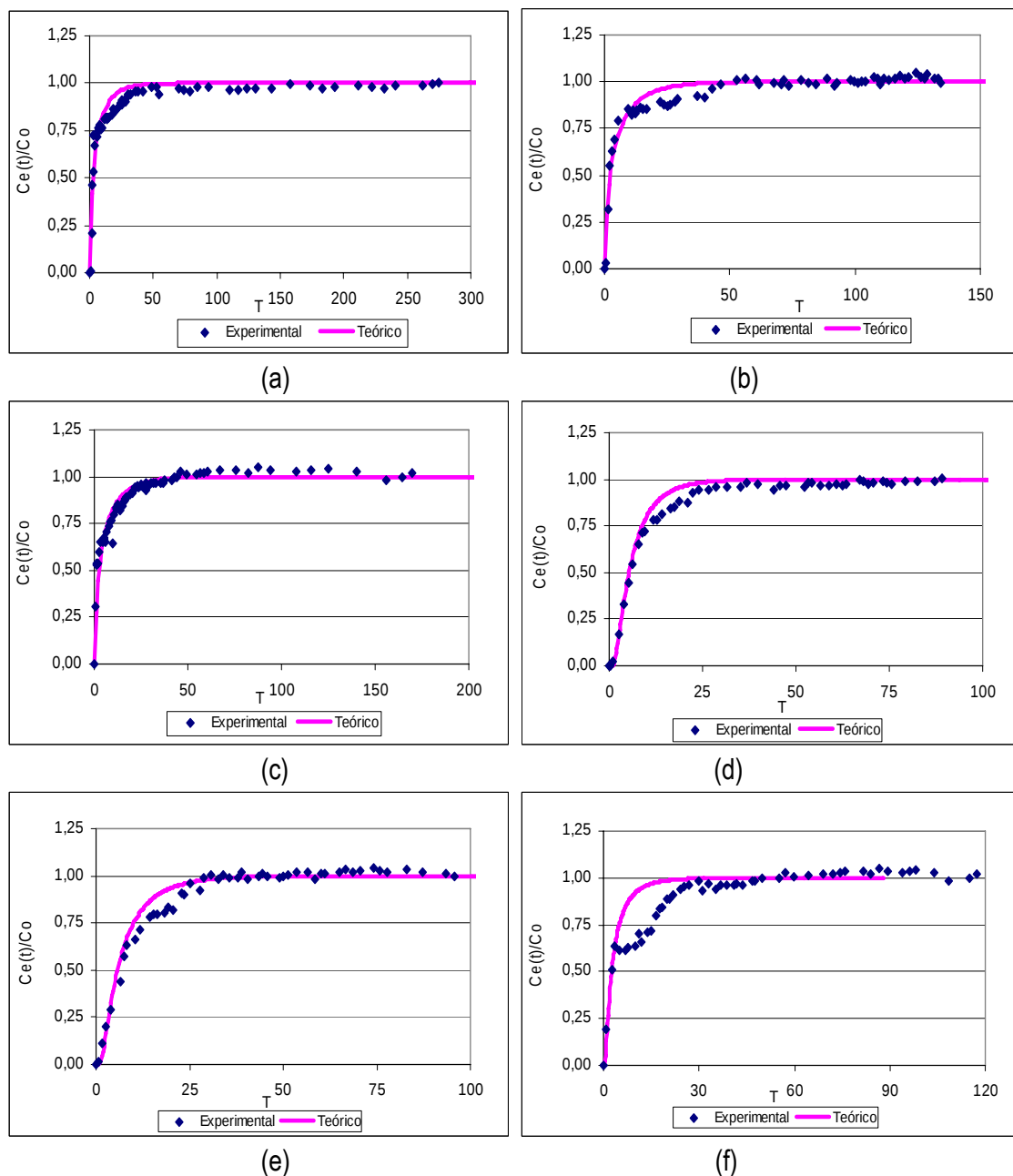


Figura 4.19 - Curvas de eluição do Mn^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP06, (f) CP07.

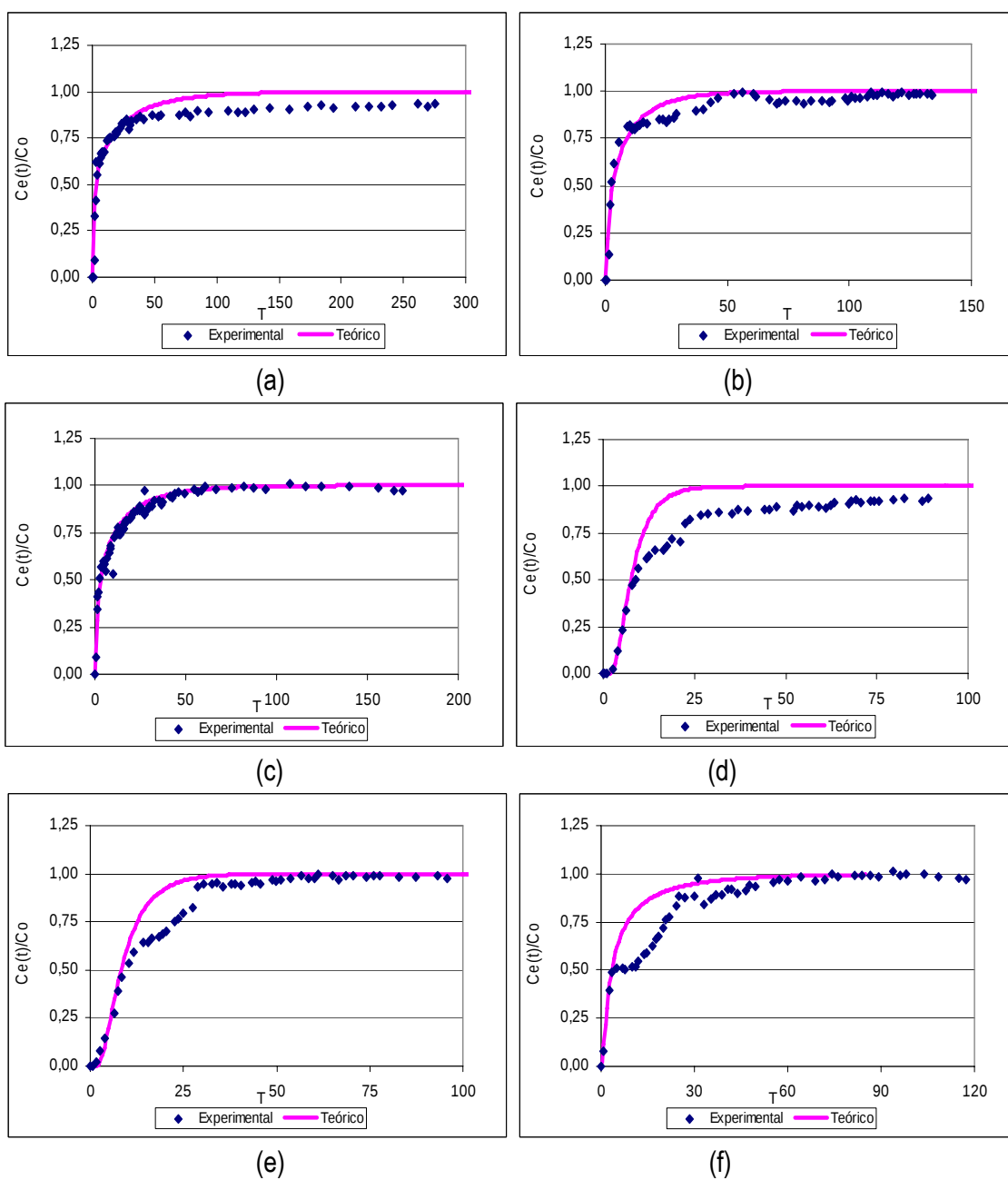


Figura 4.20 - Curvas de eluição do Zn^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP06, (f) CP07.

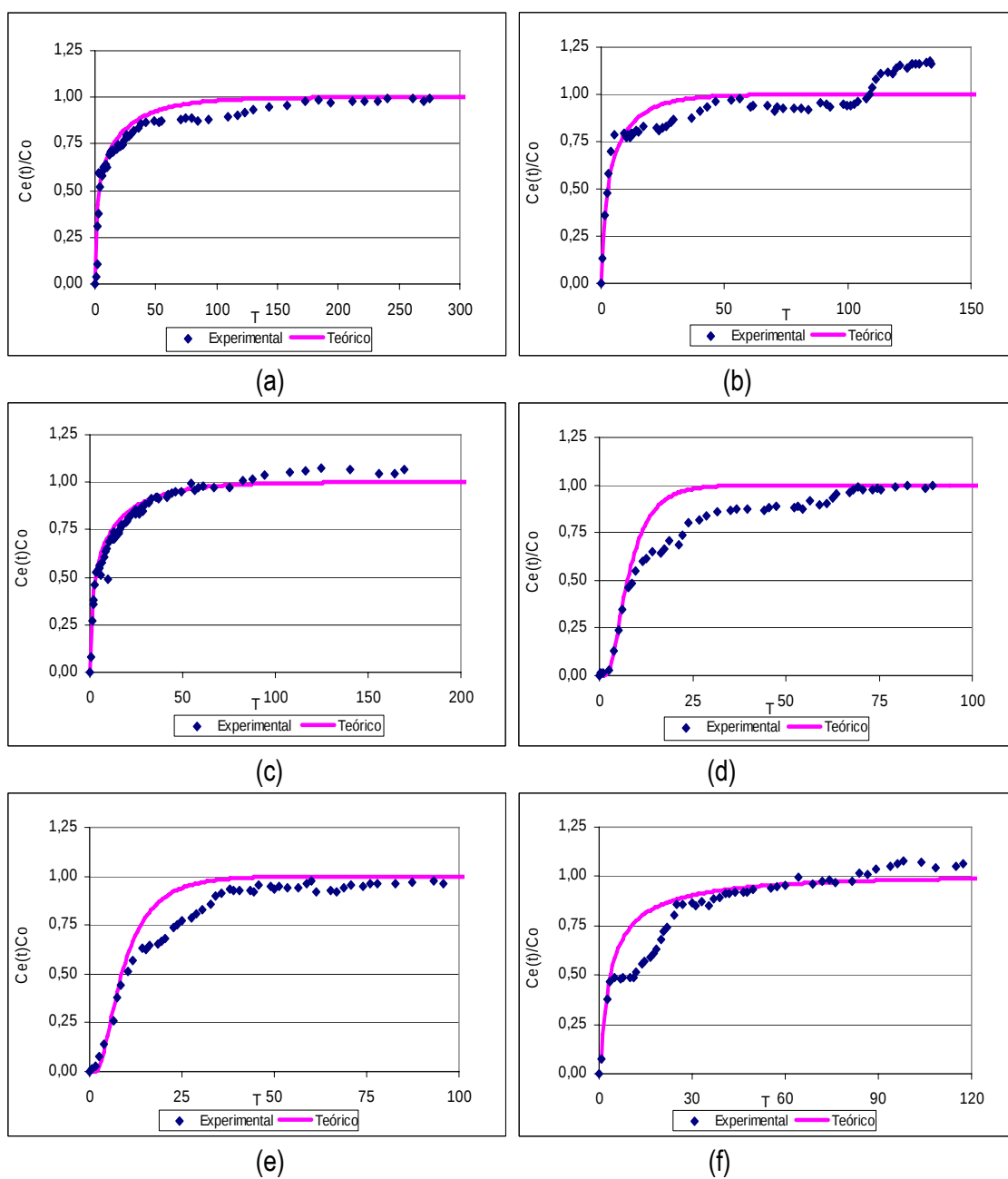


Figura 4.21 - Curvas de eluição do Cd^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04, (d) CP05, (e) CP06, (f) CP07.

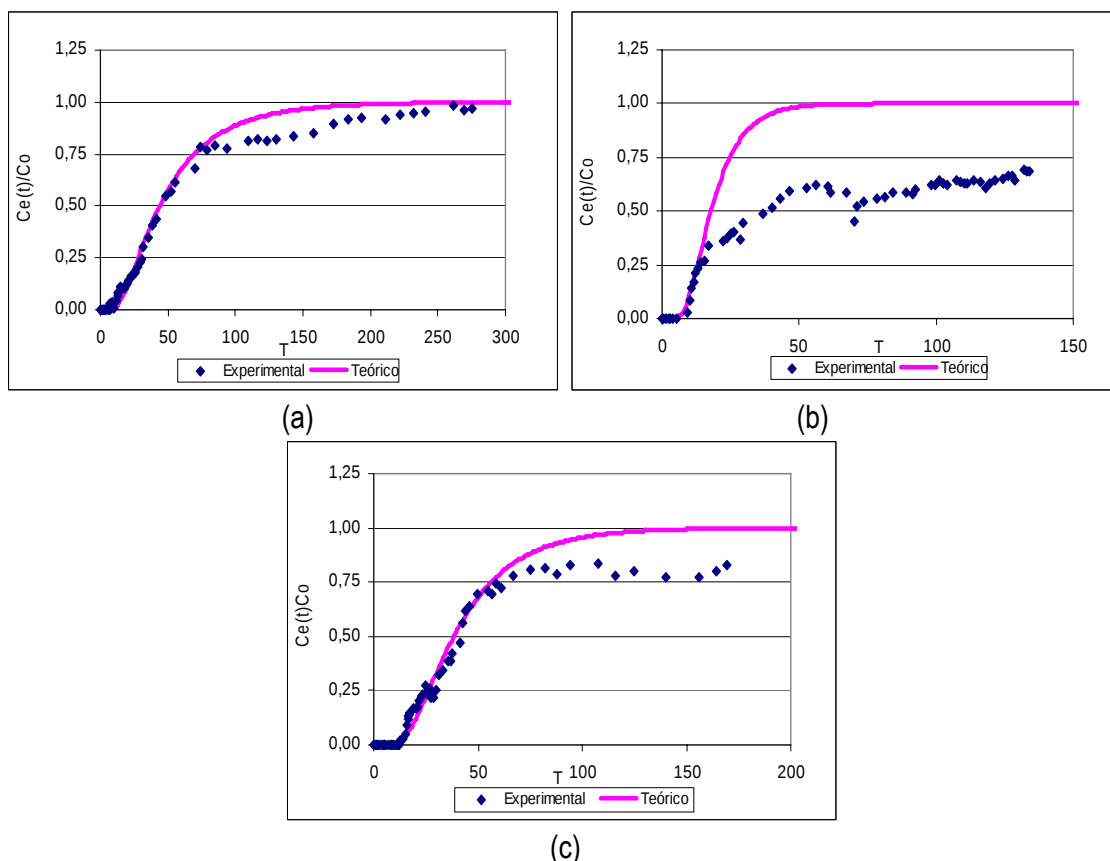


Figura 4.22 - Curvas de eluição do Cu^{2+} em colunas de solo: (a) CP01, (b) CP03, (c) CP04.

Com base nas curvas de eluição (Figuras 4.19 a 4.22) observa-se que:

- O Cu^{2+} , detectado na solução efluente das amostras CP01, CP03 e CP04, não atingiu a concentração relativa, C_e/C_0 , igual a 1. Como este metal se mostrou menos móvel em relação ao Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} acredita-se que o valor da condutividade hidráulica tenha influenciado sua mobilidade, já que a amostra com menor condutividade (CP03) apresentou os menores valores de C_e/C_0 .
- As curvas de eluição do Mn^{2+} foram as que mais rapidamente se aproximou da relação C_e/C_0 igual a um. Observa-se ter ocorrido alguma dessorção. De todos os metais estudados o Mn^{2+} foi o que apresentou maior semelhança das curvas de eluição para todas as amostras.
- Não houve dessorção de Zn^{2+} em nenhum dos corpos de prova.
- Houve dessorção de Cd^{2+} . Acredita-se que o Zn^{2+} tenha deslocado o Cd^{2+} para ocupar seus sítios de adsorção.
- O Mn^{2+} foi o metal mais móvel, provavelmente em função da afinidade do solo pelos outros metais (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}), para os valores de concentração de metais na solução utilizada e pela sua elevada concentração relativa.

Para a amostra CP07 pode-se observar, para todos os metais estudados, que houve um decréscimo na concentração relativa, C_e/C_0 , entre 5 e 24 volumes de poros. Neste intervalo também observaram-se os menores valores de condutividade hidráulica.

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores do fator de retardamento, R_d , e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , determinados a partir das curvas de eluição.

Tabela 4.1 - Valores de R_d e D_h determinados a partir das curvas de eluição

Metal	Corpo de prova	K (m/s)	R_d	D_h (m ² /s)
Mn ²⁺	CP 01	6,8E-07 a 1,7E-05	2,5	3,5E-06
	CP 03	5,9E-07 a 4,2E-06	2,2	1,8E-06
	CP 04	8,1E-07 a 2,7E-05	2,5	2,2E-06
	CP 05	1,8E-07 a 2,3E-06	7,0	0,2E-06
	CP 06	5,7E-07 a 2,6E-06	8,0	0,3E-06
	CP 07	8,6E-07 a 4,5E-06	4,0	0,7E-06
Zn ²⁺	CP 01	6,8E-07 a 1,7E-05	3,0	9,7E-06
	CP 03	5,9E-07 a 4,2E-06	3,0	1,9E-06
	CP 04	8,1E-07 a 2,7E-05	3,0	3,6E-06
	CP 05	1,8E-07 a 2,3E-06	8,8	0,1E-06
	CP 06	5,7E-07 a 2,6E-06	10,0	0,2E-06
	CP 07	8,6E-07 a 4,5E-06	8,0	1,5E-06
Cd ²⁺	CP 01	6,8E-07 a 1,7E-05	3,0	9,8E-06
	CP 03	5,9E-07 a 4,2E-06	2,6	2,0E-06
	CP 04	8,1E-07 a 2,7E-05	3,0	4,2E-06
	CP 05	1,8E-07 a 2,3E-06	9,0	0,1E-06
	CP 06	5,7E-07 a 2,6E-06	11,0	0,2E-06
	CP 07	8,6E-07 a 4,5E-06	12,0	2,7E-06
Cu ²⁺	CP 01	6,8E-07 a 1,7E-05	48,0	0,5E-06
	CP 03	5,9E-07 a 4,2E-06	43,0	0,7E-06
	CP 04	8,1E-07 a 2,7E-05	45,0	0,3E-06

Os valores de R_d encontrados para o Mn²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ foram menores do que aqueles obtidos por Nascentes (2003), que utilizou a mesma solução de metais em solo residual maduro de gnaiss. Neste trabalho, as amostras de solo eram indeformadas enquanto que na pesquisa de

Nascentes (2003) as amostras eram compactadas. No entanto, para as amostras CP05, CP06 e CP07 obteve-se idêntica sequência de mobilidade: $Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

4.2.4 Argila dispersa em água

Os resultados de argila dispersa em água nas amostras do ensaio em coluna apresentaram valores de 2% para CP05 e CP08 (branco) e 1% para CP06 e CP07, indicando pouca dispersão de material fino nas amostras, tanto para a percolação de água destilada quanto para a solução contaminante.

4.3 Isotermas de sorção para as amostras de referência de aluvião, colúvio e solo residual maduro de gnaiss

Nas Figuras 4.23 a 4.28 apresentam-se as isotermas de sorção de Freundlich e os valores experimentais S versus C_e , para o Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} obtidos dos ensaios de equilíbrio em lote em amostras de referência de aluvião, colúvio e solo residual maduro de gnaiss.

A isoterma de Freundlich foi a que melhor ajustou os pontos experimentais.

i) – Manganês

Para os três tipos de solo ensaiados, o Mn^{2+} foi menos adsorvido pelo aluvião.

Com base nas isotermas apresentadas na Figura 4.23, verifica-se que isotermas de sorção semelhantes foram determinadas para o colúvio e o solo residual maduro de gnaiss, e que a adsorção aumenta com a concentração de Mn^{2+} .

Verificou-se que a concentração de equilíbrio, para valores de concentração inicial até 50 mg L^{-1} de Mn^{2+} após agitação da mistura solo/solução, era maior do que a da solução inicial adicionada ao SRM, o que deu origem à dessorção desse elemento.

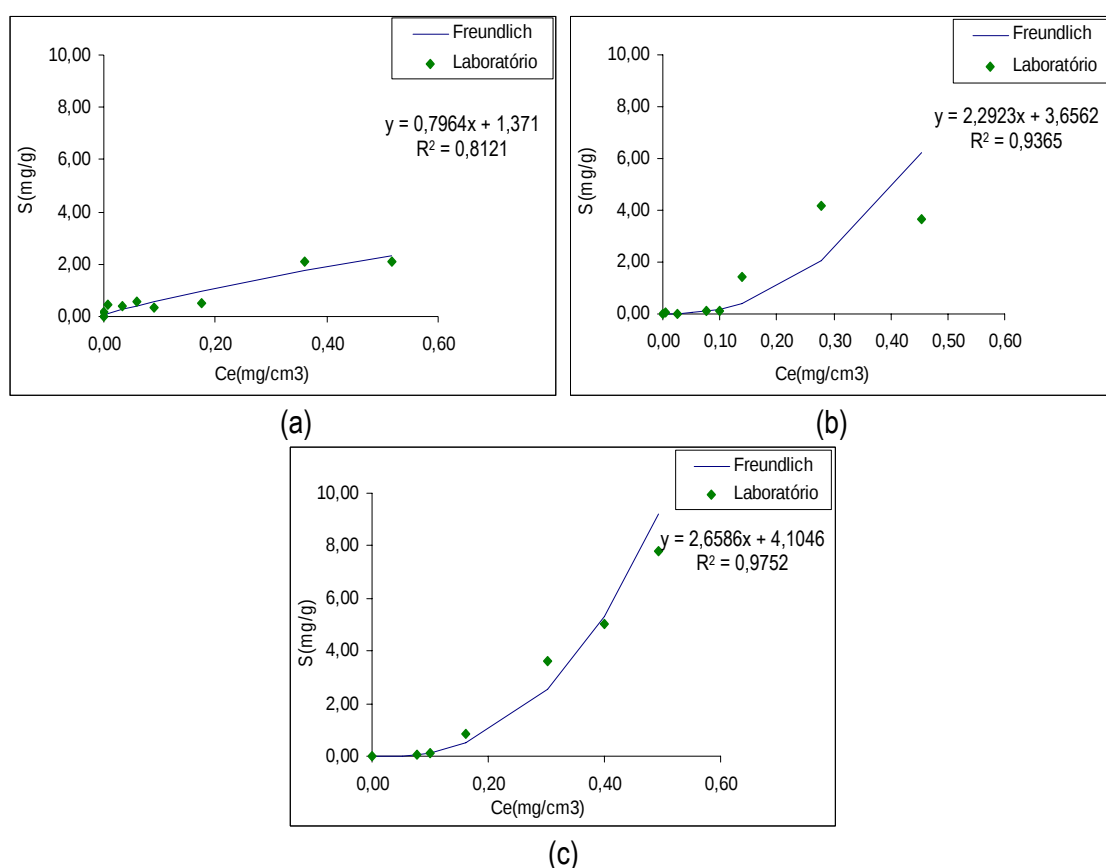


Figura 4.23 – Isotermas de sorção para o Mn^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss

ii) – Zinco

Para os três tipos de solo ensaiados, o Zn^{2+} foi mais adsorvido pelo aluvião, para todos os valores de concentração utilizadas no ensaio de equilíbrio em lote.

Com base na Figura 4.24 verifica-se que isotermas de sorção semelhantes foram determinadas para o colúvio e o solo residual maduro de gnaiss, e que a adsorção aumenta com a concentração de Zn^{2+} .

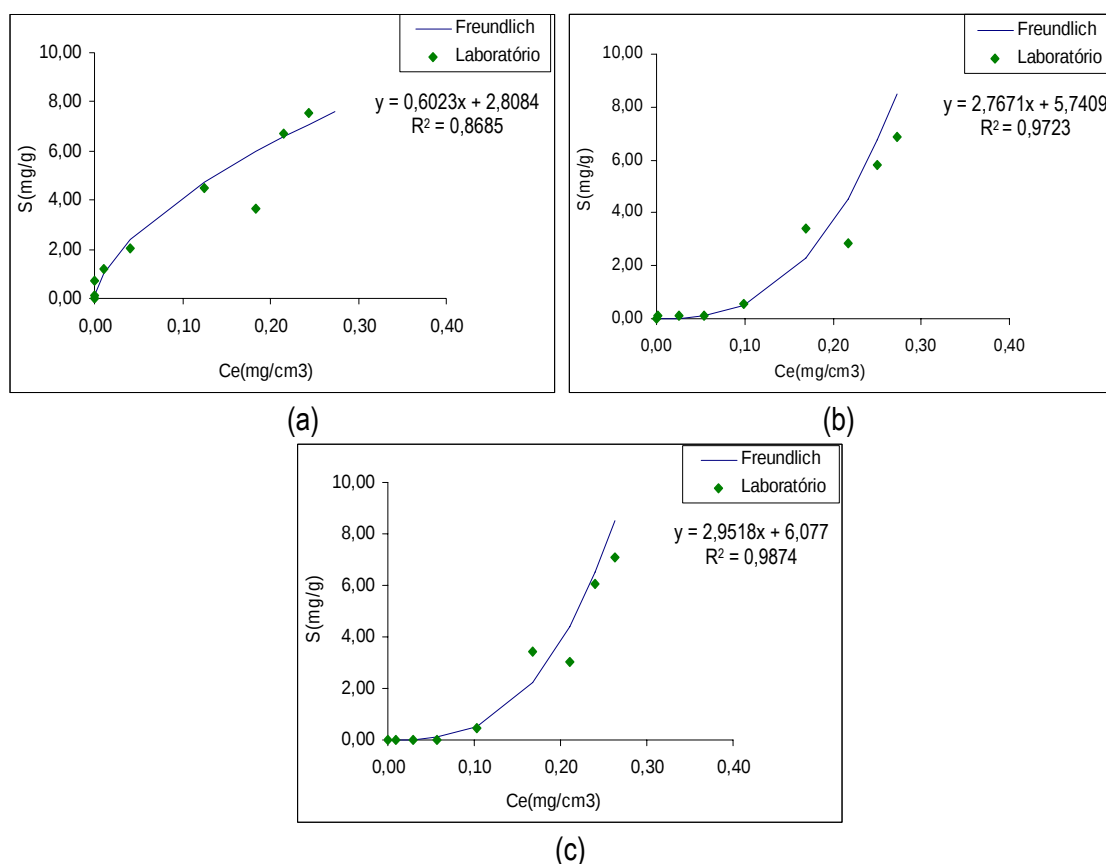


Figura 4.24 – Isotermas de sorção para o Zn^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss

iii) – Cádmio

O Cd^{2+} apresentou grandes variações na massa adsorvida para o colúvio e o solo residual maduro, não tendo sido possível obter a isoterma para o solo residual. Entretanto, foi bem adsorvido pelo aluvião em concentrações mais baixas, sendo que maiores variações ocorreram para as soluções mais concentradas. Um possível erro na condução do ensaio ou na medição pode ter causado estas variações.

Na Figura 4.25 encontra-se a isoterma de sorção para o Cd^{2+} para o aluvião e o colúvio.

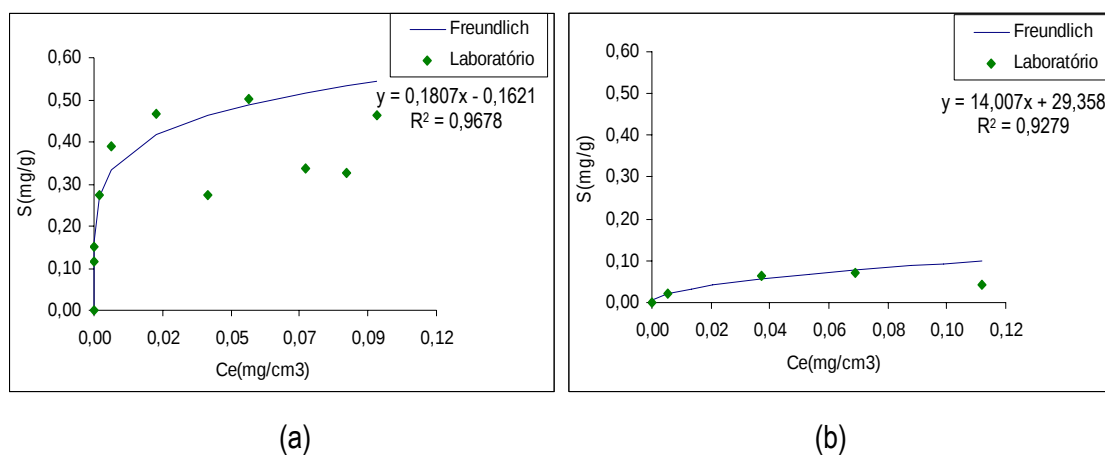


Figura 4.25 – Isotermas de sorção para o Cd^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião e b) Colúvio

iv) – Cobre

Para os três tipos de solo ensaiados, o Cu^{2+} foi mais adsorvido pelo aluvião, sendo que para valores menores de concentração este elemento foi praticamente adsorvido integralmente.

Com base na Figura 4.26 verifica-se pouca adsorção deste elemento e semelhança nas isotermas para o colúvio e o solo residual maduro de gnaíse.

O colúvio adsorveu maior quantidade de Cu^{2+} do que o solo residual por apresentar características químicas e físico-químicas que favorecem a adsorção (Tabela 3.7).

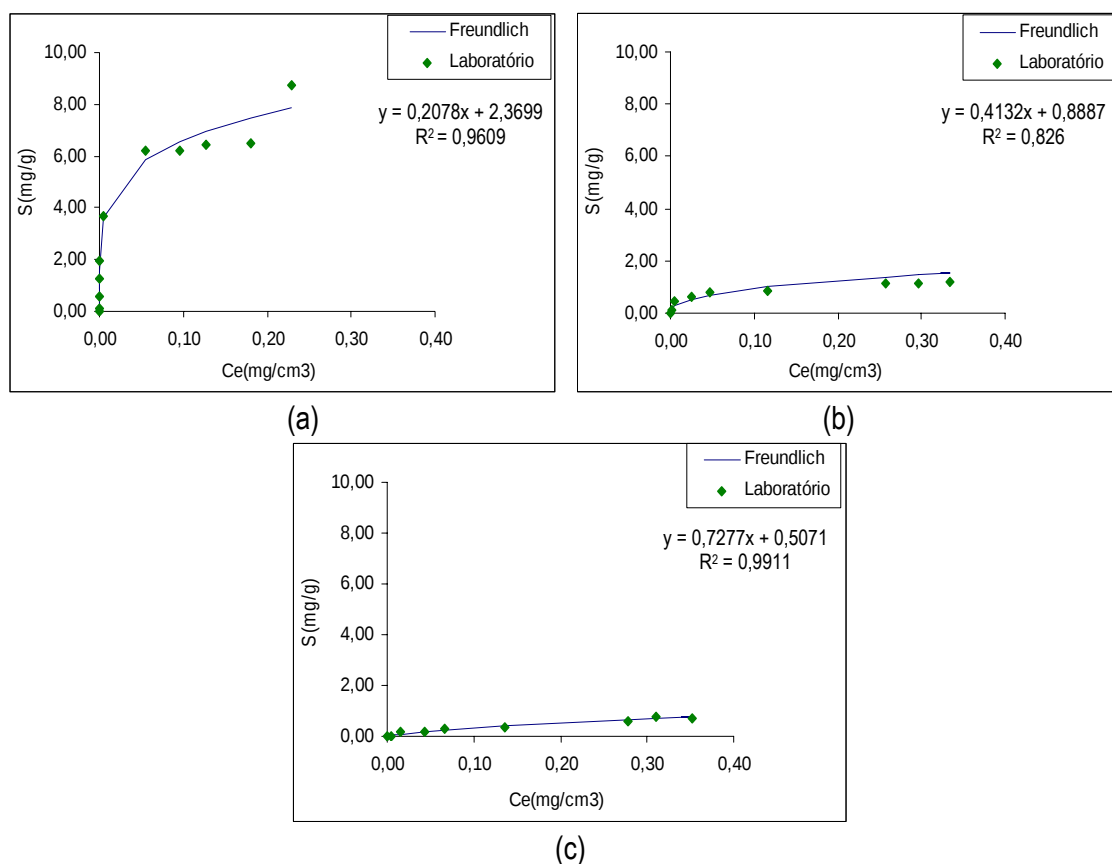


Figura 4.26 – Isotermas de sorção para o Cu^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaíse

v) – Chumbo

O comportamento do Pb^{2+} foi similar ao do Cu^{2+} , ou seja, para os três tipos de solo ensaiados, o Pb^{2+} foi mais adsorvido pelo aluvião, sendo que para valores menores de concentração este elemento foi praticamente adsorvido integralmente.

Do mesmo modo que para o Cu^{2+} e com base na Figura 4.27 verifica-se pouca adsorção desse metal e semelhança nas isotermas para o colúvio e o solo residual maduro de gnaíse.

O colúvio adsorveu maior quantidade de Pb^{2+} do que o solo residual por apresentar características químicas e físico-químicas que favorecem a adsorção (Tabela 3.7).

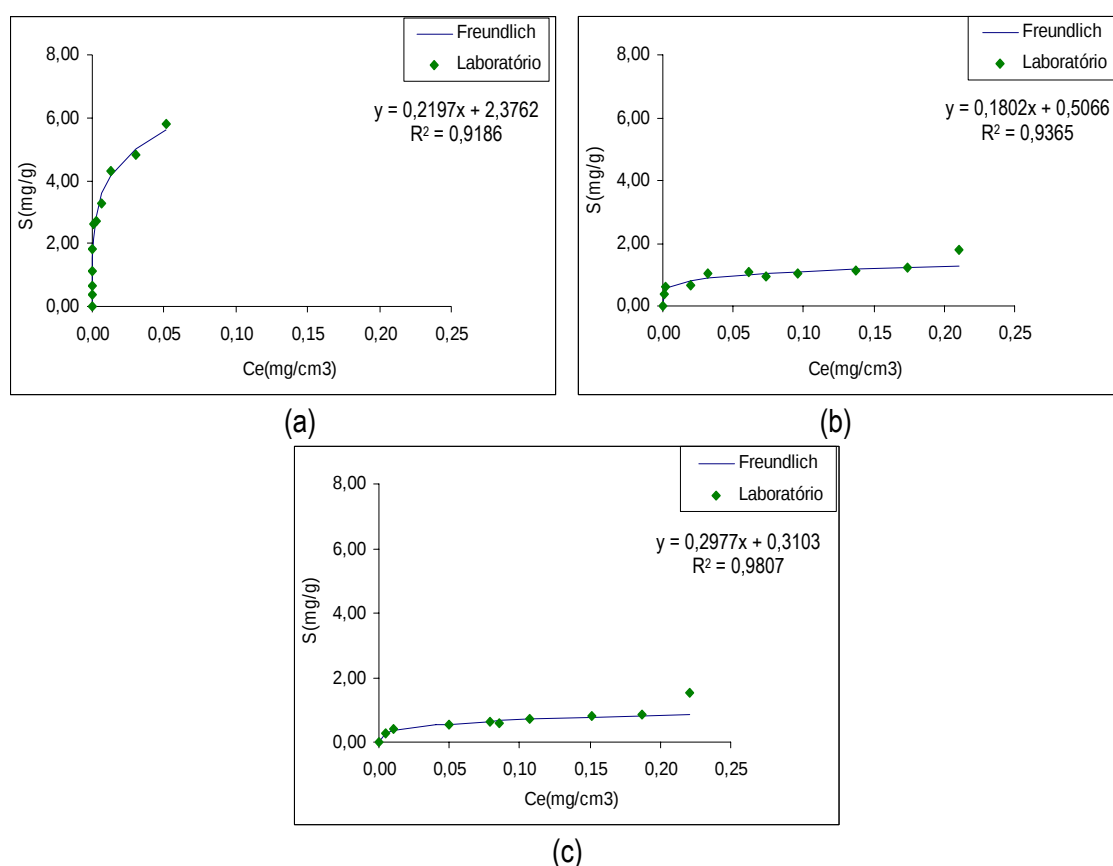


Figura 4.27 – Isotermas de sorção para o Pb^{2+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaíse

vi) – Cromo

Dentre os metais estudados, o cromo foi o que sofreu maior adsorção. A maior valência (3^+) em relação a dos outros metais (2^+), favorece sua adsorção mesmo que sua concentração seja menor.

O Cr^{3+} foi bem adsorvido pelo aluvião, para todos os valores de concentrações utilizados no ensaio de equilíbrio em lote. Entretanto, deveriam ser realizados ensaios com maiores concentrações desse elemento para se obter uma isoterma representativa.

Com base na Figura 4.28 verifica-se que isotermas de sorção semelhantes foram determinadas para este elemento para o colúvio e o solo residual maduro de gnaiss.

O colúvio adsorveu maior quantidade de Cr^{3+} do que o solo residual por apresentar características químicas e físico-químicas que favorecem a adsorção (Tabela 3.7). Maior adsorção foi observada para os valores mais baixos de concentração utilizados no ensaio de equilíbrio em lote. A partir de 40 mg L^{-1} não houve grandes variações na quantidade adsorvida desse metal.

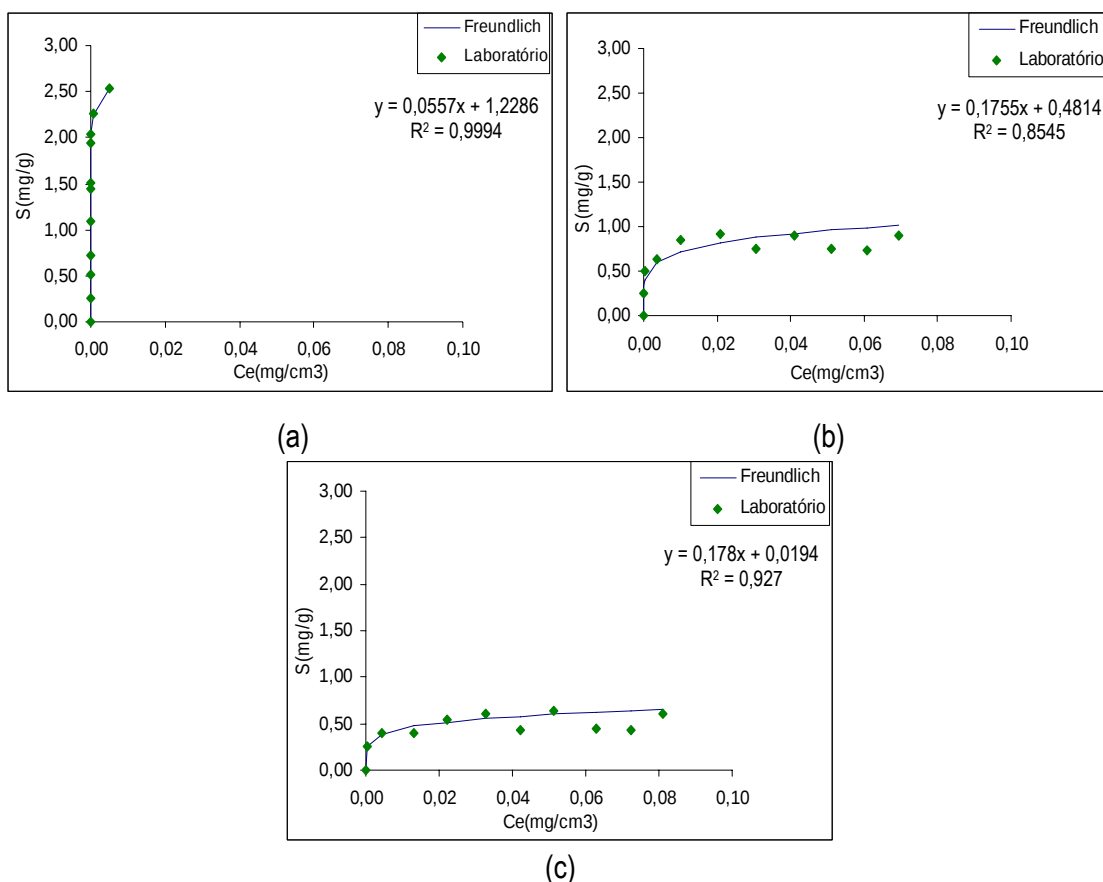


Figura 4.28 – Isotermas de sorção para o Cr^{3+} nas amostras de referência: a) Aluvião; b) Colúvio e c) SRM de gnaiss

O aluvião foi o que apresentou maior poder de adsorção dentre os tipos de solo ensaiados. A seqüência de adsorção para este solo foi: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

O colúvio e o SRM de gnaiss apresentaram comportamento adsorativo semelhante para todos os metais estudados, embora o colúvio tenha mostrado maior capacidade de adsorção. As amostras desses solos apresentaram as mesmas características mineralógicas, o que pode justificar a semelhança nas isotermas.

Não foi possível definir a seqüência de adsorção dos metais para o SRM e o colúvio porque alguns metais foram mais adsorvidos com as soluções menos concentradas e outros com as mais concentradas.

4.4 Extração seqüencial

4.4.1 Amostras de solo residual maduro de gnaiss do ensaio em coluna

A numeração das camadas, de 1 a 5, foi feita da base da amostra para a superfície no mesmo sentido do fluxo (ascendente) nos ensaios em coluna.

i) - Manganês

Na Figura 4.29 encontram-se os valores de concentração de manganês determinados em cada extração.

Na amostra CP02 (*branco*), as extrações indicaram Mn^{2+} naturalmente presente no solo nas formas trocável (média $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e adsorvida especificamente (média $7,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

A concentração de Mn^{2+} na 1ª extração, em todas as amostras, foi maior do que o valor inicial ($C_0 = 36 \text{ mg L}^{-1}$), tendo em vista que o ensaio em coluna foi realizado a carga constante, ou seja, com adição contínua da solução contaminante.

Nas duas primeiras camadas (1 e 2), os valores de concentração de Mn^{2+} solúvel se mostraram próximos nas três amostras. Nas duas últimas camadas, a maior concentração de Mn^{2+} solúvel no solo foi encontrada no CP01 e a menor no CP03. Esta seqüência é a mesma para o número de volume de poros percolados nas amostras durante o ensaio ($\text{CP01} > \text{CP04} > \text{CP03}$). Deste modo, ao maior número de volumes de poros percolados de Mn^{2+} corresponde maior quantidade deste metal que permanece solúvel na solução do solo.

Os resultados das 2ª e 3ª extrações de Mn^{2+} mostraram concentrações elevadas desse metal, sendo que as maiores, com pouca variação entre os valores, foram encontradas na 2ª extração. A semelhança nos valores de concentração pode ser um indicativo de que o Mn^{2+} ocupou todos os sítios possíveis na fase trocável;

As concentrações de Mn^{2+} encontradas nas 2ª e 3ª extrações de todas as colunas de solo foram maiores e mais próximas nas duas últimas camadas, indicando que esse metal é consideravelmente móvel e independe da condutividade hidráulica do SRM. Este fato também foi observado por Nascentes (2006), que ensaiou amostras de SRM de gnaiss, percoladas pela mesma solução contaminante, nesse caso, porém, o solo foi compactado.

A média de concentração encontrada nas cinco camadas da amostra de referência, CP02, foi de aproximadamente $5mg\ kg^{-1}$, indicando a necessidade de outras extrações ou, simplesmente a pouca quantidade deste metal naturalmente presente no solo.

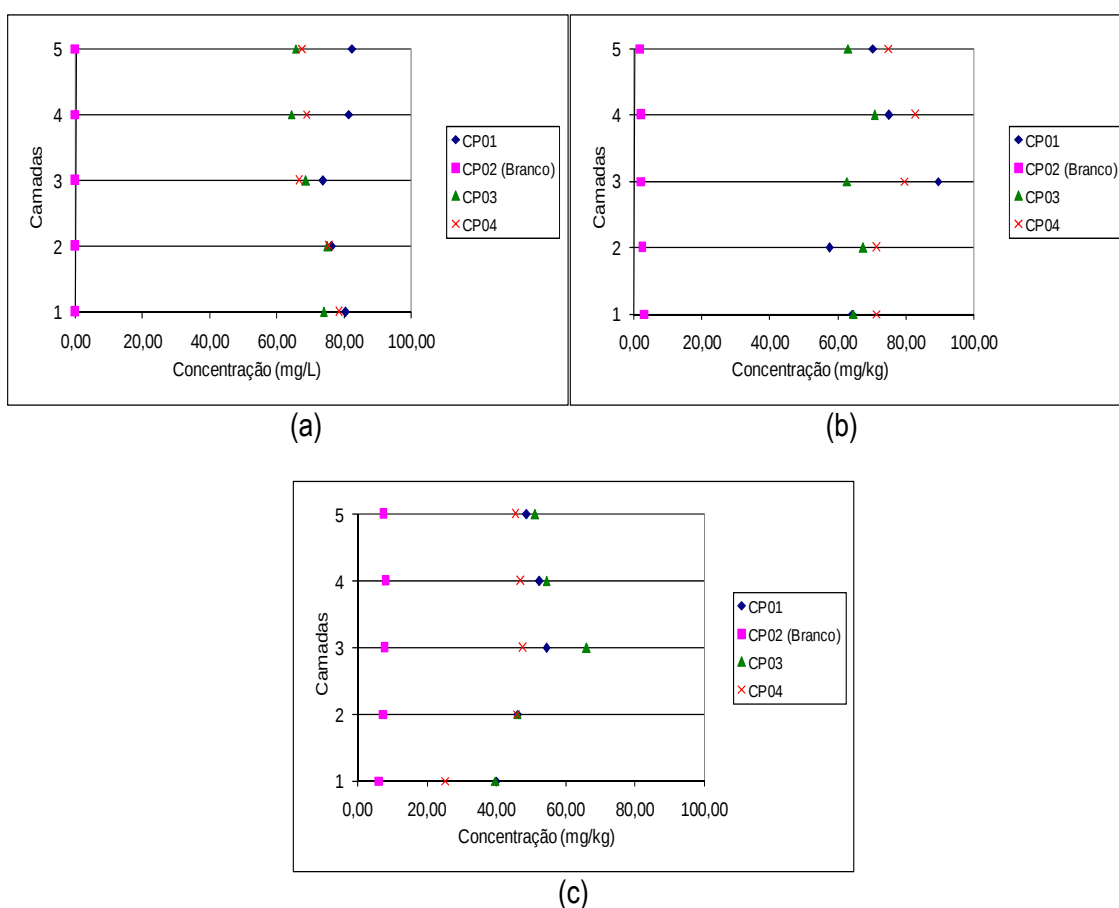


Figura 4.29 – Extração sequencial do Mn^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

ii) - Zinco

Na Figura 4.30 encontram-se os valores de concentração de zinco determinados em cada extração.

Na amostra de referência (CP02) o Zn^{2+} só foi encontrado naturalmente presente no solo após a 3ª extração, indicado que o metal está adsorvido especificamente ao solo (média de 6mg kg^{-1}).

Assim como foi observado para o Mn^{2+} , verificou-se maior concentração solúvel desse metal do que a inicialmente adicionada ao solo ($62,0\text{ mg L}^{-1}$), por ser o ensaio a carga constante.

A maior e a menor concentração de Zn^{2+} foram encontradas no CP01 e CP03, respectivamente.

Com base na Figura 4.30c, verifica-se que o Zn^{2+} foi encontrado em maiores concentrações na 3ª extração, que determina a concentração desse elemento adsorvido especificamente e/ou precipitado. Conclui-se, portanto, ser esta a forma de adsorção predominante do Zn^{2+} no solo estudado.

As concentrações de Zn^{2+} , nas três colunas de solo, foram significativamente maiores nas três últimas camadas (exceto na 1ª extração), indicando sua maior mobilidade.

A média de concentração de Zn^{2+} observada na amostra de referência (CP02) foi de aproximadamente $6,0\text{ mg kg}^{-1}$ indicando a necessidade de outras extrações ou, simplesmente a pouca quantidade deste metal naturalmente presente no solo.

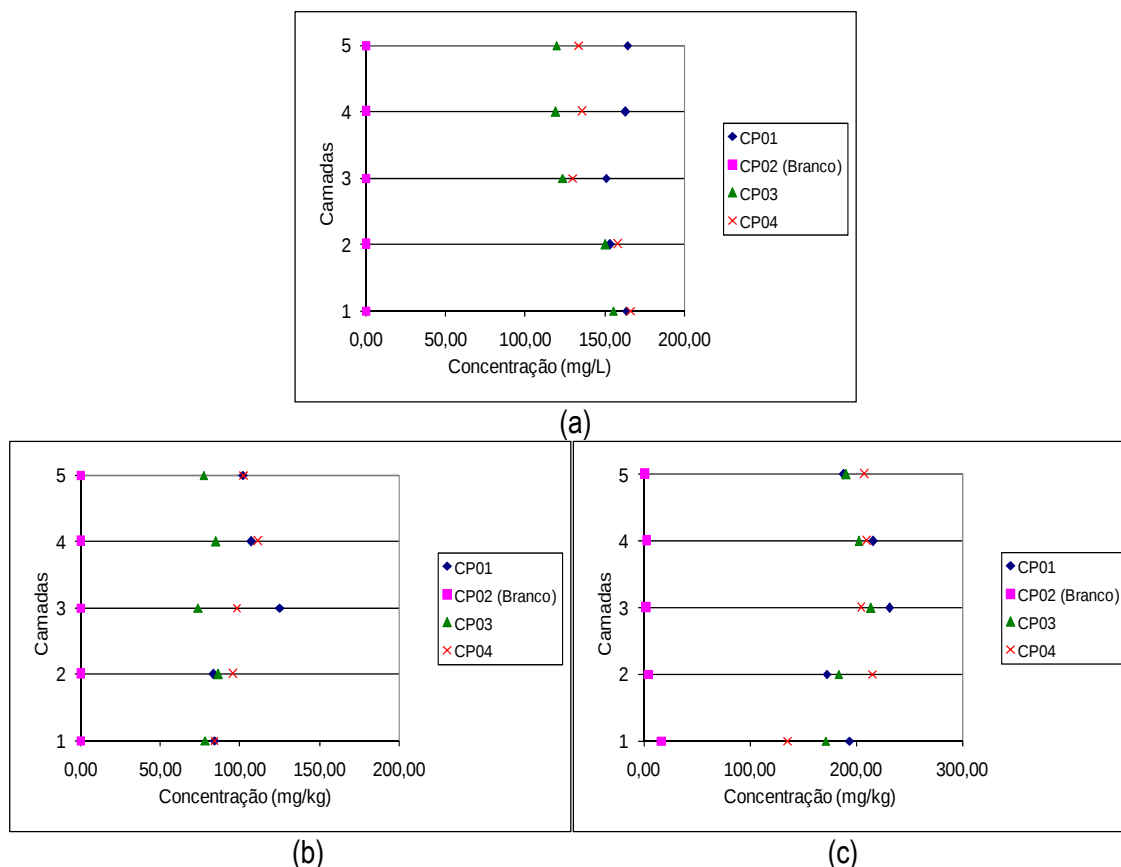


Figura 4.30 – Extração seqüencial do Zn^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

iii) – Cádmio

Na Figura 4.31 encontram-se os valores de concentração de cádmio determinados em cada extração.

Não se detectou qualquer concentração de Cd^{2+} na amostra de referência (CP02) nas três extrações, indicando a inexistência natural desse elemento no solo.

Não se realizou a 4ª extração com a digestão nítrico-perclórico para se quantificar os metais na fração residual, nesse trabalho. Entretanto, em sua pesquisa de doutoramento, Nascentes (2006) realizou extração seqüencial em amostras compactadas de SRM de gnaiss contaminadas pela mesma solução de metais em ensaio em coluna e não detectou a presença de cádmio na quarta extração. Esse fato foi também observado por Egreja Filho (2000). Benitez & Dubois (1998) verificaram que o cádmio era, principalmente, retido nas frações disponíveis.

Assim como foi observado para Mn^{2+} e Zn^{2+} , a concentração de Cd^{2+} encontrada na solução do solo foi maior no CP01 e menor no CP03. Verificou-se, também, uma maior concentração solúvel

desse metal do que a inicialmente adicionada ao solo ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$), por ser o ensaio a carga constante.

Nas duas primeiras camadas dos corpos de prova CP01 e CP04 as concentrações de Cd^{2+} solúvel foram semelhantes. Crê-se que se o ensaio tivesse se prolongado o suficiente para que o mesmo número de volumes de poros percolasse as amostras, as concentrações seriam iguais em todas as camadas.

Na 2ª extração, as concentrações de Cd^{2+} no CP03 foram aproximadamente iguais nas duas primeiras camadas, não tendo variado muito nas outras, ao contrário dos CP01 e CP04 em que as concentrações variaram mais. Este comportamento pode estar relacionado ao possível equilíbrio do metal com os sítios de troca ou, ainda, como os corpos de prova foram moldados de amostras de solo indeformadas, acredita-se que essa variação possa estar relacionada com as características das camadas, como presença de pedregulhos e canálculos. Desse modo, acredita-se que o CP03, por apresentar menor variação nos resultados e menor condutividade hidráulica, era mais homogêneo se comparado aos outros dois corpos de prova.

Na 3ª extração o CP03 apresentou mesmo comportamento que na extração anterior, indicando não haver variação em suas características ao longo da amostra. Observou-se também que as maiores concentrações foram encontradas nas três últimas camadas, sendo maior no CP01 e menor no CP03.

O Cd^{2+} foi encontrado em concentrações semelhantes nas três fases da extração seqüencial.

Também, do mesmo modo que o Zn^{2+} , as concentrações de Cd^{2+} , nas três colunas de solo, foram significativamente maiores nas três últimas camadas (exceto na 1ª extração), indicando sua maior mobilidade.

Não se verificou qualquer concentração de Cd^{2+} na amostra de referência (CP02), nas três extrações, indicando a necessidade de outras extrações ou, ainda, simplesmente a pouca quantidade deste metal naturalmente presente no solo.

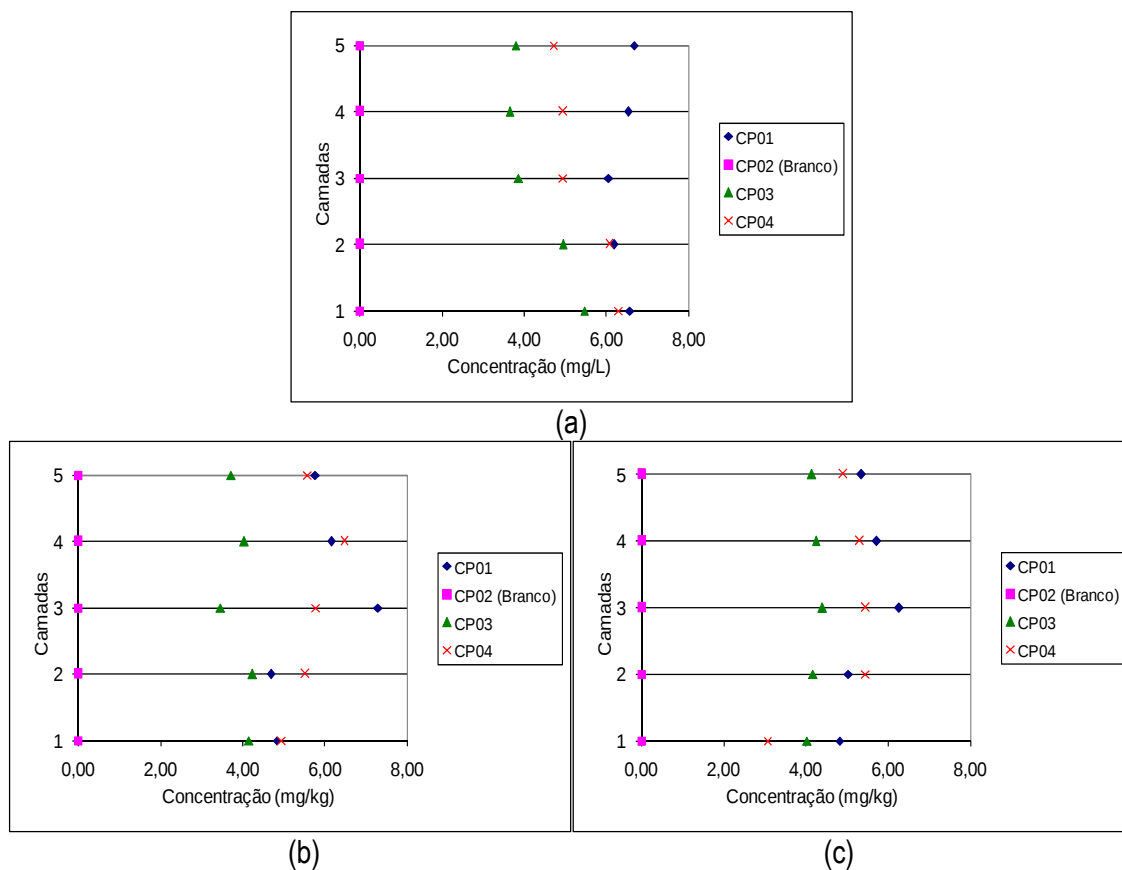


Figura 4.31 – Extração sequencial do Cd^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

iv) - Cobre

Na Figura 4.32 encontram-se os valores de concentração de cobre determinados em cada extração.

Na amostra de referência (CP02) o Cu^{2+} só foi encontrado naturalmente presente no solo na 3ª extração, em baixa concentração, indicando que o metal está adsorvido especificamente ao solo (média de $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Diferentemente do que foi observado para o Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , a concentração de Cu^{2+} só foi maior do que a inicial (5 mg L^{-1}) na solução do solo do CP01 e na primeira camada das três amostras (maior no CP01 e menor no CP03). Nas três camadas superiores do CP03 e CP04, a concentração solúvel desse metal encontrava-se abaixo da inicial. Diferentemente do que foi observado para o Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , a concentração de Cu^{2+} solúvel foi maior do que a inicial (5 mg L^{-1}) em todas as camadas do CP01 e na primeira camada do CP03 e CP04.

Na 2ª extração, os valores de concentração de Cu^{2+} foram baixos, se comparados ao inicial e do número de volume de poros que percolou as amostras ao longo do ensaio. Dentre as colunas de

solo, a sequência de adsorção foi CP01 > CP04 > CP03, indicando a influência da maior quantidade de solução que percolou o solo.

Apesar de baixas nas 1ª e 2ª extrações, as maiores concentrações foram observadas na primeira camada, indicando a menor mobilidade deste metal em relação ao Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} .

Altas concentrações foram determinadas na 3ª extração, indicando que o Cu^{2+} é preferencialmente adsorvido especificamente pelo solo e, ou precipitado

A média de concentração de Cu^{2+} observada na amostra de referência (CP02) foi de aproximadamente $0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ indicando a necessidade de outras extrações ou, ainda, simplesmente a pouca quantidade deste metal naturalmente presente no solo.

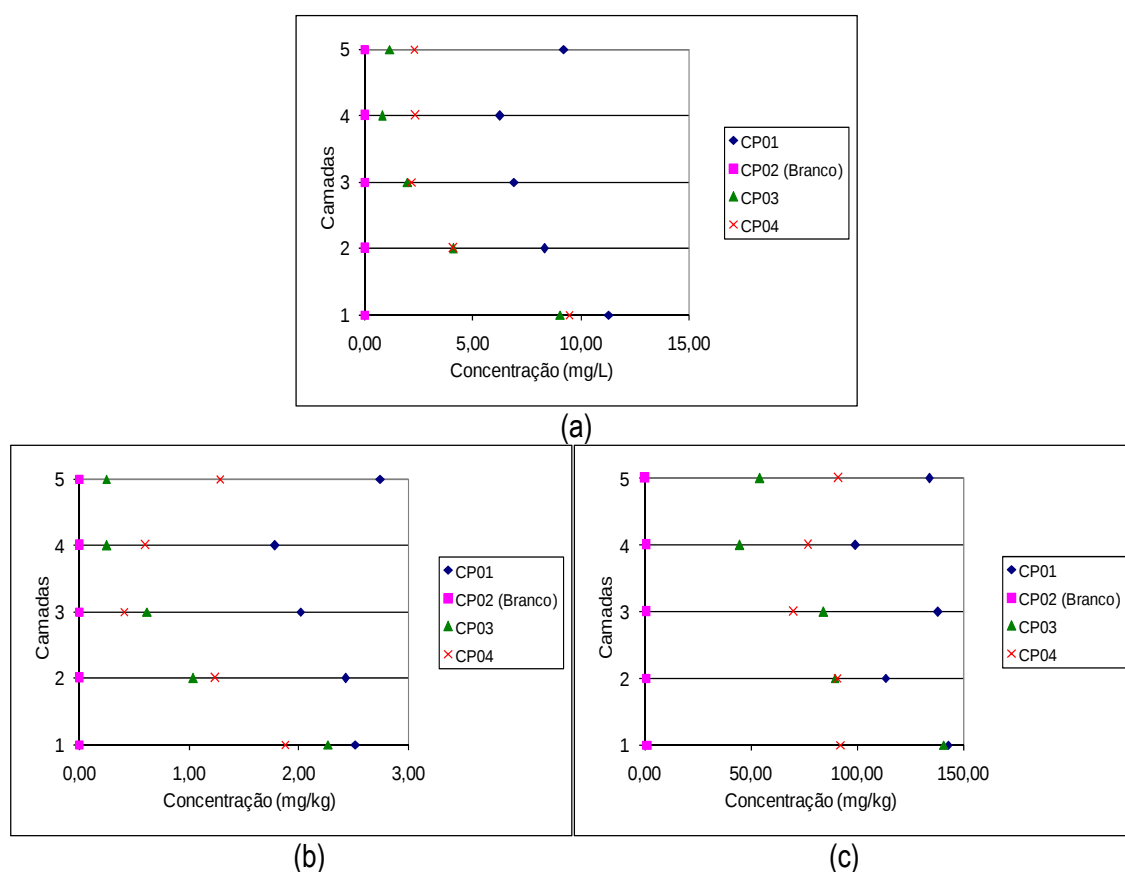


Figura 4.32 – Extração sequencial do Cu^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

v) - *Chumbo*

Na Figura 4.33 encontram-se os valores de concentração de chumbo determinados em cada extração.

Na amostra de referência (CP02), o Pb^{2+} só foi encontrado presente naturalmente no solo na 3ª extração, em baixa concentração, indicando que o metal está adsorvido especificamente (média de $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$).

Da mesma forma que para o Cu^{2+} , a concentração de Pb^{2+} solúvel só foi maior do que a inicial ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$) na primeira camada de CP01.

Na 2ª extração, os valores de concentração de Pb^{2+} foram baixos, se comparados ao inicial, apesar do elevado número de volume de poros que percolou as amostras. A sequência de adsorção nesta fase foi $CP01 > CP04 \approx CP03$.

Do mesmo modo que para o Cu^{2+} , altas concentrações foram determinadas na 3ª extração, indicando que o Pb^{2+} é preferencialmente adsorvido especificamente pelo solo e, ou precipitado. As maiores concentrações nesta etapa foram encontradas na primeira camada das amostras, indicando baixa mobilidade desse metal.

Segundo Matos et al. (1996), a retenção preferencial do Cu^{2+} e do Pb^{2+} , nas frações não trocáveis, indica que, em condições de competição iônica com o Zn^{2+} e o Cd^{2+} , aqueles metais são adsorvidos primeiramente, ocupando sítios de maior energia, restando ao Cd^{2+} e Zn^{2+} a ocupação de sítios de menor energia.

A média de concentração de Pb^{2+} observada na amostra de referência (CP02) foi de aproximadamente $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ indicando a necessidade de outras extrações ou, ainda simplesmente a pouca quantidade deste metal naturalmente presente no solo.

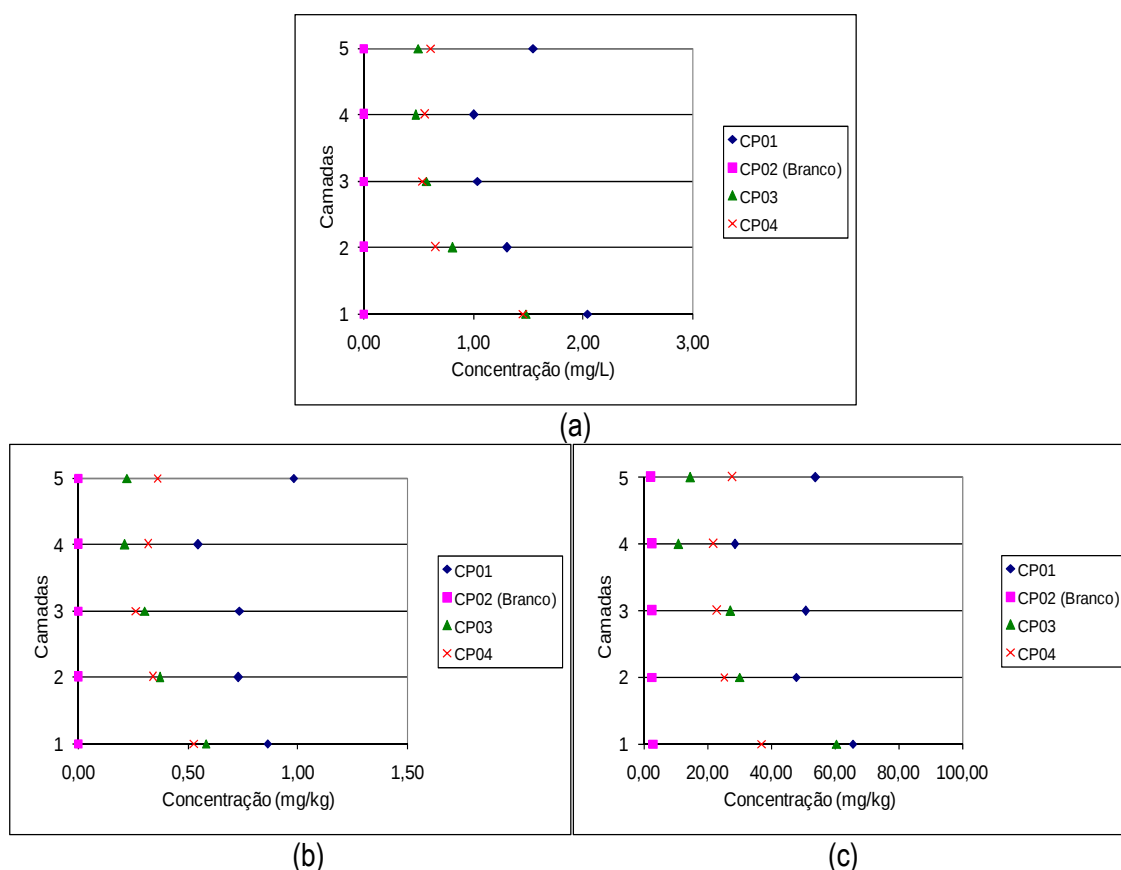


Figura 4.33 – Extração sequencial do Pb^{2+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

vi) - Cromo

Na Figura 4.34 encontram-se os valores de concentração de cromo determinados em cada extração.

Na amostra de referência (CP02), o Cr^{3+} só foi encontrado presente naturalmente no solo na 3ª extração, em baixa concentração, indicando que o metal está adsorvido especificamente ao solo (média de $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$).

O Cr^{3+} foi detectado apenas na 3ª extração, indicando que este elemento é preferencialmente adsorvido especificamente pelo solo e, ou precipitado.

Maiores concentrações de Cr^{3+} foram determinadas nas três camadas inferiores de CP03, indicando que o tempo de residência da solução no solo influenciou a adsorção deste metal ao solo.

A média de concentração de Cr^{3+} observada na amostra de referência (CP02) foi de aproximadamente $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ indicando a necessidade de outras extrações ou, ainda simplesmente a pouca quantidade deste metal naturalmente presente no solo.

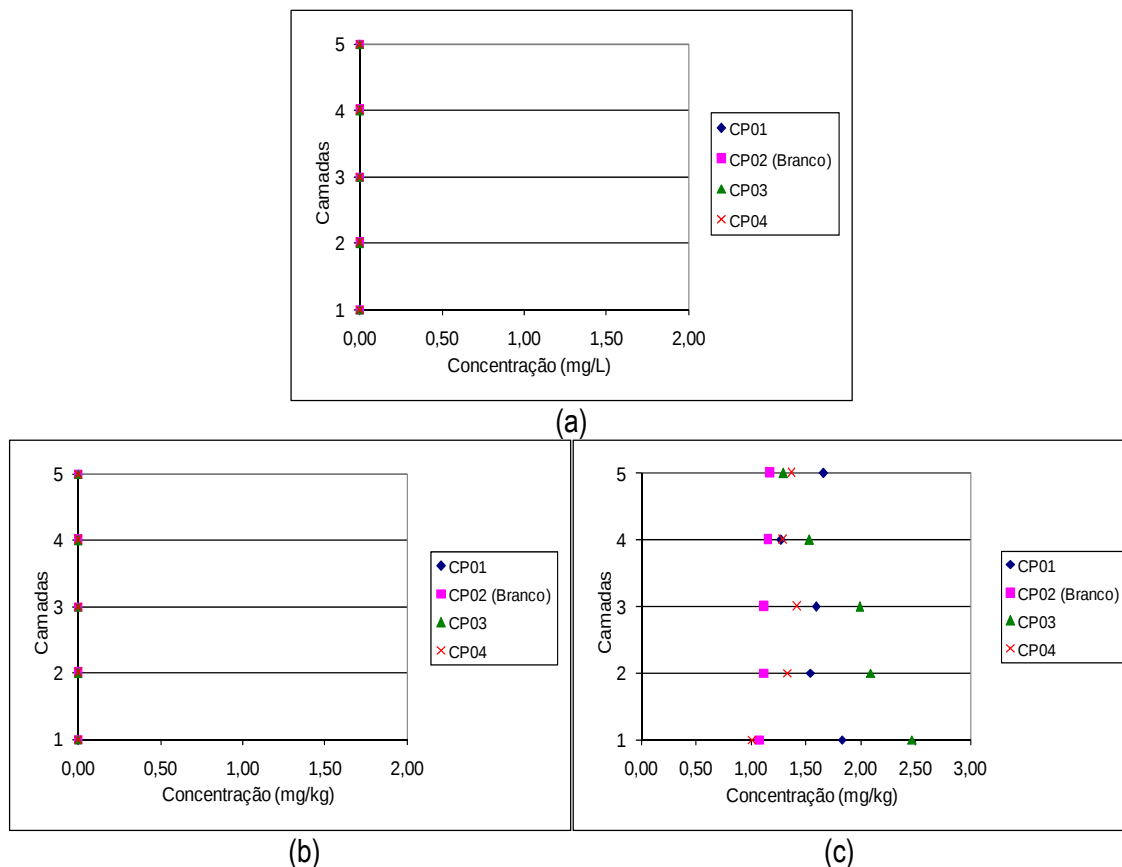


Figura 4.34 – Extração sequencial do Cr^{3+} de amostras do ensaio em coluna: (a) 1ª extração, (b) 2ª extração e (c) 3ª extração

A concentração de alguns dos metais estudados na amostra de referência pode estar relacionada à influência química da camada de colúvio existente em cota inferior àquela da coleta das amostras. A concentração de manganês pode ter sido influenciada, também, pela presença de níveis deste metal observados na classificação tátil visual do solo residual de gnaiss, na área do campo experimental.

A diferença nos valores de concentração verificada nas amostras, para todos os metais estudados, pode estar relacionada ao número de volume de poros percolado pela solução e à não homogeneidade do solo.

As amostras CP01 e CP03 foram aquelas em que se observaram, respectivamente, o maior e o menor volume de poros percolados de solução. As amostras CP03 e CP04 apresentaram comportamentos com mais semelhanças.

4.4.2 Amostras deformadas coletadas nos furos F1 a F4 e amostras de referência

Os resultados da extração seqüencial dos metais Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} realizados nas amostras referencias de aluvião, colúvio e SRM de gnaiss e nas amostras coletadas no campo próximo aos poços de monitoramento, identificadas como Furo 1, 2, 3 e 4, encontram-se nas Tabelas 4.2 a 4.6.

Amostras dos furos F1 a F4 em que ocorre transição de um solo para outro, por exemplo, ALU/COL ou COL/SRM, considerou-se como sendo a amostra referencial aquela que apresenta maior concentração do metal avaliado.

Os valores hachurados nas Tabelas 4.3 a 4.6 são aqueles de concentrações que se encontram acima do valor de referência.

Na Tabela 4.7 encontram-se faixas de concentrações de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} em solos apresentadas por Alloway (1995).

Tabela 4.2 - Concentração de metais nas amostras de referência

Metais	Solo de Referência								
	Aluvião			Colúvio			Residual Maduro*		
	Extração			Extração			Extração		
	1 ^a (mg/L)	2 ^a (mg/kg)	3 ^a (mg/kg)	1 ^a (mg/L)	2 ^a (mg/kg)	3 ^a (mg/kg)	1 ^a (mg/L)	2 ^a (mg/kg)	3 ^a (mg/kg)
Mn ²⁺	2,73	0,89	67,88	0,00	0,00	10,10	0,00	0,65	2,86
Zn ²⁺	1,24	0,04	23,00	0,00	0,00	1,04	0,00	0,00	0,00
Cd ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu ²⁺	1,00	0,00	7,57	0,00	0,00	6,13	0,00	0,00	0,00
Pb ²⁺	1,49	0,24	14,00	0,00	0,00	3,70	0,00	0,00	1,77
Cr ³⁺	0,00	0,00	1,15	0,00	0,00	1,06	0,00	0,00	1,56

*Solo Residual Maduro de Gnaiss

Tabela 4.3 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 1

Prof. (m)	Tipo de solo*	MANGANÊS			ZINCO			COBRE			CHUMBO			CROMO		
		Extração			Extração			Extração			Extração			Extração		
		1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)
6	ALU/COL	0,00	0,27	8,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	1,69	0,00	0,00	1,80
6,5	COL/SRM	0,00	0,50	6,08	0,00	0,00	2,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,59	0,00	0,00	1,52
7	SRM	0,00	0,33	3,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44	0,00	0,00	1,68
7,5	SRM	0,00	0,24	4,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,80	0,00	0,00	1,89
8	SRM	0,00	0,32	2,03	0,00	0,00	1,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,14	0,00	0,00	2,83
8,5	SRM	0,00	0,35	1,84	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,20	0,00	0,00	3,42
9	SRM	0,00	0,25	4,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	2,52	0,00	0,00	3,59
9,5	SRM	0,00	0,38	7,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00	3,26	0,00	0,00	2,28

* ALU/COL- transição aluvião colúvio; COL/SRM – transição colúvio solo residual maduro de gnaiss; SRM – solo residual maduro de gnaiss

Tabela 4.4 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 2

Prof. (m)	Tipo de solo*	MANGANÊS			ZINCO			COBRE			CHUMBO			CROMO		
		Extração			Extração			Extração			Extração			Extração		
		1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)
6	ALU/COL	0,00	0,44	30,73	0,00	0,00	1,85	0,00	0,00	3,94	0,00	0,00	6,79	0,00	0,00	1,48
6,5	COL	0,00	0,50	13,84	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	1,75	0,00	0,00	3,45	0,00	0,00	0,93
7	COL/SRM	0,00	0,65	9,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	1,72	0,00	0,00	0,98
7,5	SRM	0,00	1,09	12,11	0,00	0,00	3,80	0,00	0,00	1,38	0,00	0,00	1,38	0,00	0,00	0,98
8	SRM	0,00	0,44	2,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,01	0,00	0,00	0,81
8,5	SRM	0,00	0,29	2,09	0,00	0,00	3,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,49	0,00	0,00	0,94
9	SRM	0,00	0,72	3,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,48	0,00	0,00	1,03
9,5	SRM	0,00	0,41	2,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,25	0,00	0,00	1,10

* ALU/COL- transição aluvião colúvio; COL/SRM – transição colúvio solo residual maduro de gnaiss; SRM – solo residual maduro de gnaiss; COL- colúvio

Tabela 4.5 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 3

Prof. (m)	Tipo de solo*	MANGANÊS			ZINCO			COBRE			CHUMBO			CROMO		
		Extração			Extração			Extração			Extração			Extração		
		1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)
6	ALU/COL	0,00	0,17	12,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,66	0,00	0,00	2,94	0,00	0,00	1,01
6,5	COL/SRM	0,00	0,33	6,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	1,14	0,00	0,00	0,92
7	SRM	0,00	0,21	6,89	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,90
7,5	SRM	0,00	0,17	4,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	0,93
8	SRM	0,00	0,20	2,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09	0,00	0,00	1,15
8,5	SRM	0,00	0,19	1,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,75	0,00	0,00	1,75
9	SRM	0,00	0,23	2,17	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,57	0,00	0,00	2,06
9,5	SRM	0,00	0,25	3,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,23	0,00	0,00	2,64

*ALU/COL- transição aluvião colúvio; COL/SRM – transição colúvio solo residual maduro de gnaiss; SRM – solo residual maduro de gnaiss

Tabela 4.6 - Concentração de metais nas amostras coletadas no Furo 4

Prof. (m)	Tipo de solo*	MANGANÊS			ZINCO			COBRE			CHUMBO			CROMO		
		Extração			Extração			Extração			Extração			Extração		
		1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)	1ª (mg/L)	2ª (mg/kg)	3ª (mg/kg)
6	ALU/COL	0,00	0,21	20,06	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	1,70	0,00	0,00	2,18	0,00	0,00	1,61
6,5	COL/SRM	0,00	0,26	14,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00	1,74	0,00	0,00	1,61
7	SRM	0,00	0,31	2,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94	0,00	0,00	1,68
7,5	SRM	0,00	0,32	1,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,26	0,00	0,00	1,66
8	SRM	0,00	0,29	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,10	0,00	0,00	1,87
8,5	SRM	0,00	0,28	2,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,68	0,00	0,00	2,51
9	SRM	0,00	0,21	3,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,96	0,00	0,00	2,27
9,5	SRM	0,00	0,25	8,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	1,89	0,00	0,00	1,80

*ALU/COL- transição aluvião colúvio; COL/SRM – transição colúvio solo residual maduro de gnaiss; SRM – solo residual maduro de gnaiss

Tabela 4.7 - Faixas de concentrações de metais em solos citadas na literatura

Metal	Concentração normal em solos
	(mg/kg)
Mn ²⁺	20 a 10000
Zn ²⁺	1 a 900
Cd ²⁺	0,01 a 2,0
Cu ²⁺	2 a 250
Pb ²⁺	2 a 300
Cr ³⁺	5 a 1500

FONTE: ALLOWAY (1995)

i) - Manganês

Os resultados da 1ª extração nas amostras de referência de colúvio e SRM de gnaiss e dos furos F1 a F4 mostraram a inexistência de Mn²⁺ na forma solúvel. Somente a amostra de aluvião indicou a presença de Mn²⁺ (2,73 mg L⁻¹) na 1ª extração.

A 2ª extração nas amostras de referência indicou a presença de Mn²⁺ no aluvião (0,89 mg kg⁻¹) e no SRM de gnaiss (0,65 mg kg⁻¹). Na amostra de colúvio não foi detectado Mn²⁺ nesta etapa.

Na 2ª extração das amostras dos furos F1 a F4, apenas o Mn²⁺ encontrava-se disponível para troca. Nas amostras F1, F3 e F4, as concentrações deste metal encontravam-se abaixo do valor de referência, tendo-se admitido para este valor a maior concentração dentre aquelas encontradas no aluvião e no colúvio, onde ocorre a transição dos dois tipos de solo. Tomando como exemplo a amostra do Furo 1, a 6,0 metros de profundidade, onde ocorre transição de aluvião/colúvio, considerou-se como a concentração de referência do Mn²⁺ aquela encontrada na amostra de aluvião, já que esta apresentou maior concentração deste metal.

Nas profundidades de 6,5; 7,5 e 9,0 metros do furo F2, apesar de as concentrações de Mn²⁺ na 2ª extração apresentarem baixos valores, estes se encontravam acima do valor de referência. De acordo com Alloway (1995), a concentração de manganês nos solos pode variar de 20 a 10.000 mg kg⁻¹ (Tabela 4.7). Acredita-se, portanto, que o valor desse metal encontrado nestas profundidades estão relacionados a própria condição natural do solo. Ainda na profundidade de 6,5 metros, onde se encontra o colúvio, pode ser que a concentração de Mn²⁺ (0,50 mg kg⁻¹) tenha sofrido influência química de camadas superiores (aluvião, aterro), já que esse metal apresenta maior mobilidade em relação aos outros.

Os resultados da 3ª extração nas amostras de referência indicaram a presença natural de Mn²⁺ nas amostras de aluvião, colúvio e SRM de gnaiss, com concentrações mais elevadas no aluvião.

A 3ª extração mostrou ainda que, em todos os furos (F1 a F4) onde ocorre transição de aluvião/colúvio, as concentrações de Mn^{2+} encontravam-se abaixo do valor tomado como referência (67,88 mg kg⁻¹). Na amostra de colúvio do Furo 2 e na amostra onde ocorre transição de colúvio/SRM de gnaiss do Furo 4, as concentrações de Mn^{2+} fortemente adsorvido encontravam-se acima do valor de referência (10,10 mg kg⁻¹). Como nestes furos a concentração de Mn^{2+} na amostra de aluvião, que se encontra acima dessas amostras, foram as maiores encontradas, e sendo o Mn^{2+} , dentre os metais estudados, um dos mais móveis, as concentrações encontradas na amostra de colúvio do Furo 2 e colúvio/ SRM de gnaiss do Furo 4 podem ter sofrido uma contribuição química do aluvião. Ou mesmo estar relacionada a concentração natural das amostras já que as concentrações de manganês em solos podem variar entre 20 a 10.000 mg kg⁻¹ (ALLOWAY, 1995). Acredita-se que a concentração de Mn^{2+} nas amostras de SRM de gnaiss que se encontraram acima da referência, também estejam relacionadas as condições naturais do próprio solo.

A média de concentração de Mn^{2+} observada na amostra referencial de SRM de gnaiss foi de aproximadamente 1,76 mg kg⁻¹, abaixo do valor médio encontrado na amostra referencial de SRM de gnaiss do ensaio em coluna (4,9 mg kg⁻¹). As amostras do ensaio em coluna foram coletadas a uma profundidade de 5,0 m, abaixo a amostra referencial de colúvio. Portanto, a presença do colúvio pode ter influenciado quimicamente na amostra de SRM de gnaiss do ensaio em coluna.

ii) - Zinco

Os resultados da 1ª extração nas amostras de referência de colúvio e SRM de gnaiss e as dos furos F1 a F4 mostraram a inexistência de Zn^{2+} na forma solúvel. Somente a amostra de referência de aluvião indicou a presença de Zn^{2+} (1,24 mg L⁻¹) na 1ª extração.

A 2ª extração realizada nas amostras de referência indicou a presença de Zn^{2+} (0,04 mg kg⁻¹) em baixa concentração no aluvião, não tendo sido detectado nas demais amostras.

Os resultados da 3ª extração nas amostras de referência indicaram a presença natural de Zn^{2+} , no aluvião e no colúvio, com concentrações mais elevadas no aluvião.

A concentração de Zn^{2+} , na 3ª extração, apresentou-se acima do valor de referência na amostra de transição de colúvio/SRM de gnaiss do F1 e nas amostras de SRM de gnaiss em algumas profundidades dos F1, F2 e F3. Esses valores podem estar relacionadas a presença natural de

Zn^{2+} , já que se encontram dentro da faixa de concentrações do metal encontrada em solos (1 a 900 mg kg⁻¹) apresentada por Alloway (1995) na Tabela 4.7.

O Zn^{2+} não foi detectado na amostra de referência de SRM de gnaiss em nenhuma das fases de extração sequencial. O mesmo não foi observado na amostra de referência de SRM de gnaiss do ensaio em coluna, em que sua concentração média foi de 6mg kg⁻¹.

Nas amostras dos furos F1 a F4, esse elemento foi encontrado apenas na 3ª extração, indicando que o Zn^{2+} é preferencialmente adsorvido especificamente pelos solos e/ou precipitado.

Apesar de ter sido encontrado em menor concentração, o Zn^{2+} apresentou comportamento semelhante ao das amostras do ensaio em coluna, encontrando-se preferencialmente adsorvido especificamente pelo solo e/ou precipitado.

iii) - Cádmio

O Cd^{2+} não foi encontrado em nenhuma das etapas da extração sequencial realizadas nas amostras de solos de referência e as dos furos F1 a F4. Acredita-se que o Cd^{2+} injetado no Poço 1 tenha sido adsorvido e/ou precipitado no solos existentes (aluvião, colúvio e solo residual maduro de gnaiss) entre o Poço 1 e os furos. O aluvião apresentou boa capacidade em adsorver este metal, como pode ser observado na isoterma de sorção.

iv) - Cobre

Os resultados da 1ª extração nas amostras de referência de colúvio e SRM de gnaiss e dos furos F1 a F4 mostraram a inexistência de Cu^{2+} na forma solúvel. Somente no aluvião verificou-se a presença de 1,00 mg L⁻¹ de Cu^{2+} na 1ª extração.

A 2ª extração realizada nas amostras de referência indicou a ausência de Cu^{2+} .

Os resultados da 3ª extração nas amostras de referência indicaram a presença natural de Cu^{2+} nas amostras de aluvião e colúvio, com concentrações mais elevadas no aluvião

A concentração de Cu^{2+} encontrada na 3ª extração nas amostras dos furos F1 a F4 indicou concentrações baixas, mas acima do valor de referência no SRM de gnaiss do F1 nas profundidades de 9,0 e 9,5m, no F2 a 7,5m e no F4 a 9,5m. Essas concentrações podem ser a própria condição natural do cobre no SRM de gnaiss, quando se toma por base a faixa de

concentrações do metal encontrada em solos (2 a 250 mg kg⁻¹) apresentada por Alloway (1995) na Tabela 4.7.

O Cu²⁺ não foi encontrado naturalmente na amostra do SRM utilizada como referência dos furos (F1 a F4), em nenhuma das fases da extração seqüencial. Entretanto, esse metal foi detectado na amostra de referência do SRM do ensaio em coluna. De modo semelhante ao observado para o Mn²⁺, a presença do Cu²⁺ pode ter sido influenciada pela camada de colúvio existente acima da camada de SRM.

v) – Chumbo

Nenhuma concentração de Pb²⁺ foi detectada na 1ª extração nas amostras de referência de colúvio e SRM de gnaiss dos furos F1 a F4. Somente no aluvião verificou-se a presença de Pb²⁺ (1,49 mg L⁻¹) na 1ª extração.

A 2ª extração na amostra de referência do aluvião indicou a presença de Pb²⁺ (0,24 mg kg⁻¹). Nas amostras de referência do colúvio e SRM de gnaiss nenhuma concentração de Pb²⁺ foi detectada nesta fase da extração seqüencial.

Os resultados da 3ª extração nas amostras de referência de aluvião, colúvio e SRM de gnaiss indicaram a presença natural de Pb²⁺. As maiores concentrações foram observadas na amostra de aluvião.

A 3ª extração de Pb²⁺ somente indicou concentrações acima do valor de referência em algumas amostras de SRM de gnaiss dos furos F1 e F4. Considerando a faixa de concentrações de Pb²⁺ em solos (2 a 300 mg kg⁻¹) apresentada por Alloway (1995), os valores encontrados nas amostras são menores ou encontram-se dentro da faixa, podendo ser consideradas naturais.

Na 3ª etapa da extração seqüencial detectou-se Pb²⁺ nas amostras de referência de SRM de gnaiss dos furos F1 a F4 e as do ensaio em coluna, indicando sua presença natural no solo, adsorvido especificamente. Na amostra usada como referência no ensaio em coluna, entretanto, o metal foi detectado em maior concentração.

vi) - Cromo

Os resultados da 1ª extração nas amostras de referência de aluvião, colúvio e SRM de gnaiss e dos furos F1 a F4 mostraram a inexistência de Cr³⁺ na forma solúvel.

Na 2ª extração não se encontrou qualquer concentração de Cr^{3+} .

Os resultados da 3ª extração nas amostras de referência indicaram a presença natural de Cr^{3+} nos três tipos de solo, em maior concentração no SRM de gnaiss.

As concentrações de Cr^{3+} obtidas na 3ª extração das amostras dos furos F1 e F4 e das profundidades de 6,0 metros do F2, e 8,5, 9,0 e 9,5 metros do F3 encontravam-se acima dos valores de referência. Entretanto, os valores obtidos ainda são menores do que os normalmente encontrados em solos (5 a 1500 mg kg^{-1}), apresentados por Alloway (1995). Desse modo, pode-se considerar esta como sendo a condição natural do solo.

Com base nos resultados da extração seqüencial na amostra de referência do SRM de gnaiss, verificou-se que, assim como ocorreu com o Pb^{2+} , o Cr^{3+} só foi detectado fortemente adsorvido pelo solo.

Os resultados das extrações realizadas nas amostras de referência e nas amostras coletadas nos furos F1 a F4 indicaram concentrações desses metais abaixo ou dentro da faixa de concentrações encontrados em solos segundo Alloway (1995). Portanto, acredita-se que as concentrações dos metais Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} encontradas sejam a condição natural do solo e que os metais injetados no Poço 1 tenham sido adsorvidos e/ou precipitados no solo existente entre o poço de injeção (Poço 1) e os furos F1 a F4. Além do mais, a existência do aluvião na profundidade onde foi injetada a solução contaminante, com teor de MO igual a 1,9 dag kg^{-1} , dentre outras características (Tabela 3.7) e as camadas de colúvio e SRM de gnaiss com alta porcentagem de argila (Tabela 3.6), contribuíram para que esses metais ficassem retidos ao solo.

Tendo em vista os resultados encontrados conclui-se que os solos que são atravessados pelos poços de injeção e monitoramento apresentaram boa capacidade de adsorção dos metais presentes na solução contaminante injetada, nas quantidades descritas nesse trabalho, tendo atuado como protetor das águas subterrâneas.

Conclui-se ainda, com base nos resultados da extração seqüencial das amostras do ensaio em coluna e das coletadas no campo, que os metais foram preferencialmente adsorvidos de forma específica e/ou precipitados permitindo a imobilização dos metais.

No Anexo III encontram-se os valores medidos de nível de água e os resultados das análises químicas das amostras de água subterrânea coletadas nos poços, antes da injeção da solução de metais, após a 1ª e 2ª injeção e antes da coleta de solos nos furos F1 a F4, bem como a

última análise química da água dos poços e as características dos corpos de prova indeformados utilizados nos ensaios em coluna.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E SUGESTÃO

5.1 Conclusão

Essa tese teve como objetivo principal avaliar a contaminação dos solos do Campo Experimental da Geotecnia Ambiental (DEC/UFV), em condições de campo, aos quais se injetou uma solução sintética feita a partir de nitratos de metais pesados, em concentrações normalmente encontradas em percolados de aterros sanitários. A avaliação da contaminação foi realizada com base no monitoramento da água subterrânea e na determinação dos perfis de adsorção dos metais, por meio de extração seqüencial, em amostras de solo coletadas *in situ*, em pontos próximos ao ponto de injeção da solução.

Com base nos resultados obtidos, a conclusão geral desse trabalho é que não houve contaminação da água subterrânea. Não foi detectado, por ocasião das últimas análises químicas nas amostras de água retiradas dos poços de injeção e de monitoramento, nenhum valor de concentração acima do de referência de qualquer dos metais injetados.

Conclui-se, também, que os metais injetados tenham sido adsorvidos e/ou precipitados nas camadas de solo existentes (colúvio, aluvião, solo residual maduro de gnaiss) entre o poço de injeção e os furos dos quais se extraíram amostras indeformadas para as análises, tendo em vista suas capacidades de adsorção, verificadas no ensaio de equilíbrio em lote.

Seguem-se algumas conclusões específicas extraídas dos resultados dos ensaios e das análises realizados.

A) Poços de monitoramento:

- ✓ Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} não foram detectados na água dos poços ao final do primeiro monitoramento;
- ✓ A concentração de Mn^{2+} encontrava-se pouco acima do valor de referência nas últimas análises da água dos Poços 1, 2 e 3 no segundo monitoramento. Isto pode estar relacionado à calibração do equipamento;

- ✓ As concentrações de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} encontravam-se abaixo ou próximo aos valores de referência na última análise química da água dos poços em 19/08/2008.

B) Ensaio em coluna

As amostras deformadas de SRM de gnaiss extraídas dos furos F1 a F4 usadas como referência apresentaram menores concentrações de metais do que as amostras indeformadas do mesmo tipo de solo utilizadas no ensaio em coluna. Como estas foram coletadas imediatamente abaixo de uma camada de colúvio, conclui-se que as amostras indeformadas tenham sido influenciadas quimicamente pela presença do colúvio.

i) Percolação de água destilada

- ✓ Em todas as amostras verificaram-se pequenas oscilações na condutividade hidráulica, K , durante o processo de saturação (até $T \cong 7$), que podem estar associadas ao aumento gradativo do grau de saturação devido à expulsão de ar dos vazios do solo e à diminuição na concentração iônica (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) da solução do solo;
- ✓ Maiores oscilações no valor de condutividade hidráulica foram observadas nos corpos de prova CP02 e CP08 (*brancos*), em que se percolou maior número de volume de poros de água destilada. Ao final do ensaio, o valor de K se mostrou estável.
- ✓ Nos CP01 e CP03, a lixiviação de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e os valores de K foram semelhantes nos dois corpos de prova. Conclui-se que o número de volume de poros percolados (T) e a lixiviação de cátions (Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) influenciaram diretamente o comportamento da condutividade hidráulica na percolação com água destilada.

ii) Percolação da solução de metais

- ✓ Na percolação da solução de metais observaram-se comportamentos diferentes da condutividade hidráulica do solo. Nos CP03, CP05, CP06 e CP07, as condutividades hidráulicas tenderam a valores constantes e semelhantes, enquanto que nos CP01 e CP04 apresentaram aumento significativo. A presença de canalículos e pedregulhos em algumas amostras pode ter influenciado o tempo de contato entre a solução e as

partículas de solo e, desse modo, favoreceu as reações químicas durante a percolação da solução e a lixiviação de Na^{1+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} ;

- ✓ O Cu^{2+} ficou totalmente retido no solo nos CP05, CP06 e CP07, que apresentaram menor condutividade hidráulica;
- ✓ O Cu^{2+} foi encontrado apenas nos efluentes de CP01, CP03 e CP04, não atingindo a concentração relativa, $C_e/C_0 = 1$. A amostra com menor condutividade (CP03) apresentou o menor valor de C_e/C_0 ;
- ✓ O Pb^{2+} e o Cr^{3+} não foram detectados nas soluções efluentes das amostras;
- ✓ O Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} se mostraram pouco móveis e apresentaram grande afinidade com os óxidos de ferro presentes no SRM de gnaiss;
- ✓ O Mn^{2+} foi o que apresentou maior semelhança entre as curvas de eluição, que foram as que mais rapidamente se aproximaram da relação $C_e/C_0 = 1$, para todas as amostras, independentemente do valor da condutividade hidráulica do solo;
- ✓ O Mn^{2+} foi o metal mais móvel, provavelmente em função da afinidade do solo pelos outros metais (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+}). Observou-se pequena dessorção desse metal;
- ✓ A sequência de mobilidade obtida nos CP05, CP06 e CP07 foi: $\text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$;
- ✓ Houve dessorção de Cd^{2+} . Acredita-se que o Zn^{2+} tenha deslocado o Cd^{2+} para ocupar seus sítios de adsorção;
- ✓ Os parâmetros de transporte R_d e D_h sofreram influência da condutividade hidráulica do solo.

C) Isotermas de sorção

- ✓ A isoterma de Freundlich foi a que melhor ajustou os pontos experimentais;
- ✓ Para os três tipos de solo ensaiados e para todas as concentrações utilizadas no ensaio de equilíbrio em lote, o Mn^{2+} foi menos adsorvido pelo aluvião, enquanto o Zn^{2+} foi mais;
- ✓ O Cd^{2+} apresentou grandes variações na massa adsorvida para o colúvio e o solo residual maduro. Não foi possível traçar a isoterma desse elemento para o solo residual. A adsorção de Cd^{2+} pelo aluvião melhor ocorreu para baixas concentrações, apresentando maiores variações para as soluções mais concentradas. Um possível erro na condução do ensaio ou na medição pode ter causado estas variações;

- ✓ Para os três tipos de solo ensaiados, o Pb^{2+} , o Cu^{2+} e o Cr^{3+} foram mais adsorvidos pelo aluvião;
- ✓ Dentre os metais estudados, o Cr^{3+} foi o que sofreu maior adsorção. A maior valência (3^+) em relação a dos outros metais (2^+), favoreceu sua adsorção, mesmo que em menores concentrações;
- ✓ O colúvio e o SRM de gnaiss apresentaram comportamento adsorptivo semelhante para os metais estudados, embora o colúvio tenha mostrado maior capacidade de adsorção. As mesmas características mineralógicas dessas amostras devem ter contribuído para a semelhança das isotermas;
- ✓ O aluvião foi o solo que apresentou maior adsorção. A sequência de adsorção observada foi: $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. As características químicas e físico-químicas desse tipo de solo são mais favoráveis à adsorção de metais do que as do colúvio e do SRM de gnaiss;
- ✓ Não foi possível definir a sequência de adsorção dos metais para o SRM e o colúvio já que alguns metais foram mais adsorvidos com as soluções menos concentradas e outros com as mais concentradas;
- ✓ Melhor adsorção de Cr^{3+} pelo SRM e o colúvio foi observada para valores baixos de concentração;
- ✓ Houve dessorção de Mn^{2+} na amostra de SRM para as soluções com concentração inicial até 50 mg L^{-1} . Alguma dessorção de Mn^{2+} também foi observada para o SRM do ensaio em coluna.

D) Extração sequencial

i) Solo residual maduro de gnaiss do ensaio em coluna

- ✓ As concentrações de Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} determinadas na 1ª extração, em todas as amostras, foram maiores do que o valor inicial. Tendo em vista que o ensaio em coluna foi realizado a carga constante, estes metais ficaram disponíveis para lixiviação;
- ✓ Não foi encontrado Cr^{3+} solúvel em qualquer das amostras;

- ✓ O número de volume de poros percolados nas amostras influenciou diretamente a concentração de Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} solúvel, já que a seqüência de mobilidade foi a mesma ($CP01 > CP04 > CP03$);
- ✓ Os resultados das 2ª e 3ª extrações de Mn^{2+} mostraram concentrações elevadas desse metal, sendo que as maiores, com pouca variação entre os valores, foram encontradas na 2ª extração. A semelhança nos valores de concentração pode ser um indicativo de que o Mn^{2+} ocupou todos os sítios possíveis na fase trocável;
- ✓ As concentrações de Mn^{2+} encontradas nas 2ª e 3ª extrações de todas as colunas de solo foram maiores e mais próximas nas duas últimas camadas, indicando que esse metal é consideravelmente móvel e independe da condutividade hidráulica do SRM;
- ✓ As concentrações de Cd^{2+} solúvel nas duas primeiras camadas dos CP01 e CP04 foram semelhantes. Crê-se que se o ensaio tivesse se prolongado o suficiente para que o mesmo número de volumes de poros percolasse as amostras, as concentrações seriam iguais em todas as camadas;
- ✓ As concentrações de Cu^{2+} e Pb^{2+} nas 2ª e 3ª extrações também foram influenciadas pelo número de volume de poros percolados. As maiores concentrações desses metais foram encontradas na 3ª extração, indicando que sua baixa mobilidade em relação ao Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} contribuiu para que fossem fortemente adsorvidos;
- ✓ O Cr^{3+} foi encontrado apenas na 3ª extração e com maiores concentrações nas três camadas inferiores do CP03 (de menor condutividade hidráulica), mostrando que o tempo de residência da solução no solo influenciou a adsorção deste metal ao solo;

Os resultados da extração seqüencial mostraram que as maiores concentrações de Mn^{2+} encontravam-se disponível para lixiviação (1ª extração) e para troca (2ª extração). As maiores concentrações de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} foram encontradas na 3ª extração, indicando que estes metais são preferencialmente adsorvidos especificamente pelo solo e, ou precipitados. O Cd^{2+} foi encontrado em concentrações semelhantes nas três fases da extração seqüencial.

ii) Amostras deformadas coletadas nos furos F1 a F4 e amostras de referência

As amostras de referência de aluvião e colúvio apresentaram as maiores concentrações de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , cuja presença certamente influenciou quimicamente as camadas inferiores do perfil de solo;

- ✓ As concentrações de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} nas amostras de referência e nas coletadas nos furos F1 a F4 são menores ou encontram-se na faixa de valores naturalmente presentes em solos;
- ✓ O Cd^{2+} não foi encontrado em nenhuma etapa da extração seqüencial, tanto nas amostras de referência quanto nas dos furos F1 a F4, concluindo-se pela inexistência desse metal nos solos estudados.

5.2 Sugestão

Realizar ensaios in situ, em solos semelhantes aos existentes na zona da Mata Mineira, em locais sem intervenção do homem sobre o perfil (sem aterros, depósitos e outros).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6508 (1984) – Determinação da Massa Específica.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7181 (1984) – Análise Granulométrica.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 13895 (1997) – Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem.
- ALLOWAY, B.J. 1995. Introduction. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. p. 3-10.
- AZEVEDO, I.C.D.A.D.; NASCENTES, R.; AZEVEDO, R.F.; MATOS, A.T. & GUIMARÃES, L.M. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Solos e Rochas – Revista Brasileira de Geotecnia. São Paulo: v.26, n.3, p229-249.
- BAHIA, V.E. 2003. Estudo hidrogeológico da área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (Aura) e o lago Água Preta. Universidade Federal do Pará, Belém. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica. 117p.
- BARBOSA, R.M. & OTERO, O.M.F. 1999. Caracterização da pluma de poluição originada por depósito de lixo urbano. Geochimica Brasiliensis, Rio de Janeiro, v.13, n.1, p. 51-65.
- BENITEZ, N.L., & J.-P. DUBOIS. 1998. Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in some soils of the Swiss Jura. Int. J. Environ. Anal. Chem. 74:289–303.
- BLIGHT, G.E.1997. Origin and formation of residual soil. In: Blight, G.E..Mechanics of Residual Soil. Rotterdam: A.A.Balkema Publisher, p. 1-15.
- BOHN, H.C.; MCNEAL, B.C. & O'CONNOER, G.A. 1979. Soil Chemistry. New York. John Wiley. 329 p.
- BORGES, A.F. 1996. Avaliação dos mecanismos de transporte de hexacloro-ciclohexano (HCH) no solo da cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 205p.
- BOSCOV, M.E.G. 1997. Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. Universidade de São Paulo, São Paulo. Tese de Doutorado – Escola Politécnica. 259p
- BOVOLATO, L.E. 2007. Uso e gestão de águas subterrâneas em Araguaína, TO. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Campus de Presidente Prudente. Tese de Doutorado. 139p.

- CARVALHO, A. C. M. G.; CAMPOS, T. M. P. & VARGAS JR., E. A. 1999. Difusão de solutos orgânicos e inorgânicos em meios não saturados: aspectos teóricos e experimentais. Anais do IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental -REGEO'99. São José dos Campos-SP. p. 339-351.
- CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E. & GRGUREVIC, E. 1984. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. Journal Environ. Qual. 13(1). p. 33-38.
- COELHO, H. M. G.; SIMÕES, G. F.; LANGE, L. C. & FERREIRA, C. F. A. 2003. Estudo preliminar da contaminação por metais pesados na área do aterro de disposição de resíduos sólidos urbanos do Município de Cata Altas – MG. V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'2003. Porto Alegre-RS.
- COOKER, E.G. & MATTHEWS, P.J. 1983. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. Water Sci. Technol., v.15, p.209-225.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). 2008. Resolução Nº 396. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 abril. 13p.
- COSTA, P. 2002. Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chorume no Aterro Sanitário de Sauípe, Ba. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 190 p.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. 1996. Hidrologia Subterrânea, 2nd ed., Editora Omega: Barcelona.
- EGREJA FILHO, F.B. 2000. Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes - modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Tese de Doutorado - Departamento de Solos. 287p.
- EPA _ Environmental Protection Agency. 1992. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Washington. (EPA/530/SW – 87/006 – F).
- FETTER, C.W. 1999. Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company, U.S. 458p.
- FOLKES, D.J. 1982. Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the use of liners. Canadian Geotechnical Journal. V.19. p. 320-344.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. 2001.. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Scientia Agricola, v.58, n.3, p.627-646, jul./set.
- FOSTER, S. & GOMES, D. 1989. Monitoreo de la calidad de las aguas subterráneas: una evaluación de métodos y costos. WHO/PAHO-CEPIS Technical Report. CEPES. Lima, Peru. 111 p.

- FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M. & PARIS, M. 2006. Proteção da qualidade da água subterrânea. Banco Mundial Washington, D.C. 114p.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. 1979. Groundwater Prentice Hall, Inc. U.S. 604 p.
- FRIND, E.O. & HOKKANEN, G.E. 1987. Simulation of the Borden plume using the alternating direction Galerkin technique. Water Resour. Res. 23 5 (1987), pp. 918–930.
- GIAMPÁ, C.E.Q. & GONÇALES, V.G. 2005. Cartilha de orientações para a utilização de águas subterrâneas no Estado de São Paulo. ABAS.
- GILLHAM, R.W. 1981. Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration. Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments, Colorado State University.
- HASSET, J.J. & BANWART, W.L. 1989. The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. Reactions and Movements of Organic Chemicals in Soils, B.L. Sawhney e K. Brown, Eds., SSSA Special Publication n0 22. American Society of Agronomy, Inc. Cap.2. p. 31-44.
- HIRATA, R. & FERNANDES, A. 2006. Monitoramento das águas subterrâneas: um grande desafio para países emergentes. I Simpósio Latino-Americano de Monitoramento das Águas Subterrâneas. CD-Rom. Belo Horizonte, MG.
- KACZMAREK, M.; HUECKEL, T.; CHAWLA, V. & IMPERIALI, P. 1997. Transport through a clay barrier with the contaminant concentration dependent permeability. Transport in Porous Media 29: 159-178.
- LAKE, D.J. Sludge disposal to land. 1987. Heavy metals in wastewater an sludge tretment process. Florida. CRC. V.2: treatment and disposal. p.92-124.
- LOPES, L.M. & MUGGLER, C.C. 1989. Aspectos da geologia de Viçosa, Minas Gerais. Experientiae. V.30, No. 9, 10p.
- MACHADO, V.M. 2006. Avaliação potencial de contaminação de cemitérios da região da Baía de Guanabara. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE. Dissertação de Mestrado. 212p.
- MATOS A.T. 1995. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa – MG. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Tese Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. 1995. 183 p.
- MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P. & COSTA, L.M. 1996. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. R. Bras. Ci. Solo, v.20, n.3, p.379-386.
- MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; FONTES, M.P.F. & MARTINEZ, M.A. 1999. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu and Pb in soils from Viçosa – MG, Brazil, Transaction of the ASAE, American Society of Agricultural Engineers, V.42 (4), p. 903-910.

- MELFI, A.J. 1997. Lateritas e processos de lateritização. Aula Inaugural de 1994, Departamento de Geotecnia, EESC, 29p.
- MELLO, L.G. & BOSCOV, M.E.G. 1998. Discussão da prática brasileira de disposição de resíduos à luz das tendências internacionais. Anais do XI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. XI COBRAMSEG. V. 4. Brasília. p. 195-214.
- MITCHELL, J.K. 1991. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. 31st Rankine Lecture. Geotechnique. 41(3). p. 299-340.
- MONTEIRO, R.T.R.; ARMAS, E.D.; QUEIROZ, S.C.N., 2008. Lixiviação e contaminação das águas do Rio Corumbataí por herbicidas. In: XXVI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas – A Ciência das Plantas Daninhas na Sustentabilidade dos Sistemas Agrícolas.
- NAIDU, R.; SUMNER, M.E. & HARTER, R.D. 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. Environ. Geochem. Health. v.20. n.1. p.5-9.
- NASCENTES, C. R. 2003. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Dissertação de Mestrado em Geotecnia – Departamento de Engenharia Civil. 117p.
- NASCENTES, C.R. 2006. Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. Tese de doutorado em Geotecnia – Departamento de Engenharia Civil. 154p.
- OLIVEIRA, F.J.S. & JUCÁ, J.F.T. 1999. Estudo da contaminação do subsolo da região do aterro de resíduos sólidos de Muribeca, PE. In: Anais do Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO IV. Salvador. p. 455-460.
- REBOUÇAS, A.M. 2006. Preservação das Águas Subterrâneas. In: Giampá, C.E.Q. e Gonçalves, V.G. Águas Subterrâneas e Poços Tubulares Profundos. São Paulo, p. 409 - 433.
- REDDI, L.N. & INYANG, H.I. 2000. Geoenvironmental Engineering – principles and applications. Marcel Dekker. 494p.
- RIBEIRO, M.L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S.Y. & MARCHI, M.R.R. 2007. Contaminação de Águas Subterrâneas por Pesticidas: Avaliação Preliminar. Revista Química Nova, v.30, n.3, p.688–694.
- ROWE, R.K.; QUIGLEY, R.M. & BOOKER, J.R. 1995. Clayey barrier systems for waste disposal facilities, E&FN Spon, London. 390 p.
- SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D.E. 1991a. Diffusion in saturated soil.I: Background. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3). p. 467-484.
- SHACKELFORD, C.D. & DANIEL, D.E. 1991b. Diffusion in saturated soil.II: Results. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3). p. 485-506.

- SHACKELFORD, C.D. 1993. Contaminant transport. geotechnical practice for waste disposal. D.E. Daniel, ed., Chapman & Hall, Londres. p. 33-65.
- SPOSITO, G. 1984. The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 234p.
- STIGLIANI, W.M. Changes in valued "capacities" of soil and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. Environmental Monitoring and Assessment 10 p 245-307.
- SUDICKY, E. A.; CHERRY, J. A.; FRIND, E. O. 1983. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study, 4. A natural-gradient dispersion test. J. Hydrol., v. 63, pp. 81-108.
- VARGAS, M. 1981, Introdução à Mecânica dos Solos. Editora McGRAW-HILL do Brasil, São Paulo. 509p.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. 1992. Principles of contaminant transport in soils. Developments in Geotechnical Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands. 327 p. (citados por BORGES, 1996).
- YUAN, G.; LAVKULICH, L.M. 1997. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response to simulated changes in soil properties. Comm. Soil Sci. Plant Anal., v.28. n.6-8. p.571-587.

ANEXOS

ANEXO I

CLASSIFICAÇÃO DO SOLO SPT – 01	COTA (m)	
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, silte-argiloso com aterro, cor variegada	1,00	1,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, silte-argiloso, cor variegada	2,00	3,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, silte-argiloso com raros níveis de manganês, cor castanha avermelhada	4,00	4,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, silte-argiloso micáceo, cor variegada	5,00	5,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, silte-argiloso, micáceo, cor variegada	6,00	6,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, silte-argiloso, micáceo com raros níveis de manganês e caulim, cor variegada	7,00	7,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, siltoso, Micáceo, cor roxa	8,00	9,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, argilo-siltoso com níveis micáceo e de caulim e mancha de manganês, cor variegada	10,00	10,45
Solo Residual Jovem (SRJ) de gnaiss, argilo-siltoso com níveis micáceo e mancha de manganês, cor variegada	11,00	11,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, siltoso, micáceo, cor variegada	12,00	12,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, siltoso, micáceo, cor castanha	13,00	13,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, siltoso, micáceo, cor marrom escura	14,00	17,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, siltoso, bastante micáceo, cor marrom esverdeada	18,00	18,45

CLASSIFICAÇÃO DO SOLO SPT – 02 e 03	COTA (m)	
Aterro com pedregulho, solo areno-argiloso, cor variegada	1,00	1,45
Aterro, argilo-arenoso, cor variegada	2,00	3,45
Aterro com pedregulho e mica, argilo-arenoso, cor variegada	4,00	4,45
Aluvião com mica, areia argilosa, cor preta	5,00	5,45
Colúvio argiloso, pouco estruturado e pouca mica, cor ocre	6,00	6,45
Transição colúvio argiloso - solo residual maduro (SRM) de gnaiss, pouco estruturado e pouca mica, cor ocre	7,00	7,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo-arenoso, cor castanho avermelhado	8,00	8,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo-arenoso com grãos de quartzo estruturado	9,00	9,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo-arenoso com grãos de quartzo estruturado e pedregulho	11,00	11,45
Transição solo residual maduro (SRM) - Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, argilo-arenoso, cor castanho avermelhado	12,00	13,45
Transição solo residual maduro (SRM) - Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, argilo-arenoso com pedregulho, cor castanho avermelhado	14,00	14,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, argilo-arenoso, cor castanho avermelhado	15,00	16,45

CLASSIFICAÇÃO DO SOLO SPT – 04 e 05	COTA (m)	
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo pouco arenoso e silteoso, cor marrom	1,00	1,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo pouco arenoso e silteoso com pedregulho de quartzo, cor marrom	2,00	2,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo pouco arenoso e silteoso, micáceo, cor marrom	3,00	4,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, silte argiloso micáceo, cor variegada	5,00	5,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, silte argiloso muito micáceo, cor variegada	6,00	6,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, silte argiloso com pedregulho, muito micáceo, cor roxa	7,00	7,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, silte argiloso, muito micáceo, cor variegada	8,00	10,45
Solo residual jovem (SRJ) de gnaiss, silte argiloso com pedregulho de quartzo, muito micáceo, cor variegada	11,00	12,45

CLASSIFICAÇÃO DO SOLO SPT – 06	COTA (m)	
Aterro, argilo silto-arenoso com pedregulho, cor variegada	1,00	4,45
Aluvião com raízes, argilo areno-siltoso, cor marrom e cinza	5,00	6,45
Aluvião com raízes, argilo areno-siltoso, com pedregulho, micáceo, cor cinza escuro	7,00	7,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo muito siltoso, micáceo, cor esverdeada e marrom	8,00	8,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo muito siltoso com pedregulho, micáceo, cor esverdeada e marrom	9,00	9,45
Solo residual maduro (SRM) de gnaiss, argilo arenoso com pedregulho, micáceo, cor esverdeada e marrom	10,00	10,45

ANEXO II

Poços de Monitoramento instalados no início do mês de Dezembro/2006

Poço de monitoramento:

Diâmetro de perfuração – 4"

Área de perfuração – 81,1cm²

Diâmetro do tubo de revestimento – 50mm

Área do tubo de revestimento – 19,6cm²

Área anular – 61,5cm² – 0,00615m²

Tubo de revestimento:

Acima do NT - 0,2m

Abaixo do NA – 1,0m

Entre o NT e o NA – 6,30m

Total = 7,5m X 6 poços = 45m de tubo

Filtro

Acima do NA – 1, 0m

Abaixo do NA – 1,0m

Ranhuradas com 2mm de espessura, com comprimento menor do que a metade da circunferência da seção transversal.

Distância de 1cm entre as ranhuras.

Bidim = 2,0m de comprimento de ranhura X 0,16m de comprimento da circunferência + 8cm

Pré-filtro

Foi de 7,30 a 5,30 abaixo do NT – 2,0m de comprimento

Espaço a ser preenchido 0,00615 m²X2= 0,0123m³ de areia lavada/poço

OBS: No primeiro poço o pré-filtro foi este. Já nos outros poços o pré-filtro foi de 7,30 a 4,80 m de profundidade

Selo

Foi de 5,30 a 2,60 abaixo do NT

Espaço foi preenchido com uma mistura de bentonita e cimento numa proporção de 2:1.

OBS.: No primeiro poço o selo foi este. Já nos outros poços o selo foi de 4,80 a 2,00 m de profundidade

Preenchimento

Foi de 2,00 a 0,50 abaixo do NT.

Espaço foi preenchido com solo residual retirado no pé do talude da área.

OBS.: No primeiro poço o selo foi de 2,60 a 0,50 m de profundidade.

Proteção Sanitária

1) Selo sanitário foi de 0,50 ao NT preenchido com argamassa (cimento e areia).

2) Laje de proteção – piso de cimento + areia com pequeno declive ao redor da boca do poço.

Caixa de proteção

8 blocos/poço – 48 blocos

6 tampas de concreto na parte superior da caixa de proteção.

ANEXO III

Tabela III.1- Valores de nível d'água medidos nos poços de injeção e de monitoramento durante o 1º monitoramento

Dia	Hora	Poço 1	NA (m)				
			Poço 2	Poço 3	Poço 4	Poço 5	Poço 6
18/01/2007	13:20	5,87	5,84	5,86	5,85	5,76	5,84
18/01/2007	15:30	4,76	-	-	-	-	-
19/01/2007	12:20	5,76	5,84	5,84	5,84	5,78	5,82
20/01/2007	16:20	5,79	5,82	5,83	5,82	5,80	5,81
21/01/2007	16:30	5,82	5,82	5,83	5,83	5,80	5,81
22/01/2007	15:20	5,81	5,81	5,82	5,81	5,78	5,79
23/01/2007	15:40	5,81	5,80	5,81	5,79	5,77	5,70
24/01/2007	14:40	5,79	5,76	5,77	5,75	5,73	5,74
25/01/2007	12:30	5,77	5,74	5,75	5,74	5,72	5,72
26/01/2007	11:45	5,75	5,73	5,74	5,73	5,70	5,71
27/01/2007	11:00	5,74	5,72	5,73	5,72	5,69	5,70
28/01/2007	14:00	5,72	5,70	5,72	5,70	5,68	5,69
29/01/2007	17:00	5,71	5,69	5,71	5,70	5,67	5,68
30/01/2007	17:00	5,71	5,68	5,71	5,69	5,66	5,67
31/01/2007	15:30	5,70	5,67	5,69	5,68	5,65	5,66
01/02/2007	11:15	5,69	5,68	5,69	5,68	5,66	5,66
02/02/2007	15:20	5,68	5,66	5,68	5,67	5,64	5,64
03/02/2007	12:30	5,68	5,66	5,67	5,67	5,64	5,64
04/02/2007	17:30	5,67	5,65	5,66	5,66	5,63	5,64
05/02/2007	16:20	5,67	5,65	5,66	5,65	5,63	5,63
06/02/2007	11:00	5,67	5,65	5,66	5,66	5,71	5,63
07/02/2007	16:50	5,66	5,64	5,65	5,64	5,62	5,62
08/02/2007	16:45	5,66	5,64	5,65	5,64	5,62	5,62
09/02/2007	17:15	5,66	5,64	5,65	5,64	5,62	5,62
10/02/2007	18:00	5,65	5,63	5,64	5,63	5,61	5,62
11/02/2007	17:10	5,65	5,63	5,64	5,63	5,61	5,61
12/02/2007	14:20	5,65	5,63	5,64	5,63	5,61	5,61
13/02/2007	14:00	5,64	5,63	5,63	5,62	5,60	5,60
15/02/2007	14:15	5,63	5,61	5,62	5,61	5,59	5,60
17/02/2007	14:15	5,62	5,61	5,63	5,61	5,58	5,59
19/02/2007	18:10	5,62	5,60	5,61	5,61	5,58	5,59
21/02/2007	18:00	5,62	5,62	5,62	5,62	5,60	5,60
24/02/2007	10:30	5,63	5,62	5,63	5,62	5,60	5,60
27/02/2007	17:00	5,63	5,62	5,63	5,62	5,60	5,60

Tabela III.2- Valor médio de concentração de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , mg/L, nos poços de injeção e de monitoramento, antes da injeção da solução (18/01/2007)

NA (m)	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
5,84	2,22	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00

Tabela III.3- Valor médio de concentração de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , mg/L, nos poços de injeção e de monitoramento, antes da coleta de solo nos furos F 1 a F 4 (30/07/2007)

NA (m)	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
6,23	0,57	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela III.4- Valor médio de concentração de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} , mg/L, nos poços de injeção e de monitoramento_ última análise (19/08/2008).

NA (m)	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}
6,72	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela III.5- Características dos corpos de prova indeformados ensaiados.

Características	Unidade	CP01	CP02	CP03	CP04
Massa	g	321,30	327,09	320,29	329,72
Altura	cm	10,60	10,50	10,39	11,03
Diâmetro	cm	5,07	4,98	4,96	5,00
Área	cm ²	20,19	19,48	19,32	19,63
Volume	cm ³	214,00	204,52	200,76	216,57
Massa específica (γ)	g/cm ³	1,501	1,599	1,595	1,522
Massa específica dos sólidos (γ_s)	g/cm ³	2,801	2,801	2,801	2,801
Umidade natural (w)	%	34,56	35,55	34,98	35,79
Massa específica seca (γ_d)	g/cm ³	1,12	1,18	1,18	1,12
Índice de vazios (e)	-	1,51	1,37	1,37	1,50
Porosidade (n)	%	60,15	57,86	57,79	59,96
Volume de poros (V_p)	cm ³	128,72	118,34	116,01	129,85
Permeabilidade média (para solução contaminante, exceto CP02) (k)	m/s	5,83E-06	1,71E-06	2,79E-06	3,48E-06
Velocidade de percolação (v_p)	m/s	2,57E-05	7,84E-06	1,28E-05	1,54E-05
Características	Unidade	CP05	CP06	CP07	CP08
Massa	g	356,86	353,47	346,80	333,40
Altura	cm	10,66	10,69	11,24	10,65
Diâmetro	cm	5,1	5,11	5,03	5,04
Área	cm ²	20,43	20,51	19,87	19,95
Volume	cm ³	217,76	219,23	223,35	212,47
Massa específica (γ)	g/cm ³	1,64	1,61	1,55	1,57
Massa específica dos sólidos (γ_s)	g/cm ³	2,80	2,80	2,80	2,80
Umidade natural (w)	%	32,98	33,17	34,11	33,26
Massa específica seca (γ_d)	g/cm ³	1,23	1,21	1,16	1,18
Índice de vazios (e)	-	1,27	1,31	1,42	1,38
Porosidade (n)	%	55,99	56,76	58,65	57,95
Volume de poros (V_p)	cm ³	121,92	124,44	131,00	123,12
Permeabilidade média (para solução contaminante, exceto CP08) (k)	m/s	1,47E-06	1,71E-06	2,17E-06	2,53E-06
Velocidade de percolação (v_p)	m/s	6,94E-06	7,98E-06	9,81E-06	1,16E-05