

# Índice

1	Introdução .....	1
1.1	Generalidades .....	1
1.2	Objetivos.....	4
2	Área de Estudo .....	5
2.1	Localização.....	5
2.2	Contexto geológico.....	6
2.3	Hidrogeologia .....	10
2.4	Geomorfologia .....	13
2.5	Hidrografia .....	14
2.6	Vegetação .....	15
2.7	Clima .....	16
2.8	Aspectos Sócio-Econômicos.....	17
3	Fundamentos teóricos.....	18
3.1	Transporte de contaminantes em subsuperfície .....	18
3.1.1	Processos Hidrodinâmicos.....	19
3.1.2	Processos Abióticos .....	22
3.1.3	Processos Bióticos .....	25
3.2	Determinação da condutividade hidráulica <i>in situ</i> .....	26
3.2.1	Diretrizes para a realização de <i>slug test</i> .....	28
3.2.2	Efeito do envoltório do poço (efeito <i>skin</i> ) no <i>slug test</i> .....	29
3.3	Íons metálicos de interesse neste trabalho .....	30
3.4	Compostos Nitrogenados .....	34
3.5	Técnicas de remediação para os Compostos Nitrogenados .....	44
3.6	Modelagem numérica .....	49
4	Materiais e métodos .....	52
4.1	Atividades de campo .....	52
4.2	Trabalhos laboratoriais .....	58
4.3	Modelagem matemática de fluxo e transporte .....	59
5	Resultados experimentais - Áreas A, B, C e D .....	60
5.1	Solo .....	60
5.2	Água subterrânea .....	68
6	Dados totais da área .....	70
6.1	Testes de permeabilidade .....	70
6.2	Parâmetros determinados <i>in situ</i> .....	70
6.3	Resultados analíticos da série nitrogenada das águas superficial e subterrânea .....	72
6.4	Modelagem Numérica .....	77
6.4.1	Modelo de fluxo .....	78
6.4.2	Modelo de transporte.....	85
7	Conclusões.....	98
8	Referências Bibliográficas.....	101

# 1 Introdução

## 1.1 Generalidades

A poluição da água subterrânea tem sido grande preocupação em todo mundo. Atualmente, são dois os problemas básicos que ocorrem com os aquíferos: uso extenso da água subterrânea levando a intensa redução de seu volume e sua poluição (Canter, 1996). Segundo o Censo de 2000 (IBGE, 2003), aproximadamente 61% da população brasileira é abastecida com água subterrânea, para fins domésticos, sendo que 6% se auto-abastece das águas de poços rasos, 12% de nascentes ou fontes e 43% de poços profundos.

São muitas as fontes de poluição que apresentam características distintas em função da localização. Resíduos industriais têm recebido maior notoriedade, no entanto outras fontes, como sistemas de saneamento *in situ*, atividades agrícolas etc. são de comparável importância (Suthersan & Payne, 2005).

De acordo com Hirata (1994), a contaminação das águas subterrâneas tem causado o abandono de muitos poços ou perda de áreas importantes de mananciais. A limpeza de aquíferos é um procedimento caro, demorado e ainda com muitas restrições técnicas. Os processos de contaminação dos aquíferos são distintos dos que ocorrem com as águas superficiais; as águas subterrâneas têm as seguintes características:

- a velocidade das águas subterrâneas é bastante lenta, causando movimentos de advecção da pluma contaminante que dificilmente superam a centímetros por dia na zona saturada e são menores na não-saturada;

- o volume de água de um aquífero é grande e devido a processos de diluição e degradação as extensões atingidas pelas plumas contaminantes têm dimensões relativamente menores quando comparadas com as observadas em sistemas de águas superficiais;

- embora as dimensões horizontais da pluma contaminante sejam pequenas, os volumes afetados, muitas vezes são elevados.

A contaminação por fontes dispersas ou multipontuais, como as atividades agrícolas e os sistemas de saneamento *in situ*, merece atenção especial. Sendo atividades que ocupam grandes áreas e manipulam ou dispõem no solo compostos nitrogenados que podem gerar substâncias móveis e persistentes nas águas subterrâneas, seu impacto algumas vezes acaba atingindo dimensões excepcionais.

O nitrogênio dissolvido na forma de nitrato é o contaminante mais comum encontrado na água subterrânea. Sua presença em concentrações excessivas é cada dia maior e está ameaçando vários sistemas aquíferos em muitas partes do mundo. Além da forma iônica de nitrato, que é a principal, o nitrogênio também ocorre na forma de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e nitrogênio orgânico, (Freeze & Cherry, 1979).

Segundo Canter (1996), para abordar sistematicamente aspectos fundamentais dos compostos nitrogenados na água subterrânea, é necessário: entender o ciclo do nitrogênio sob uma perspectiva química e biológica; reconhecer seu ciclo relacionando-o com o ambiente solo/água subterrânea; delinear fontes de compostos nitrogenados naturais e relacionadas ao homem com a água; e identificar efeitos relacionados com a saúde e concentrações excessivas desses compostos na água subterrânea.

Transformações dos compostos nitrogenados podem ocorrer através de vários mecanismos, incluindo fixação, amonificação, síntese, nitrificação e denitrificação. Cada um pode ser promulgado por microorganismos particulares com ganho ou perda líquida de energia; considerações de energia são básicas para determinar quais reações ocorrem. (U.S. EPA, 1993).

Fontes de nitrato na água subterrânea podem ser consideradas em quatro categorias: (1) fontes naturais, (2) materiais de resíduo, (3) plantios agrícolas alinhados, (4) agricultura irrigada (Keeney, 1986). As principais fontes incluem operações intensivas com animais, com o nitrato proveniente das aplicações de excremento de animais, irrigação e plantios agrícolas alinhados, com nitrato de mineralização induzida por fertilizante do nitrogênio do solo orgânico e de sobre aplicação (Keeney, 1989). Os processos de amonificação, síntese, nitrificação e denitrificação são os principais mecanismos utilizados no tratamento de águas subterrâneas contaminadas para o controle e / ou remoção do nitrogênio (U.S. EPA, 1993).

No final da década de 1950, uma fábrica iniciou suas atividades no ramo de produção materiais sintéticos no Município de Cubatão, em uma área de aproximadamente 41 500 m<sup>2</sup>, tendo sido desativada em 1995 e demolida em 1998. Sua principal linha de produção era fabricação de resinas sintéticas, poliéster, metanol e formaldeído. Um dos principais produtos utilizados para formar o polímero era a uréia, a mesma utilizada como matéria prima em indústrias de fertilizantes. Estocagens e descartes indevidos deste produto ou mistura do mesmo, muito provavelmente foi o maior responsável pela contaminação do solo e da água subterrânea.

Durante as atividades de campo para este estudo existiam na área apenas o prédio administrativo, fundações dos prédios de produção, lagoas com resíduos de carvão, reservatório de água e vasto terreno desocupado.

Em atendimento às exigências de órgãos ambientais uma empresa de consultoria ambiental realizou, entre 1997 e 2007, trabalhos de investigação ambiental envolvendo coleta de amostras de solo, água subterrânea e superficial. No solo foi identificada presença de compostos nitrogenados, porém não foi determinado o nível de contaminação devido a não existência de um padrão para comparação da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), da USEPA ou no Padrão Holandês. Na água subterrânea, em alguns poços de monitoramento, identificaram-se concentrações de nitrogênio amoniacal acima do limite de intervenção (1,5 mg/L) da Portaria MS Nº 518/2004 (Ministério da Saúde, 2005)

Foi constatado ainda, na grande maioria das amostras de água subterrânea em locais da área de estocagem e de manipulação de uréia, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal.

Antes dos trabalhos de campo do presente estudo, foram efetuados trabalhos técnicos de remoção e destinação de resíduos industriais descartados na área. Para o presente projeto, foram realizados estudos detalhados do comportamento de íons de metais pesados (Pb e Ni) e de compostos nitrogenados associados ao solo e a água subterrânea da área de estudo.

O descarte de resíduos e efluentes durante a operação da fábrica, na maioria das vezes tóxicos, sem preocupação de obedecer às normas ambientais de segurança, tem exigido constante acompanhamento da CETESB com recomendações de recuperação da área degradada. Faz-se necessário, e é recomendável, que sejam realizados trabalhos de pesquisa sistemáticos e detalhados relacionados à detecção dos agentes poluentes e especialmente que sejam efetuadas investigação de novos métodos de remediação e/ou mitigação.

É importante ressaltar que o depósito desses agentes poluidores, além de estar contribuindo para a intensa agressão ao meio ambiente, indica poderoso foco potencial de agentes tóxicos. Algumas providências, apenas tomadas como medidas paliativas, já foram efetuadas, como remoção e destinação para tratamento de parte do solo degradado.



## **1.2 Objetivos**

- Detectar e quantificar compostos nitrogenados que poluem o solo e água subterrânea em área industrial desativada na Região de Cubatão;
- Estudar mecanismos de transporte e fixação dos agentes contaminantes (metais pesados e compostos nitrogenados);
- Efetuar modelo matemático de fluxo de água subterrânea e transporte de contaminante
- Propor técnicas de remediação para recuperação da água subterrânea

## 2 Área de Estudo

### 2.1 Localização

A área de estudo do presente trabalho pertence ao município de Cubatão, o qual está localizado na Baixada Santista, Estado de São Paulo. A área de estudo, está localizada nas coordenadas 23° 53' 30" de latitude sul e 46° 25' 30" de longitude oeste na Rodovia Piaçaguera-Guarujá (Rodovia Cônego Domênico Rangoni), (**Figura 2.1**).

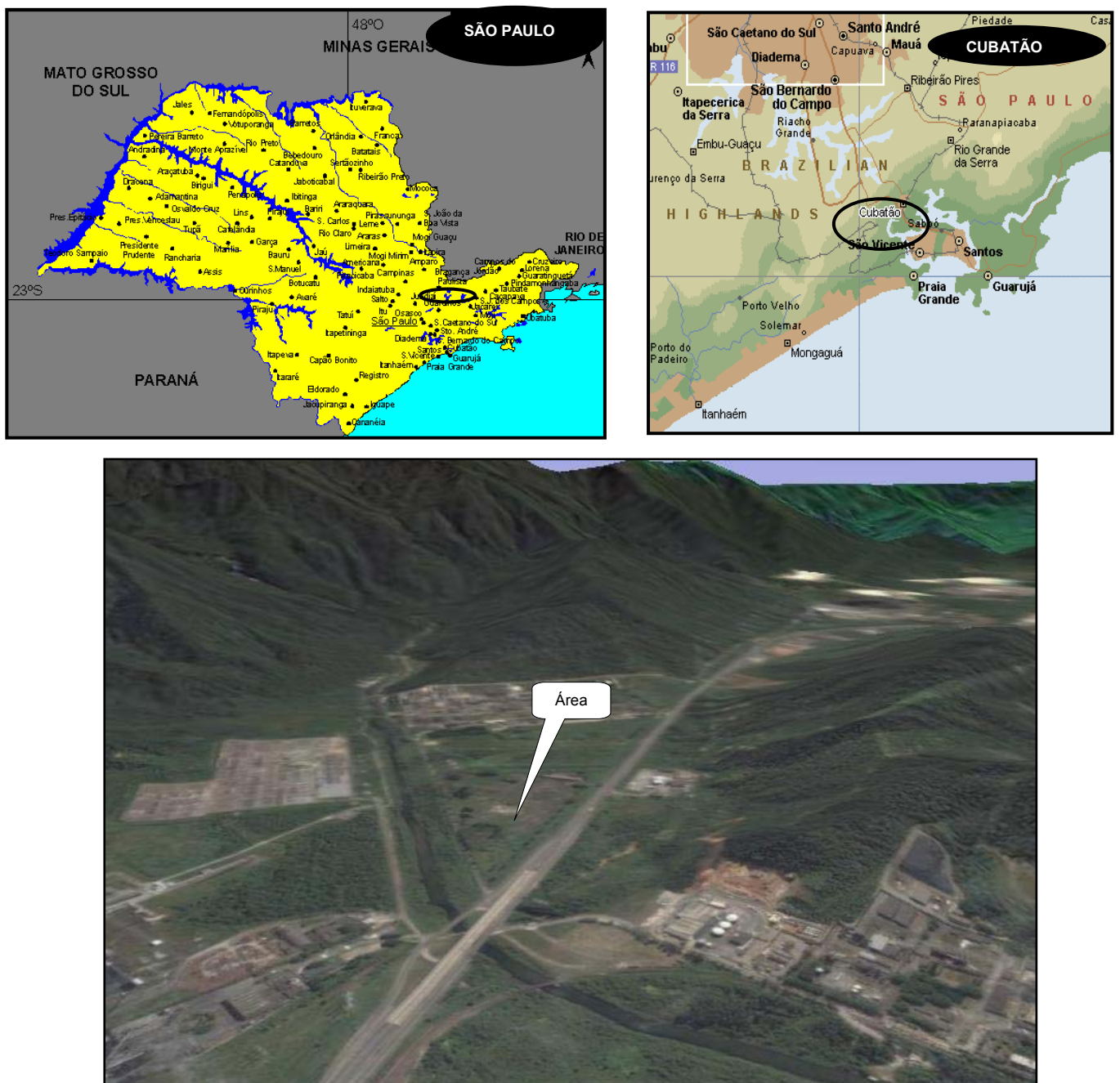


Figura 2.1 - Localização da área.

## 2.2 Contexto geológico

### Rochas Pré-Cambrianas

O Pólo Industrial do Município de Cubatão está assentado nos contrafortes da Serra do Mar, num contexto geológico-estrutural de alta complexidade, constituinte do Complexo Costeiro do Estado de São Paulo, com predomínio de rochas pré-cambrianas e de sedimentos da Planície Costeira. As rochas pertencentes ao Complexo Costeiro são representadas por migmatitos de estruturas variadas, predominantemente estromatíticas e oftálmicas e migmatitos policíclicos complexos de paleossoma xistoso e/ou gnáissico. Podem ocorrer também rochas do Grupo Açungui constituídas por xistos diversos, com intercalações subordinadas de filitos, quartzitos, mármore, calciossilicáticas e metassiltitos, bem como associações com rochas pertencentes a suítes graníticas pós-tectônicas constituídas por corpos graníticos e granodioríticos alóctones de granulação fina a grossa (IPT, 1981).

As rochas do setor costeiro da área de estudo estão inseridas no domínio tectônico representado pelo Terreno Serra do Mar, constituído de rochas ortoderivadas e depósitos supracrustais de idade neoproterozóica pertencente ao Complexo Costeiro (Perrota et.al., 2005).

O Complexo Costeiro está em contato com rochas metassedimentares do Complexo Embu através da zona de falhamento de Cubatão, orientada NE-SW, nos vales dos Rios Mogi e Cubatão. Esta zona constitui limite sul de uma faixa de rochas ectiníticas, principalmente calciossilicáticas da encosta da Serra de Cubatão e metassedimentos que se encontram no vale desses rios, através de um complexo sistema de falhas com características ora de empurrão, ora de transcorrência, como também normal (Sadowski, 1974)

A principal feição geológica - estrutural existente na região é a Falha de Cubatão, com direção NE-SW, que condiciona as principais feições geomorfológicas, com destaque para o Rio Cubatão. (IPT, 1981). A Figura 2.2 mostra o mapa geológico regional da Baixada Santista, modificado de Perrota et.al., 2005.

Sadowski (op.cit) descreveu petrograficamente o granito da Serra do Morrão constituído essencialmente por quartzo, plagioclásio e microclínio e secundariamente, biotita, muscovita e anfibólio, sendo zircão, apatita, opacos, carbonatos e allanita acessórios comuns.

Almeida (1953) descreveu uma secção geológica feita ao longo da Rodovia Anchieta que liga São Paulo a Santos, e reconheceu espesso pacote de gnaiss rico

em biotita nas partes altas da escarpa e no sopé da escarpa são descritos micaxistos e filitos, intercalando-se a quartzito e mármore.

Almeida (op.cit) atribuiu o relevo da Serra de Cubatão como resultado de intenso e longo processo de erosão, substanciado na relativa antiguidade destes relevos e no clima tropical úmido, cuja pluviosidade anual aproxima-se de 6000 m.

As rochas básicas ocorrem como diques e sills de diabásio de idades mesozóicas, dispersos em todo leste paulista, principalmente na região costeira (Almeida 1969). As ocorrências de rochas básicas na área de estudo se encontram nas Serras da Mãe Maria, Quilombo, Jurubatuba e Ilha de Santo Amaro e Santos, mineralogicamente constituídos essencialmente por augita, labradirita, e como acessórios principais apatita e opacos (Sadowski, 1974).

### **Sedimentos da Planície Costeira**

Os sedimentos da Planície Costeira são constituídos essencialmente por depósitos continentais marinhos ou flúvio-lacustres, depósitos eluvio-coluvionares de natureza areno-argilosa e depósitos variados associados a encostas (IPT, 1981).

A área de estudo está localizada sobre terrenos do Holoceno, do Período Quaternário. Este período, pode ser definido como o intervalo de tempo onde os depósitos são caracterizados bioestratigraficamente através de seu conteúdo faunístico e florístico (Suguio, 1978).

Nos sedimentos ocorrem quartzo, caulinita, gibbsita, além de illita, flogopita, montmorillonita e feldspatos em pontos isolados. Minerais pesados como epidoto, sillimanita, anfibólios e piroxênios ocorrem secundariamente. A formação da assembléia de minerais presentes no sedimento provavelmente sofre contribuição dos gnaisses do Complexo Costeiro, muito próximos à área de estudo, que sofreram erosão e aterramento, também fornecendo sedimentos argilosos (Ferrer, 2001).

A planície sedimentar santista consiste de areias argilosas, lagunas fluviais e depósitos sedimentares atuais, onde os canais fluviais são anastomosados e favorecem a deposição de sedimentos em ambiente de pântanos e lagunas, com influência da mistura de dois fluxos: (i) oscilação das marés; e (ii) escoamento fluvial. Nesta interface, ocorrem sedimentos de manguezais nas zonas protegidas por baías e lagunas, com influência de maré e constituídos de materiais argilo-siltoso rico em matéria orgânica (Martin, 1988).

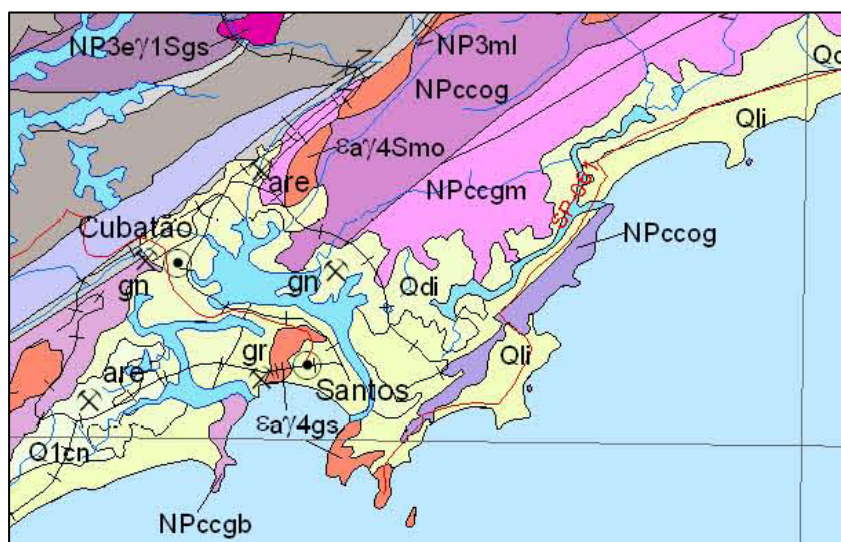
A maior parte dos depósitos sedimentares da Baixada Santista estão diretamente relacionados com episódios transgressivos, gerando dois tipos de sedimentos. Os primeiros, Pleistocênicos, depositados em ambientes mistos continentais e marinhos, argilosos ou arenosos em sua base e arenosos no topo. Os outros, Holocênicos, são

constituídos de argilas e areias ricas em conchas, foram depositadas em locais de erosão dos sedimentos Pleistocênicos, em canais, lagunas, baías ou estuários, denominados genericamente de Sedimentos flúvio-lagunares e de Baías. Eles se formaram quer pelo retrabalhamento de areias e argilas da Formação Cananéia, quer por sedimentos de águas tranqüilas. Sobre esses terrenos, estão sedimentados os mangues, que podem ser encontrados nas margens e fundos de canais, braços de marés e redes de drenagem, podendo apresentar, por vezes, alternâncias, de forma caótica, de argilas arenosas e areias argilosas (Massad, 1999 apud Ferrer op.cit)

O máximo da transgressão Cananéia, no qual o nível marinho atingiu o pé da Serra do Mar, e o início da regressão, o nível do mar atingiu cerca de 110 m em relação ao presente nível, e depósitos sedimentares antigos e embasamento cristalino foram parcialmente erodidos. A transgressão de Santos, o oceano entrou pelas zonas deprimidas e estabeleceu sistemas lagunares, constituídos de sedimentos argilosos com fragmentos de conchas e plantas. Ao mesmo tempo, depósitos marinhos pleistocênicos foram erodidos, provindo material para a deposição das transgressivas areias holocênicas é um modelo de evolução para a planície de Santos proposto por Martin & Suguio (1989).

Ponçano (1985) efetuou a subdivisão dos terrenos da Baixada Santista em três grandes grupos no que diz respeito à natureza de seus depósitos detríticos :

- (i) Depósitos de mangue: correspondem a sedimentos argilosos e siltsos, com abundantes restos orgânicos e, localmente capeados por lençóis descontínuos rasos de areias marinhas:
- (ii) Aluviões e coluviões: aluviões atuais e sub-atuais (terraços), arenosos em superfície, e em algumas seções ao longo dos rios Cubatão e Mogi lentes de argila e cascalho, imaturos, passado por vezes a depósitos coluvionares finos; e,
- (iii) Depósitos marinhos antigos; correspondem a antigas praias e sedimentos de mar raso da Formação Cananéia e terraços marinhos pós-glaciais, arenosos, maduros, com concentrações de conchas.



- Q2a** Depósitos aluvionares (Q2a): areia, areia quartzosa, cascalheira, silte, argila e localmente turfa.
- Q1cn** Formação Cananéia (Q1cn): sedimento arenoso fino; na base ocorrem níveis de minerais pesados e intercalações argilosas, estratificações onduladas e cruzadas de baixo ângulo, intensa bioturbação e estrutura de sobrecarga; no topo ocorre estratificação plano-paralela e greta de contração.
- Qce** **Qli** **Qdi** Depósitos colúvio-aluvionares (Qce): areia, silte e argila.  
 Depósitos litorâneos indiferenciados (Qli): areia silte e argila.  
 Coberturas dentríticas indiferenciadas (Qdi): areia, silte, argila e cascalho inconsolidado

#### Magmatismo relacionado ao orógeno Araçuai-Rio Doce

**εa/4S** Granitos paraluminosos do tipo, tipo S – Morrão (εa/4Smo)

#### Magmatismo Domínio Embu

**NP3e/1S** Granitóides foliados paraluminosos, tipo S – Rio Grande da Serra (NP3e/1Sgs)

**NP3ml** Rochas miloníticas (NP3ml): granitóide e, localmente, rocha metassedimentar milonítica, protomilonítica e ultramilonítica, biotita gnaíse milonítico, biotita granito porfiroblástico 596-771 Ma U-Pb<sup>(35-36)</sup>.

#### Complexo Costeiro

**NPccq** **NPccog** **NPccgp** **NPccgm** **NPccgb** **Unidade quartzítica (NPccq):** quartzito bandado, rochas calcissilicática, granada-sillimanita-biotita-quartzo xisto ou gnaíse; biotita gnaíse tonalito granodiorítico.

**Unidade ortognaíssica (NPccog):** ortognaíse migmatítico cálcio-alcalino, (hornblenda)-biotita granitóide gnaíssico porfiróide e augen gnaíse.

**Unidade de gnaíses peraluminosos (NPccgp):** gnaíse kinzigítico com núcleos antigos como restitos biotíticos, rocha calcissilicática e anfibólito 593-571 Ma U-Pb SHRIMP<sup>(12)</sup>.

**Unidade granito gnaíssica migmatítica (NPccgm):** hornblenda-biotita gnaíse granitóide e augen gnaíse 647-578 Ma U-Pb<sup>(33)</sup>.

**Unidade de gnaíses bandados (NPccgb):** gnaíse migmatito de composição monzogranítica, com bandas quartzo-feldspáticas e máficas 612 Ma U-Pb<sup>(33)</sup>.

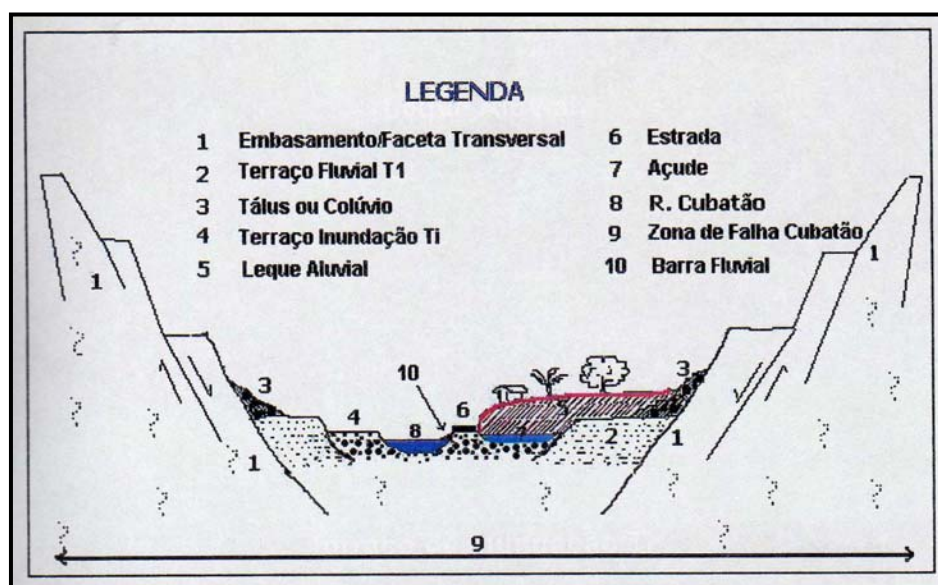
#### Complexo Embu

**NPexm** **NPeog** **Unidade de xistos, localmente migmatíticos (NPexm):** muscovita-biotita-quartzo xisto com cianita, estauroлита, granada, sillimanita e quartzo xisto com muscovita, biotita, granada e plagioclásio alternados ritmicamente, intercalações de rocha calcissilicática, anfibólito e metaultramáfica 811 Ma U-Pb SHRIMP<sup>(11)</sup> 797 Ma (U-Th)-Pb<sup>(54)</sup>.

**Unidade ortognaíssica (NPeog):** biotita gnaíse homogêneo, granodiorítico a tonalítico

Figura – 2.2: Geologia da Baixada Santista - escala 1:750.000, (modificado de Perrota et.al., 2005).

Em Cubatão estão presentes cinco tipos de depósitos quaternários: terraço fluvial, leque aluvial, coluvião, talus e barra fluvial. A Figura 2.3 a seguir apresenta o esboço representativo das formas de relevo e as distribuições geográficas e estratigráficas dos depósitos quaternários em Cubatão.



**Figura 2.3** - Esboço representativo das formas de relevo e as distribuições geográficas e estratigráficas dos depósitos quaternários (Ribeiro, 2003).

## 2.3 Hidrogeologia

### Aqüífero Litorâneo

Segundo Takahashi (2005), o Aqüífero Litorâneo distribui-se irregularmente ao longo da costa, segmentado pelas rochas do embasamento Pré-cambriano, desde a região de Cananéia, ao sul, até a região de Caraguatatuba e Ubatuba, ao norte. É constituído por depósitos sedimentares da Planície Litorânea, a qual chega a 70 km de largura, nas grandes planícies do vale do rio Ribeira de Iguape, reduzindo-se a partir de Itanhaém, Santos e Bertioga, em direção ao norte, onde pequenos bolsões isolados, de 300 m de extensão são mais característicos.

As espessuras dos pacotes variam desde poucos metros até mais de 167 m, sem atingir o embasamento Pré-cambriano, como em Ilha Comprida (DAEE, 1979 a apud Takahashi, 2005).

O Aqüífero Litorâneo é de porosidade granular, livre, de extensão limitada e transmissividade média a elevada. As camadas de areia, entre as camadas argilosas e

siltosas, formam aquíferos lenticulares, e cada subdivisão da Planície Litorânea tem regimes hidrológicos independentes. A influência oceânica é marcada pela presença de canais de maré e braços de mar que causam intrusão de águas salobras ou da própria cunha salina nos aquíferos (DAEE, 1979 apud Takahashi, 2005).

A Serra do Mar e os Morros Isolados subjacentes podem ser considerados como área de recarga dos aquíferos, e a faixa litorânea que margeia o Oceano Atlântico corresponde à sua área de descarga. A intervenção entre as águas dos aquíferos e o oceano se dá através de processos de natureza advectiva e efusiva, gerando a chamada cunha salina na zona de mistura entre as águas salinas e as não salinas.

De acordo com Consultoria Paulista (2004) as bacias dos rios Cubatão, Mogi, Quilombo, Jurubatuba e Piaçaguera, que fluem para o estuário santista, abrigam o aquífero superior - do tipo livre e de meio poroso - no pacote de sedimentos flúvio-lagunares e fluviais constituído por areias, siltes e argilas, dispostos em camadas intercaladas. Estas águas, juntamente com as do aquífero profundo que flui pelas cabeceiras, escoam, permanentemente, em direção ao oceano.

As investigações realizadas na área confirmaram a existência de duas unidades hidrogeológicas representadas por um aquífero superior e outro inferior, identificáveis nas sondagens por eletroresistividade.

No canal, o aquífero superior abrange os sedimentos arenosos finos de mangue, e argilas marinhas da planície flúvio-lagunar, e é caracterizado por águas de elevada condutividade elétrica, por conter sais dissolvidos e ser de natureza salobra. A unidade inferior corresponde à camada flúvio-lagunar e flúvio-marinha constituída por areias finas, e a camada de pedregulhos dos sedimentos fluviais presentes na base do pacote sedimentar. Esta unidade possui baixa condutividade elétrica (alta resistividade), indicando a presença de água doce.

#### **a) Aquífero Superior**

É um aquífero livre, de meio poroso, que ocupa o pacote sedimentar composto por uma camada superficial de areia fina, pouco argilosa, de sedimentos de mangue, sobre sedimentos flúvio-lagunares representados por argilas com eventuais intercalações arenosas, e sedimentos marinhos.

Através das sondagens executadas, observou-se que a superfície livre deste aquífero se apresenta sub-aflorante e o mesmo desenvolve até cerca de 25 a 30 m de profundidade, quando se inicia o aquífero inferior.



Apresenta baixa capacidade de exploração, evidenciada por baixos valores de vazão, de condutividade hidráulica e de transmissividade, característico de materiais argilosos. Com uma porosidade efetiva média estimada de 20%, obtida experimentalmente para sedimentos siltico-argilosos (Fetter, 2001),

A recarga deste aquífero se dá de forma principalmente difusa, pela infiltração das águas salinas durante a fase de maré cheia, o que imprime, às suas águas, elevados teores de cloretos. A direção de fluxo acompanha a topografia local.

A ocorrência de áreas mais elevadas na planície de maré, e de sedimentos flúvio-lagunares a montante, pode determinar, ainda, um regime de fluxo mais profundo, alimentado pelas infiltrações decorrentes das precipitações pluviométricas, livre da influência das marés. Este fluxo apresentaria um componente vertical e ascendente nas zonas de descarga e estaria instalado nas camadas mais profundas do aquífero superior, possuindo caráter mais regional.

#### **b) Aquífero Inferior**

De acordo com a Consultoria Paulista (2004), as sondagens à percussão executadas na área indicaram a existência de uma camada de material granular na base do pacote sedimentar, representada por areias e cascalhos de origem flúvio-lagunar, flúvio-marinha e fluvial, com espessuras que podem atingir mais de 10 m. Sondagens geofísicas e outras sondagens mecânicas realizadas na região também indicaram a ocorrência dessa camada e atestaram sua baixa condutividade elétrica e presença de artesianismo, o que caracteriza como um aquífero

Trata-se de um aquífero confinado, instalado a partir de 25 a 30 m de profundidade - até o limite do embasamento cristalino. Suas águas se inserem no contexto de fluxo subterrâneo da Baixada Santista, cuja zona de recarga é a Serra do Mar e a descarga se dá na área costeira.

O fluxo das águas é regional e ascendente, determinado pela recarga proveniente da Serra do Mar, Serra do Quilombo, Serra do Mourão e Morros Isolados, com altas cargas hidráulicas. Por essa razão, são reduzidas as possibilidades de contaminação dessas águas.

As características de elevada condutividade hidráulica determinada pela natureza granular dos materiais, as boas condições de recarga e a alta transmissividade esperada emprestam, a este aquífero, possibilidades de exploração.

## 2.4 Geomorfologia

A área de estudo está inserida nas Unidades Morfoestruturais Bacias Cenozóicas, Subunidade Morfoestrutural Planície Litorânea Santista (Ross & Moroz, 1997).

Na morfoescultura da Planície Litorânea (ou Costeira) o principal fator associado à sedimentação refere-se às variações glácio-eustáticas quaternárias. Os depósitos são representados pela Formação Cananéia (Pleistoceno) e cordões litorâneos mais jovens. Antigem maior expressão em áreas no litoral sul do Estado, limitando-se às planícies relativamente embutidas, como por exemplo, a de Caraguatatuba no litoral norte (Lima *et al.* apud Ross & Moroz, 1997).

Segundo Ross & Moroz (1997), no litoral de São Paulo, a Planície Costeira tende a caracterizar-se por pequenas planícies flúvio-marinhas posicionadas em fundos de baías e enseadas, face ao contato dos terrenos cristalinos do Planalto Atlântico com as águas oceânicas. As inúmeras planícies costeiras, encravadas entre o oceano e a escarpa da Serra do Mar, apresentam-se com maiores extensões no litoral central e sul do Estado de São Paulo na região da Baixada Santista e Cananéia-Iguape. A Planície Costeira caracteriza-se por ambiente extremamente frágil e ao mesmo tempo muito rico em biodiversidade, destacando-se a rica ictio-fauna e avifauna. São ambientes de interação oceano, lagunas, continente de grande importância como áreas de preservação por caracterizarem-se por áreas de reprodução marinha e suporte de sobrevivência e reprodução para grande número de espécies de animais. As Planícies Costeiras, por terem sido geradas mais recentemente, os sedimentos arenosos e argilosos que as constituem, são totalmente inconsolidados. Desenvolvem-se nessas áreas solos do tipo Podzol Hidromórfico, Glei Húmico, Lateritas Hidromórficas e solos orgânicos.

As Planícies Litorâneas apresentam altimetrias entre 0 e 20 metros e declividades inferiores a 2 %. São formadas por sedimentos inconsolidados e sedimentos fluviais arenosos - argilosos também inconsolidados, além de cascalhos. Os solos são do tipo Podzol Hidromórfico e Hidromórficos. São áreas que apresentam baixa densidade de drenagem, com padrão meandrante e anastomosado. A complexidade genética bem como as diferentes fisionomias são características marcantes nas Planícies Litorâneas. Têm-se planícies e terraços de gênese marinha gerados por variações nos níveis do mar, planícies fluviais constituídas pelos depósitos dos rios que chegam ao oceano e as planícies intertidais (mangues) relacionada com as oscilações dos níveis de maré. Possuem potencial de fragilidade muito alto por serem áreas sujeitas às inundações periódicas, com lençol freático

pouco profundo e sedimentos inconsolidados sujeitos às acomodações constantes (Ross & Moroz, *op. cit.*).

No substrato aluvial predominam materiais finos (silte, argila e matéria orgânica). Estão sempre associados aos ambientes onde prevalecem extensas áreas de terrenos baixos e planos originados por depósitos marinhos, retrabalhados por processos fluviais, onde ocorre aporte de sedimentos finos continentais, que nas áreas de contato com as águas salinas procedentes da maré alta, provocam floculação de argilas e conseqüentemente a deposição. Este processo de depósitos de “lamas argilosas” é acrescido pelos materiais orgânicos provenientes das quedas das folhas das espécies de mangue, constituindo-se assim em material argilo-orgânico lodoso e, portanto totalmente inconsistente. Deste modo, as Planícies de Mangue ocorrem sempre associadas a foz dos rios que alcançam o oceano através de zonas costeiras baixas e planas, em áreas de clima tropical (Ross & Moroz, *op. cit.*).

## **2.5 Hidrografia**

De acordo com Torres et al. (2002), os rios que banham Cubatão são curtos e torrenciais, devido à proximidade da Serra do Mar. Como quase não há declividade na planície sedimentar que separa a Serra do Mar do litoral, o processo de aluvionamento é muito grande. Como conseqüência, temos a formação de meandros (parte sinuosa do rio) que resultam do duplo trabalho de erosão e acumulação das águas fluviais e de mangues. É difícil distinguir meandros de braços de rios ou de canais marítimos, que se formam dentro dos lagos.

Podem ser definidos dois tipos de rios: em primeiro lugar, os que têm em comum o fato de suas nascentes serem na Serra do Mar e de possuírem vales que são sulcos importantes a separarem esporões. São rios que nascem torrenciais e se tornam, vencida a escarpa, rios de planície, responsáveis pela grande sedimentação fluvial que dificulta o escoamento das águas, dando então a formação de meandros, furados e dos manguezais. Exemplos desse tipo são os rios Cubatão e Mogi.

O segundo tipo compreende os rios de pequeno curso, praticamente de planície. Exemplos: rios Casqueiro, Cascalho, Mourão, Onça e outros. Esses rios percorrem trechos montanhosos, recebendo chuvas violentas, e, duas vezes por dia (em decorrência da maré), suas partes mais baixas entram em contato direto com a água salobra.

A Bacia do Cubatão tem uma área aproximada de 177 km<sup>2</sup>. Os rios do extremo Leste são Mogi, Perdido e Piaçagüera, e em seu conjunto abrangem uma área de bacia da ordem de 52 km<sup>2</sup>. Os rios são de caráter torrencial, apresentando enchentes de curta duração e pico acentuado.

Destacam-se os seguintes rios: Rio Cubatão, o mais importante da região, cuja bacia situa-se entre a Grande São Paulo e a Baixada Santista, na vertente atlântica da Serra do Mar. Circunda o estuário de Santos e deságua na mesma cidade através de vários canais de tipo déltico dentro do mangue. O Rio Cubatão passa a banhar o município após receber, à margem esquerda, o Rio Pilões e a vazante da foz do Rio Passareuva pertencente ao Município de Cubatão. São afluentes da margem esquerda o Rio das Pedras e o Perequê; todos os afluentes da margem esquerda descem a Serra do Mar. O Rio Capivari é considerado o principal afluente da margem direita.

Rio Mogi nasce a nordeste de Cubatão, sendo chamado também de Ururai, e se prolonga quase até a parte central do município. Tem como afluente da margem direita o Córrego da Terceira Máquina. Corre na direção Sudoeste, no vale formado de um lado pelas serras do Meio e Mogi de um lado e do outro pela Serra do Morrão. As águas dos rios Cubatão e Mogi, ao atingirem a baixada do litoral, se misturam formando o mangue e correm para os largos São Vicente, Pompeba e Caneu.

## **2.6 Vegetação**

A área melhor preservada da Mata Atlântica ocorre na região sudeste do Brasil, em especial nos estados de São Paulo e Paraná, graças ao relevo declivoso das escarpas da Serra do Mar, que dificulta em muito as ações de agricultura. Em São Paulo, há apenas menos de 7% da cobertura original, sendo que 3% encontram-se protegidos por lei em Unidades de Conservação, como o Parque Estadual da Serra do Mar, que engloba os núcleos: de *Cubatão*, *Picinguaba*, *Caraguatatuba* e *Cunha* (SMA, 1998).

Particularmente para o Estado de São Paulo, a Mata Atlântica (floresta pluvial tropical atlântica) esta representada por três diferentes formações (Joly *at al.*, 1991): a floresta da planície costeira, as florestas de encostas e as florestas de altitude. Próximo a área de estudo ocorre a floresta pluvial tropical de encosta. Toda ela está inserida no Parque Estadual da Será do Mar, no Núcleo Cubatão. A situação ecológica em que se encontra a Mata Atlântica por toda a área do núcleo é grave, principalmente

nas regiões dos vales dos rios Cubatão e Mogi. A partir de 1954 a intervenção antrópica tornou-se mais atuante com a instalação de refinarias de petróleo, pólo petroquímico, fábricas de fertilizantes, etc., gerando intensa poluição ambiental (ar, solo e águas).

Conforme Ab'Saber (1987) a perda da cobertura florestal natural da encosta da Serra do Mar acelerou e deu maiores dimensões ao problemas ecológicos da região, em especial aos catastróficos deslizamentos ocorridos em várias ocasiões.

Segundo Torres *et al.* (2002), no Município de Cubatão podem ser encontrados três tipos de vegetação: dos brejos de água doce, do mangue e das escarpas da serra e morros.

## **2.7 Clima**

O clima na região é altamente influenciado pelo relevo, o que favorece a existência de micro-climas naturais em uma área relativamente pequena. Os ventos predominantes são de SW durante o dia, com forte interferência da brisa marítima, e de NE durante a noite, associado aos ventos frios da drenagem da Serra do Mar. Nos meses de setembro a dezembro há forte influência dos fluxos de W-SW (Nilmer, 1989).

Em virtude de sua localização, o fluxo de vento e conseqüentemente as condições de dispersão dos poluentes dentro da área de Cubatão são fortemente influenciadas pela topografia local, sob todas as condições meteorológicas. Isso é particularmente importante sob o domínio de anticiclones com céu claro, quando os deslocamentos atmosféricos na área são quase dominados pelos fenômenos meso e micro-meteorológicos. Fortes ventos de drenagem vindos do Vale do Mogi e dos declives voltados para nordeste do fundo do Vale do Quilombo fundem-se para levar as emissões industriais na direção da Vila Parisi. Observações realizadas ao amanhecer, no fundo do Vale do Mogi, mostram que a massa de ar estável, com a maior parte das emissões das indústrias de fertilizantes, desloca-se da base da montanha até a área urbana de Cubatão (CETESB, 2004).

Sua localização praticamente nas encostas da Serra do Mar, e a direção dos ventos predominantemente do mar para o continente, fazem com que a serra funcione como uma barreira, dificultando a dispersão dos poluentes e elevando sua concentração na região (Leitão Filho, 1993).

Em conseqüência da influência de massas de ar marítimas e equatoriais, da brisa marítima e do efeito da retenção orográfica, a média anual de umidade relativa

do ar fica entre 70 e 90%. De acordo com o SIGRH (2009), que utilizou os dados de pluviometria da estação meteorológica E3-038, Posto Piaçaguera, Bacia Moji (coordenadas: latitude 23°52' e longitude 46°23'), o valor médio da precipitação no período de 1972 a 1996 foi de 2380 mm/ano.

Estudos revelam que no inverno as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão e diluição dos poluentes na atmosfera. Assim, deve-se objetivar a máxima redução da emissão de poluentes nesta época do ano. A grande variação da pluviosidade na região é controlada pelas circulações de vento mar-terra e montanha-vale, havendo uma grande influência da convergência da brisa marítima na variação diurna de precipitação sobre Cubatão (CETESB, 2004).

## **2.8 Aspectos Sócio-Econômicos**

Segundo Gutberlet (1996), existiram três grandes períodos de desenvolvimento em Cubatão. A primeira fase, a colonial, foi caracterizada pelo comércio e transporte de produtos estrangeiros e agrícolas entre o porto e o planalto; na segunda fase, de industrialização inicial, foram implantadas as primeiras indústrias da região; a terceira fase coincide com a posse do presidente Getúlio Vargas, a partir de 1930, onde foram intensificadas as atividades industriais com o estabelecimento de novas indústrias na região.

O crescimento populacional no Município tem sido contínuo, estimulado inclusive, pelo afluxo de imigrantes que chegam em busca de trabalho nas empresas locais. Atualmente a população de Cubatão é de 120.271 habitantes (IBGE, 2007).

A crescente industrialização e o incremento populacional deram início à urbanização, do ponto de vista da provisão de infra-estrutura urbana, Cubatão é considerada uma cidade desestruturada e caótica devido a falta de planejamento da ocupação do solo principalmente nos bairros periféricos. A restrição pelas extensas áreas de manguezal e da escarpa da Serra do Mar assim como a concorrência com expansão do uso industrial do solo restringiram o assentamento de imigrantes desprovidos de recursos financeiros a poucos terrenos de fácil acesso, na periferia da cidade. À margem dos aterros, de ferrovias e estradas surgiram novos núcleos habitacionais com densidade habitacional extremamente elevada e que não dispõem de infra-estrutura básica suficiente.

A cidade de Cubatão caracteriza-se por um núcleo habitacional principalmente de pessoas carentes, onde os bairros não dispõem de infra-estrutura básica suficiente, mostrando as conseqüências de uma produção industrial inadequada à vida humana (Nascimento, 2007).

### 3 Fundamentos teóricos

#### 3.1 Transporte de contaminantes em subsuperfície

A zona não saturada desempenha papel fundamental na ação contra os contaminantes que atingem as águas subterrâneas. Isto se deve principalmente ao seu ambiente mais propício à atenuação ou eliminação de contaminantes através de atividades biológicas, processos de filtração e de adsorção. Na maioria das vezes, o grau de atenuação do contaminante depende do tempo de trânsito ou residência na zona não saturada. Devido à lentidão do fluxo d'água, o transporte de contaminantes nesta zona pode demorar muitos anos antes que sejam detectados os efeitos de um contaminante persistente.

A água move-se de pontos de maior energia para os de menor energia potencial. O fluxo de água subterrânea na zona não saturada é predominantemente vertical. A condutividade hidráulica vertical das águas subterrâneas na zona não saturada é uma função do tamanho, tortuosidade e continuidade dos poros e fissuras (Lewis *et al.*, 1988).

O acesso de contaminantes às águas subterrâneas depende do resultado de ações naturais de defesa que se processam no meio poroso não saturado, em especial na zona biologicamente ativa do solo. O transporte de massa refere-se ao transporte de um soluto, isto é, da massa de uma substância que se move com a água nos interstícios do meio poroso (Feitosa & Filho, 2000).

Segundo Suthersan (1996), dois elementos básicos que afetam o transporte e o destino dos contaminantes em subsuperfície são as propriedades dos materiais ou ambiente em subsuperfície e as propriedades físico-químicas e biológicas dos contaminantes. As substâncias químicas não reativas (conservativas) se moverão através da subsuperfície juntamente com a água subterrânea (processos hidrodinâmicos) e não serão afetadas por processos abióticos e bióticos, que talvez possam ser ativos em subsuperfície. Contrariamente, os contaminantes que tem potencial de serem reativos (não conservativo) podem não ser afetados durante o transporte em água subterrânea se o ambiente em subsuperfície não contribui nas reações que afetam o contaminante (ex. um contaminante que é susceptível a degradação aeróbica, porém está em um meio de subsuperfície anaeróbico). Assim,

para que ocorram as interações entre o ambiente em subsuperfície e o contaminante, é necessário que ambos, sejam contribuintes para estas interações.

As categorias gerais dos processos que afetam o comportamento da subsuperfície e a separação dos contaminantes são os seguintes:

- a) Processos hidrodinâmicos: envolvem a advecção e dispersão;
- b) Processos abióticos: processos de sorção (adsorção, trocas iônicas, quimisorção e absorção), hidrólises, (reações de oxidação e redução), precipitação e solubilização; e
- c) Processos bióticos (biodegradação): podem ocorrer em ambientes aeróbios e anaeróbios. Estão intimamente relacionados com os mecanismos de oxirredução, atuando na transformação de substâncias orgânicas e inorgânicas.

### **3.1.1 Processos Hidrodinâmicos**

O transporte de contaminantes dissolvidos em meio poroso saturado é controlado por diversos mecanismos: advecção, dispersão mecânica (ou dispersão cinemática), e difusão molecular. O efeito combinado da dispersão mecânica e difusão molecular é conhecido como dispersão hidrodinâmica (Suthersan, 1996).

#### **Advecção**

Segundo Fetter (1999), sólidos dissolvidos são transportados juntamente com o fluxo da água subterrânea. Esse processo é chamado de transporte advectivo, ou convecção.

Advecção é o movimento conjunto do soluto a uma velocidade igual a velocidade média do fluxo no sistema aquífero. A convecção pode ser causada por diferenças na densidade da água (convecção natural), movimento regional da água (advecção), e convecção forçada por bombeamento. Os termos “advecção” e “convecção” são algumas vezes usados indistintamente; contudo, existem diferenças entre ambos (Suthersan, 1996).

Para Shackelford (1993), advecção é o processo no qual os contaminantes são transportados com o escoamento do fluido ou solvente (tipicamente a água), em resposta ao gradiente na carga hidráulica total. Por este mecanismo os solutos são transportados numa razão média igual à velocidade de infiltração do fluido.



## **Dispersão Hidrodinâmica**

Segundo Freeze & Cherry (1979), a dispersão hidrodinâmica é o fenômeno pelo qual ocorre o espalhamento tridimensional do contaminante, causando diluição pelo caminho do escoamento. Os mecanismos principais deste espalhamento são a **dispersão mecânica** e a **difusão molecular** efetiva, portanto o coeficiente hidrodinâmico ( $D_h$ ) considera estes dois fatores:

$$D_h = D_M + D_{if}. \quad (3.1)$$

onde:

$D_h$  = dispersão hidrodinâmica,

$D_M$  = dispersão mecânica e

$D_{if}$  = difusão molecular efetiva

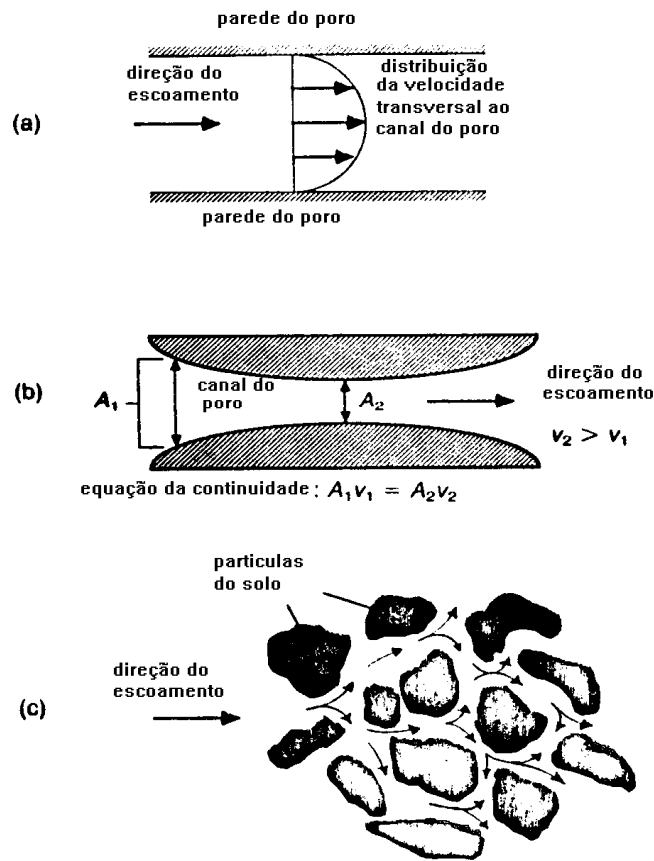
## **Dispersão Mecânica**

Segundo Domenico & Schwartz (1990) a dispersão mecânica é a mistura de solutos motivada pela variação local da velocidade no meio, este mecanismo é puramente hidráulico. A principal causa da variabilidade na direção e taxa de transporte é a não idealidade da geometria do meio.

A dispersão mecânica, de acordo com Shackelford (1993) é causada pelo movimento do fluido no meio poroso, que diminui as concentrações do soluto, sendo resultado do escoamento diferencial de fluido pelo espaço do meio poroso que não tem o mesmo tamanho e formato na natureza.

Em nível microscópico, estas variações são relatadas de três diferentes formas como mostra a Figura 3.1: (a) a velocidade de escoamento através de qualquer canal poroso dentro do material será maior no centro do canal do que perto das paredes; (b) a equação da continuidade prediz que a velocidade de escoamento através de um poro de abertura pequena será maior do que num poro com abertura grande; (c) mostra que as variações na velocidade serão resultado da natureza da tortuosidade do caminho do escoamento no material poroso.

*Processos de Transporte*



**Figura 3.1** - Dispersão microscópica no solo: (a) efeito da distribuição da velocidade através de um único poro; (b) efeito da variação no tamanho dos poros; e (c) efeito da tortuosidade no escoamento do fluxo. Fonte: Freeze & Cherry (1979).

Numa escala regional, a dispersão mecânica é causada por diferentes velocidades de escoamento, em função das heterogeneidades presentes no meio.

### Difusão Molecular Efetiva

A difusão em soluções é o processo pelo qual constituintes iônicos ou moleculares se movem na direção dos seus gradientes de concentração. Ela ocorre em um sistema binário (constituído de um soluto e um solvente) a nível microscópico e é também chamada de difusão molecular. A difusão de uma substância pode ocorrer na ausência de qualquer movimento hidráulico e só deixa de existir quando se anulam seus gradientes de concentração (Feitosa & Filho, 2000).

### **3.1.2 Processos Abióticos**

Para Suthersan (1996), as propriedades dos contaminantes e as condições em subsuperfície que resultam em processos interativos, freqüentemente causam uma proporção do transporte do contaminante diferente da proporção do fluxo da água subterrânea. Os processos abióticos afetam o transporte do contaminante provocando interações entre o contaminante e o material estacionário da subsuperfície (ex., sorção) ou trocando a forma do contaminante (ex., hidrólises e reações redox), o qual pode posteriormente interagir com o material de subsuperfície.

#### **Processos de sorção**

De acordo com Feitosa & Filho (2000) e Fetter (1999), os processos de sorção incluem adsorção, trocas iônicas, quimisorção e absorção.

Adsorção é o processo pelo qual uma substância sólida atrai à sua superfície partículas de uma substância dissolvida (soluto).

As trocas iônicas são divididas em catiônicas e aniônicas. O processo pelo qual cátions são atraídos para a região próxima à superfície de minerais de argila carregados negativamente, e aí permanecem retidos por forças eletrostáticas, é chamado troca catiônica. A troca aniônica ocorre em locais positivamente carregados em óxidos de ferro e alumínio nas arestas de minerais de argila.

Segundo Deutsch (1997), existem na superfície dos argilominerais sítios de adsorção livres que podem se ligar às partículas neutras que ao se aproximarem de sítios livres de adsorção sofrem polarização e ligam-se as partículas coloidais por forças de van der Waals e por pontes de hidrogênio. Desta forma, os solos possuem capacidade de adsorver cátions e mantêm um equilíbrio dinâmico de permuta desses cátions com outros presentes na solução do solo, tal propriedade é denominada Capacidade de Troca Catiônica (CTC).

A quimisorção ocorre quando o soluto é incorporado à superfície de um sedimento, de um solo ou de uma rocha por uma reação química.

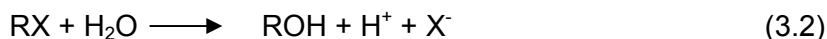
A absorção ocorre quando as partículas do aquífero são porosas, de modo que o soluto pode se difundir dentro da partícula e sofrer sorção nas suas superfícies interiores.

Para Testa (1994) a sorção refere-se ao processo pelo qual espécies químicas deixam a solução e são absorvidas pela superfície do sólido, resultando num incremento na concentração do contaminante no solo. Custódio & Carrera (1992)

definem o processo de adsorção, como um processo no qual as partículas do soluto tendem a ficar aderida à superfície das partículas (minerais), devido a forças eletrostáticas ou ligações químicas muito fracas. Este termo é utilizado devido às dificuldades para distinguir entre os mecanismos de adsorção (física e química) e precipitação.

### **Hidrólises**

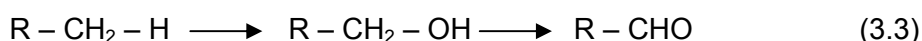
Em termos gerais, a hidrólise é definida como uma transformação química na qual uma molécula orgânica, RX, reage com água, resultando na formação de uma nova ligação covalente com OH e clivagem da ligação covalente com X (o grupo de partida) da molécula original. A seguinte reação livre é o deslocamento de X para OH<sup>-</sup> (Mabey & Mill, 1978):



A hidrólise pode ocorrer quando a biodegradação não pode, e pode resultar subprodutos suscetíveis a biodegradação. Deste modo, a hidrólise pode ser um processo importante afetando o destino e o transporte de vários contaminantes. A hidrólise pode ser mediada biologicamente ou pode ocorrer independente do biosistema.

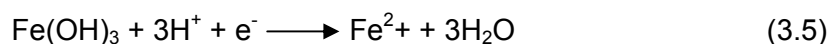
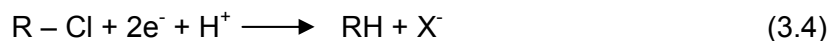
### **Reações de oxidação e redução**

De acordo com Suthersan (1996), a oxidação é definida como uma perda de elétrons. Os agentes que se oxidam ganham elétrons e são por definição eletrófilos (simpatiza por elétrons). A oxidação pode estar associada ou com a introdução de oxigênio nas moléculas ou com a conversão de moléculas a um estado de oxidação elevado. Por exemplo:



Nesta equação o primeiro passo na seqüência é a incorporação do oxigênio por “um doador de oxigênio atômico”, ao passo que a segunda é formalmente uma desidrogenação, ou oxidação do átomo carbono para um estado de oxidação formal alto.

Redução é definida como um ganho de elétrons. Ocorre quando há uma transferência de elétrons de um elétron doador “ou redutor” para um elétron receptor “ou oxidante”. Exemplos de reação de redução são:



Deve ser notado que em qualquer reação de transferências de elétrons uma dos reagentes é oxidado, enquanto que o outro é reduzido. Desse modo é lógico que se chame essa reação de redox. Desde que, o interesse é contaminação do meio ambiente, fala-se de uma reação de oxidação se o contaminante é oxidado, e de uma reação de redução se o contaminante é reduzido.

Ambientes reduzidos abundam na natureza (águas e solos em subsuperfície, sedimentos aquáticos, áreas alagadiças, etc.). Tipicamente a subsuperfície é um sistema fechado ou parcialmente fechado (ex., limitando o reabastecimento de oxigênio).

A capacidade para ocorrer uma reação de oxidação-redução (redox) no meio ambiente natural é uma função do potencial redox. Justamente como a concentração (atividade) de prótons livres (íons de hidrogênio,  $H^+$ ) pode ser utilizada para acessar o estado ácido-base no ambiente de subsuperfície, a atividade do elétron livre pode ser utilizada para acessar o potencial da oxidação-redução (redox).

Valores elevados de  $Eh$  indicam valores baixos da atividade de elétrons. Valores baixos de atividade de elétron indica a existência de ambiente pobre em elétrons (oxidado). Valores pequenos de  $Eh$  indicam alta atividade de elétron, logo correspondem a um ambiente rico em elétrons (reduzido).

### **Precipitação e solubilização**

Os componentes inorgânicos podem ocorrer em muitas formas (espécies) dependendo das condições do meio ambiente (ex., pH,  $Eh$  e a presença de outros componentes orgânicos e inorgânicos). Assim como as condições do meio ambiente mudam, a especiação dos componentes também pode mudar.

Quando existe a transferência de soluto da fase aquosa para a superfície da fase sólida, resultando em uma nova substância, com uma nova fase sólida cristalina.

O processo de precipitação ocorre em duas fases, de nucleação e de crescimento da partícula, e pode se formar na superfície das partículas ou nos poros inter-partículas.

Condições ambientais em subsuperfície tais como pH, potencial redox, e temperatura influenciaram na solubilização/precipitação de compostos inorgânicos. Desgaste das rochas por agentes atmosféricos, que é uma solubilização parcial de certos elementos entre os minerais, é um exemplo de solubilização ocorrendo no ambiente de subsuperfície (Suthersan, 1996).

### **3.1.3 Processos Bióticos**

Outro conjunto de transformações que removem compostos orgânicos do meio ambiente é o grupo de reações intermediadas por microorganismos. Deve ser notado que compostos inorgânicos tais como a dissolução de metais pesados pode ser imobilizada no ambiente de subsuperfície por reações induzidas microbiologicamente.

De acordo com Mabey & Mill (1978) transformações bioquímicas de compostos orgânicos são especialmente importantes, devido a que muitas reações discutidas anteriormente, embora termodinamicamente possíveis, ocorrem extremamente lento devido a limitações cinéticas. Os microorganismos permitem que tais reações ocorram através de duas importantes modalidades. A primeira modalidade compreende o uso de proteínas especiais, chamadas enzimas, que servem como catalisadores. As enzimas podem reduzir a energia de ativação das reações, por esse motivo conseguem acelerar a transformação em várias ordens de magnitude. Segundo os microorganismos podem gastar energia para converter reagentes oxidantes em espécies mais reativas. Por exemplo, oxigênio molecular é convertido para uma espécie mais reativa por meio de agentes bioquímicos antes de ser usados para oxidar algum composto.

Reações metabólicas microbiais podem ser genericamente classificadas como modos aeróbicos, anaeróbicos e anóxicos. Se a biodegradação resulta na formação de espécies inorgânicas (ex.,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais minerais), é referida como mineralização. A mineralização completa tipicamente envolve a oxidação usando o oxigênio, porém também pode ocorrer sob condições anaeróbicas e anóxicas.

Os microorganismos no ambiente em subsuperfície, especialmente em água subterrânea, são mais favoráveis de estar fixado a grãos de matriz do solo que estar se movendo com a água. Parece ser vantajoso para os micróbios, no ambiente de subsuperfície, permanecer em um só lugar colhendo substrato (contaminantes) e nutrientes que são transportados principalmente por advecção, antes de mover-se com a água e depender somente da dispersão (Mabey & Mill, 1978). Se o

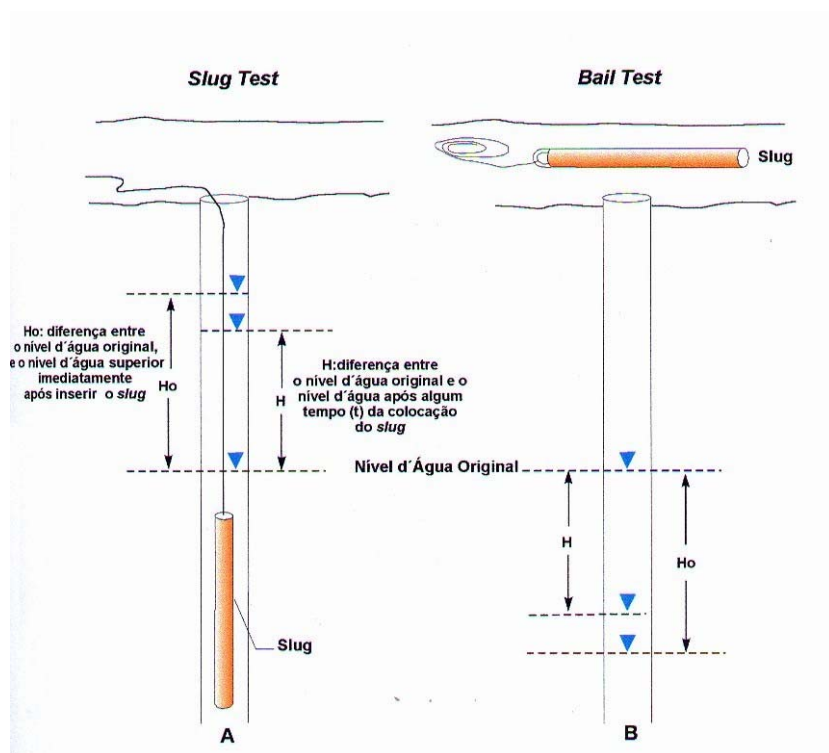
metabolismo dos compostos resulta na formação de muita energia e/ou materiais para construir células, então a população microbiana aumentará. À medida que aumentam as populações de microorganismos fixados, os organismos começam acumular-se um em cima do outro, construindo gradualmente uma camada de micróbios com ajuda do material fixado (polissacarídeos). Isto é referido como o biofilme e pode ser muito eficiente para degradar contaminantes por difusão dentro do biofilme.

### **3.2 Determinação da condutividade hidráulica *in situ***

O coeficiente de proporcionalidade  $K$  que aparece na lei de Darcy é chamado de condutividade hidráulica e leva em conta as características do meio, incluindo porosidade, tamanho e distribuição das partículas, forma das partículas, arranjo das partículas, bem como as características do fluido que está escoando (viscosidade e massa específica). Em um meio isotrópico a condutividade hidráulica pode ser definida como a velocidade aparente por gradiente hidráulico unitário. Refere-se à facilidade da formação aquífera de exercer a função de um condutor hidráulico. A condutividade hidráulica depende das características do meio poroso e das propriedades do fluido, e pode ser expressa em m/s ou cm/s (Feitosa & Filho, 2000).

O  $K$  pode ser determinado através de fórmulas, métodos de laboratório ou ensaios de campo, esse parâmetro é de fundamental relevância para a confecção de modelos numéricos de fluxo e de transporte, bem como para elaboração do modelo de avaliação de risco a saúde humana.

Segundo Hvorslev (1951 *apud* Oliveira 1992) o “*slug test*” é um ensaio para a determinação da condutividade hidráulica *in situ*, a partir da mudança instantânea do nível d'água provocada pela rápida introdução (“*slug test*”) ou retirada de um objeto (“*bail test*”), por exemplo, um cilindro metálico dentro de um poço ou piezômetro (Figura 3.2). É uma técnica bastante utilizada para medições *in situ* da condutividade hidráulica que fornece bons resultados deste parâmetro quando comparados com outras técnicas.



**Figura. 3.2** – Teste de condutividade hidráulica in situ Slug e Bail Test (Oliva, 2001).

Entre os métodos utilizados para determinar a condutividade hidráulica ( $K$ ) de um aquífero, o método *slug test* é o mais simples e economicamente viável de ser aplicado, pelo qual se obtém resultados confiáveis. O valor de  $K$  é utilizado para determinar a velocidade da água subterrânea que permitem a montagem de modelo hidrogeológico. Variações do valor da condutividade hidráulica podem determinar ramificações importantes do fluxo de água subterrânea e do transporte de contaminantes no aquífero.

De acordo com Zemansky & McElwee (2005) a condutividade hidráulica pode ser estimada de 03 maneiras: (1) em menor escala, são utilizadas análises granulométricas e testes em amostras de aquífero efetuados em laboratório (teste de permeabilidade); (2) em escala intermediária são utilizados o *slug test* e testes com medidores de fluxo; (3) em larga escala, são utilizados os testes de bombeamento. As duas últimas maneiras são consideradas as mais válidas porque são efetuadas *in situ*. Por definição os testes de bombeamento correspondem as propriedades gerais do aquífero relativas a uma grande escala. Desse modo, os testes da escala intermediária proporcionam a melhor execução *in situ* para delinear variações espaciais da condutividade hidráulica em um aquífero.

Segundo Fetter (2001) quando o nível da água em um poço de pequeno diâmetro é perturbado, podem ocorrer várias formas de resposta. O nível de água pode



recuperar-se até atingir seu nível estático inicial de uma maneira simples aproximadamente exponencial. Esse tipo de resposta se denomina *Overdamped* (sobre-amortecido). Outra forma de resposta é que o nível da água oscile ao redor de seu nível estático, diminuindo a amplitude da oscilação com o tempo, até chegar a parar. Neste caso esse tipo de resposta se denomina *Underdamped* (sub-amortecido), que ocorre preferencialmente em poços que tem uma coluna muito extensa de água ou que são revestidos em um aquífero altamente transmissível.

Os métodos de *slug test* são agrupados nessas duas modalidades de resposta, de modo que, para escolher o método apropriado de análise, a forma de resposta do nível de água do poço deve ser previamente considerada. Boa parte dos poços de monitoramento onde são efetuados os *slug tests* obedece ao tipo de resposta *Overdamped* (sobre-amortecido) e para os testes realizados em aquíferos livres os métodos mais utilizados para a estimativa da condutividade hidráulica são o Hvorslev e o Bouwer & Rice

As fórmulas normalmente empregadas para a determinação da condutividade hidráulica consideram o meio homogêneo e contínuo, com regime de escoamento laminar, permitindo, portanto, aplicações nos cálculos das permeabilidades de maciços terrosos inconsolidados e de maciços rochosos porosos (Fetter, 2001).

Informações mais detalhadas sobre a técnica do *slug test*, e as fórmulas utilizadas nos métodos para determinação da condutividade hidráulica desenvolvidos por Hvorslev (1951 *apud* Oliveira 1992) e Bouwer & Rice (1976), estão apresentadas em Berrocal (2002).

### **3.2.1 Diretrizes para a realização de *slug test***

Segundo Butler *et al* (1996), baseados em uma ampla pesquisa teórica e experimental uma série de recomendações foram propostas para melhorar a qualidade dos parâmetros obtidos com o método *slug test*. Essas recomendações são as seguintes:

1 – Devem ser efetuados três ou mais *slug test* em um poço para uma melhor obtenção de K. Nos poços que não foram bem desenvolvidos antes de ser efetuado os *slug test*, esses testes podem provocar um desenvolvimento (limpeza do poço) adicional. Isto pode ser verificado pela variação na transmissividade calculada durante os testes repetidos.

2 – Dois ou mais deslocamentos iniciais diferentes devem ser usados durante o teste de um poço. Vários testes com deslocamento inicial ( $H_0$ ) que variem por um fator

mínimo de 2 devem ser empregados; entre tanto o primeiro e último teste deve ter o mesmo valor  $H_0$ , de modo que o efeito dinâmico da película (*skin*) possa ser detectado.

3 – O tarugo (*slug*) deve ser introduzido de uma forma quase-instantânea e uma boa estimativa do deslocamento inicial ( $H_0$ ) deve ser obtida. Esse é um fundamento básico do método *slug test*. Embora isto seja simples de ser obtido em um aquífero de baixa permeabilidade, o mesmo pode ser muito difícil em um sistema que tenha uma resposta muito rápida.

4 – Equipamentos apropriados para a aquisição dos dados devem ser utilizados. Métodos manuais para medir os dados podem ser satisfatórios para um poço com sedimentos de baixa permeabilidade que respondam em períodos de muitos minutos a horas. Para formações mais permeáveis, onde o período total de resposta pode ser menos que 01 minuto, equipamento automático com transdutor de pressão é obrigatório.

5 – Um poço de observação deve ser empregado para uma estimativa do parâmetro de armazenamento. Um poço simples é quase insensível ao valor do parâmetro de armazenamento por vários motivos, entre os quais os poços utilizados para efetuar o *slug test* são mais sensíveis a transmissividade que ao parâmetro de armazenamento. Além disso, qualquer incerteza relacionada com o raio efetivo do filtro (raio do filtro, o raio do pré-filtro e raio da zona desenvolvida) terá um efeito muito maior na estimativa no parâmetro de armazenamento, que no da transmissividade.

6 – Métodos escolhidos para análises dos dados devem ser apropriados para as condições do site. Deve-se ter certeza que o método escolhido é o correto: aquífero confinado ou não confinado, poço totalmente ou parcialmente penetrado e respostas sobre-amortecidas ou sub-amortecidas.

7 – O uso de plotagens manuais, anteriores e posteriores, a análise automática devem ser componentes integrantes da análise final. Apesar dos cuidados mencionados no item anterior, ainda é possível que o método selecionado ou um dos fundamentos que foi adotado para a análise estejam errados. A avaliação final deve ser feita pelo técnico responsável pelo teste.

8 – Parâmetros apropriados de construção do poço devem ser empregados. O comprimento efetivo e o diâmetro do filtro são parâmetros críticos. Se existe pré-filtro no poço o comprimento e diâmetro deste devem ser utilizados se o pré-filtro é mais permeável que a formação. Contudo se o desenvolvimento do poço é mal feito o comprimento do filtro é mais importante que o comprimento do pré-filtro.

### **3.2.2 Efeito do envoltório do poço (efeito *skin*) no *slug test***

Durante a perfuração de um poço são utilizados normalmente uma perfuratriz ou um trado manual. A rotação desses equipamentos pode atingir camadas silto-argilosas

que podem lambuzar as paredes do furo criando uma película chamada envoltório do poço (*borehole skin*) ou somente envoltório (*skin*). Depois da instalação de um poço é necessário executar o procedimento chamado de desenvolvimento do poço. Este procedimento é feito usualmente bombeando água do poço até que saia limpa.

Segundo Yang & Gates (1997) quando o envoltório silto-argiloso tiver uma condutividade hidráulica baixa comparada com o K do aquífero que envolve o poço o *slug test* será controlado pelo efeito positivo do envoltório e nesse caso não representa a condutividade real do aquífero.

Caso o desenvolvimento do poço for muito vigoroso, ele pode remover os materiais finos além das paredes do furo. Isto cria uma zona com condutividade hidráulica que é maior que a da formação. Este efeito é conhecido como envoltório negativo

Se o envoltório positivo não for removido durante o desenvolvimento, o *slug test* resultará em valores de K muito baixo. Se o poço de monitoramento for amostrado regularmente, posterior ao desenvolvimento o envoltório será removido gradualmente e o efeito *skin* será cada vez menor, fazendo com que a resposta do poço seja mais rápida.

### **3.3 Íons metálicos de interesse neste trabalho**

As principais características químicas dos metais investigados neste trabalho, bem como as suas implicações quanto à toxicidade para o ser humano serão apresentadas a seguir.

#### **Chumbo**

O chumbo é um poluente ambiental extremamente tóxico e penetrante, sendo conhecido seus efeitos maléficos desde a Antigüidade.

As emissões de chumbo ocorrem em processos de fundição como em alguns ramos da indústria química de plásticos (Brena, 2002).

Disperso na atmosfera, o chumbo acaba sendo depositado nas águas (lagos, rios e oceanos) e/ou no solo, trazidos pela chuva. Quando acumulado no solo também pode acabar indo para as águas subterrâneas, através da lixiviação (ATSDR, 1999).

O chumbo, quando presente na água, em função principalmente dos valores de pH, dos sais dissolvidos e da presença de agentes complexantes, pode residir na água ou encaminhados para os sedimentos (ATSDR *op. cit.*, 1999). Águas com baixas

concentrações de cálcio dissolvido, por exemplo, aumentam a solubilidade do chumbo de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  (em águas duras) para  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  (Who, 1995).

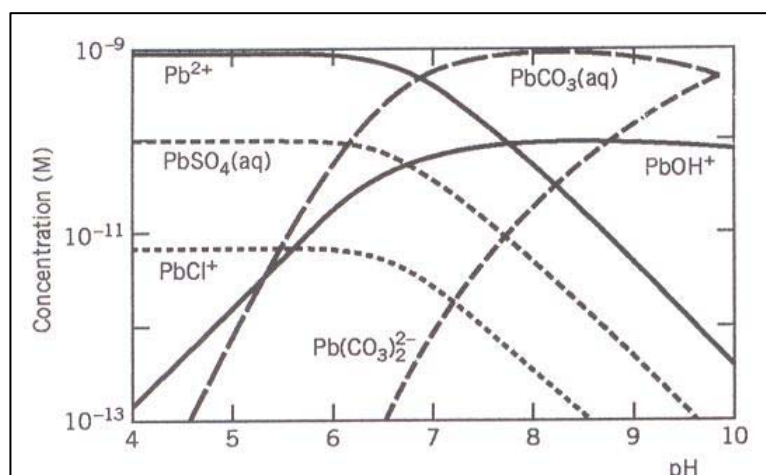
Fração representativa de chumbo tem sido encontrada na forma insolúvel carregado pelas águas dos rios. Essa forma consiste em partículas coloidais ou de carbonato, óxidos ou hidróxidos de chumbo incorporados em componentes de matérias lixiviadas do solo (ATSDR *op. cit.*, 1999).

A movimentação do chumbo do solo para as águas subterrâneas por lixiviação é muito lenta na maioria das condições naturais, exceto em situações de elevada acidez (Mundell, 1989).

O chumbo encontrado em águas superficiais pode estar complexado tanto com compostos orgânicos naturais (ácidos húmicos) como compostos de origem antropogênica (ácido etilenodiaminotetracético). A presença desses agentes quelantes na água pode aumentar de 10 a 60 vezes os níveis de compostos de chumbo em solução (Who *op. cit.*, 1995).

No solo, o acúmulo de chumbo ocorre principalmente em função da taxa de deposição da atmosfera. Na maior parte o chumbo fica retido nas camadas superficiais do solo, no entanto pode ser transportado para as águas superficiais e subterrâneas. Os fatores que podem auxiliar o transporte e a disponibilidade do chumbo no solo são os valores de pH, composição mineral do solo, matéria orgânica, presença de colóides inorgânicos, presença de óxidos de ferro e a capacidade de troca iônica (Who *op. cit.*, 1995).

A liberação do chumbo de complexos orgânicos para a forma solúvel está relacionada diretamente com os valores de pH. Em solos com  $\text{pH} \geq 5$  e contendo pelo menos 5% de matéria orgânica, o chumbo atmosférico é retido na camada superior do solo. Em solos que apresentam altos teores de matéria orgânica e pH entre 6 e 8, o chumbo pode formar complexos orgânicos insolúveis. Se o solo apresentar pouca quantidade de matéria orgânica e o mesmo pH, podem ser formados compostos óxidos-hidróxidos ou ainda ocorrer sua precipitação na forma de carbonatos ou fosfatos. Em pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos do chumbo formados tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ser absorvidos pelas plantas (Who, 1995). Os valores de pH são bastante significativos para entender o comportamento do chumbo, como por exemplo, o diagrama de pH em função da concentração mostrado na Figura 3.4.



**Figura 3.4** – Diagrama da concentração de chumbo em função dos valores de pH. Fonte: Stumm & Morgan, 1996

De modo geral, as concentrações naturais de chumbo no solo são baixas chegando até 30 ppm. Valores de referência para solos e águas subterrâneas foram sugeridos pela CETESB (2005), sendo de 17 mg kg<sup>-1</sup> para solos e 10 µg L<sup>-1</sup> para águas subterrâneas. O CONAMA através da Resolução 396 de 2008 manteve esses valores para o chumbo.

Existem ainda os valores de intervenção que se baseiam na avaliação de risco, tendo um caráter corretivo. Indicam a existência de contaminação do solo ou água subterrânea. Os valores de intervenção para solos agrícolas, residenciais e industriais foram estabelecidos em 180, 300 e 900 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

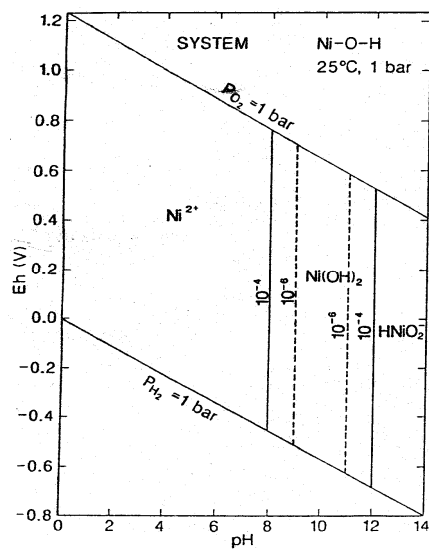
Para os sedimentos a CETESB utiliza os valores de 35 e 91,3 mg kg<sup>-1</sup>, que correspondem a Interim Sediment Quality Guideline (ISQG) e ao Probable Effect Level (PEL), respectivamente, sugeridos por Smith, 1996.

## Níquel

O níquel de número atômico 28 e densidade 8,90 g.cm<sup>-3</sup> pertence ao Grupo VIII B da Tabela Periódica, com ponto de fusão de 1453°C e com estado de oxidação +2 e +3 (Russell, 1981).

Entre as fontes que contribuem para a elevação de níquel nos solos, estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (Malavolta, *apud* Duarte, 2000).

No sistema Ni-O-H para o diagrama de Eh-pH (Figura 3.5), há predomínio de  $\text{Ni}^{2+}$  em meio oxidante e ácido (Brookins, 1988). Sobre condições redutoras, o níquel forma compostos de enxofre insolúveis. Em condições aeróbicas e  $\text{pH} < 9$ , o níquel forma complexos com hidróxidos, carbonatos, sulfatos, que ocorrem naturalmente como ligantes orgânicos. Com  $\text{pH}$  acima de 9, os complexos de hidróxidos e carbonatos são precipitados e raramente encontrados em águas superficiais.



**Figura 3.5** – Diagrama Eh-pH para o sistema Ni-O-H segundo Brookins (1988).

O níquel é um metal essencial para o organismo humano em baixas concentrações e tóxico em caso contrário. Os efeitos tóxicos dos compostos de níquel dependem das propriedades físico-químicas de cada composto, concentração e via de exposição. A inalação é uma via importante de exposição ao níquel e seus sais em relação a riscos à saúde humana. Está normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de alta exposição, esse nível pode crescer significativamente.

A ocorrência de toxicidade aguda é rara. Exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatite é um resultado comum à sua exposição, principalmente para mulheres. Rinite, sinusite e asma têm sido reportadas em exposição ocupacional de trabalhadores de refinarias e siderúrgicas. Há falta de evidência de carcinogenicidade através da inalação de metal níquel presente em poeiras (CETESB, 2001)

### 3.4 Compostos Nitrogenados

#### O Ciclo do Nitrogênio

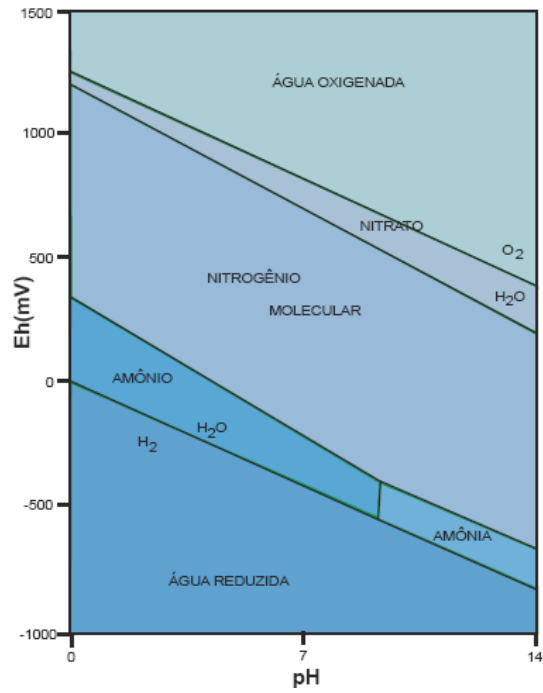
Segundo Russell (1981) o nitrogênio ocorre na terra como o principal constituinte do ar atmosférico (79% em volume). Compostos inorgânicos de nitrogênio não são comumente encontrados como minerais, porque a maioria deles é solúvel em água. Em alguns locais de clima seco (ou que no passado teve clima seco) existem jazidas de nitratos, geralmente nitratos impuros de sódio ou potássio. O nitrogênio é encontrado em compostos orgânicos em todos os seres vivos, animais e plantas.

Antes de poder ser assimilado por plantas superiores o nitrogênio atmosférico deve ser combinado com hidrogeno ou oxigênio, as plantas, por sua vez, são consumidas por animais. Intervenções humanas através de processos de fixação de nitrogênio industrial e o cultivo em grande escala de legumes fixadores de nitrogênio desempenharam um papel significativo na alteração do ciclo do nitrogênio. O montante de nitrogênio fixado anualmente por esses dois mecanismos excede em mais de 10% da quantidade de nitrogênio fixado no ecossistema terrestre antes do advento da agricultura. O nitrogênio pode formar uma variedade de compostos devido a seus diferentes estados de oxidação. Na biosfera, a maior parte das mudanças de um estado de oxidação para o outro são biologicamente induzidas. A Tabela 3.1 mostra as formas de nitrogênio que são de interesse em relação ao ambiente água e solo (U.S. EPA, 1993).

**Tabela 3.1-** Estado de oxidação dos compostos nitrogenados.

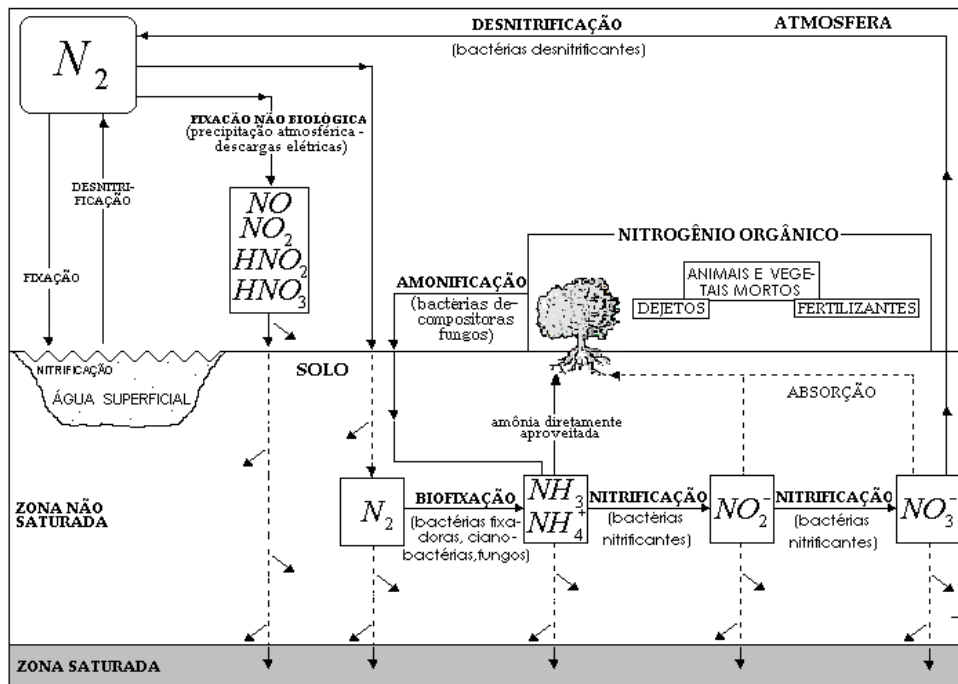
Composto nitrogenado	Fórmula	Estado de oxidação
Amônia	NH <sub>3</sub>	-3
Íon Amônio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-3
Gás Nitrogênio (N molecular)	N <sub>2</sub>	0
Íon Nitrito	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+3
Íon Nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+5

O nitrogênio se apresenta na forma de nitrogênio orgânico ou em espécies de nitrogênio inorgânico, que se forma em determinadas condições de pH e Eh conforme ilustra a Figura 3.6.



**Figura 3.6** - Diagrama de equilíbrio Eh- pH para o sistema nitrogenado a 25° C e  $pN_2 = 0,77$  atm (modificado de Starr, 1988 *apud* Araujo, 2001).

Uma inter-relação complexa existe envolvendo o nitrogênio da atmosfera,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  e  $NH_4^+$  no solo e nitrogênio orgânico nas bactérias e organismos de grande porte, animais e plantas; essa relação, o **Ciclo do Nitrogênio**, mantém o conteúdo do nitrogênio atmosférico constante; esse ciclo está descrito na Figura 3.7 (Russell,1981; Canter, 1996).



**Figura 3.7** – O Ciclo do Nitrogênio (Hypolito, 2008).



### Fixação e impacto do nitrogênio em subsuperfície

A fixação de nitrogênio refere-se a incorporação do nitrogênio gasoso inerte em um composto químico de modo que este possa ser utilizado pelas plantas e animais. Fixação do nitrogênio a partir do gás  $N_2$  para o nitrogênio orgânico é predominantemente realizado por microorganismos especializados e as associações entre esses microorganismos e as plantas. (U.S. EPA, 1993). Fixação atmosférica por relâmpagos e fixação por processos industriais (fertilizantes e outros produtos químicos) desempenham um menor, porém significativo, papel como método de fixação. Os seguintes processos e produtos podem ser considerados relevantes (Tabela 3.2).

**Tabela 3.2** – Processos e produtos da fixação

Processo de fixação		Produto
N <sub>2</sub> (gás)	Biológico	Compostos de nitrogênio orgânico
	Relâmpagos	Nitrato
	Industrial	Amônio e nitrato

Para o Ministério da Saúde (2005), o limite de potabilidade - Portaria MS N.º 518/2004 do nitrogênio amoniacal é de 1,5 mg/L. Os limites de intervenção CETESB para o nitrato e o nitrito na água subterrânea são de 10 e 1 mg/L respectivamente (CETESB, 2005). Não existem padrões comparativos dos compostos nitrogenados para o solo.

O nitrato apresenta como características químicas a estabilidade, a alta solubilidade em água com baixos potenciais de co-precipitação ou adsorção (Cesarino, 2002). Em águas subterrâneas com características oxidantes, o nitrato é a forma mais estável de nitrogênio dissolvido. Neste ambiente, onde a estabilidade é alta, o principal mecanismo de atenuação do contaminante é a diluição hidráulica, que ocorrerá ao longo do seu transporte (Freeze & Cherry, 1979).

As concentrações de nitrato-nitrogênio ( $NO_3-N$ ) na água da zona vadosa abaixo de campos de agricultura estão no intervalo de 5 a 100 mg/L, com freqüentes detecções no intervalo de 20 a 40 mg/L (Bouwer, 1990 *apud* Canter 1996).

Sistemas de fossas sépticas também representam uma fração significativa de carga de nitrogênio na água subterrânea nos EUA. Aproximadamente 25% da população utiliza sistema de fossa séptica individual. Efluente de um típico sistema de tanque séptico contém um total de 25 a 60 mg/l de nitrogênio. Destes 25 a 55 mg/l existentes como amônia e menos de 1 mg/l existente como nitrato. Um estudo

específico caracterizou um típico sistema de efluente como contendo aproximadamente 7 mg/l de nitrogênio orgânico, 25 mg/l de amônio-nitrogênio e 0,3 mg/l de nitrato-nitrogênio (U.S. EPA, 1993).

Áreas com fossas sépticas que lixiviam exibem rápida nitrificação do amônio-nitrogênio sob condições aeróbias nas áreas de lixiviação. Amônio-nitrogênio é facilmente trocado na maioria dos solos abaixo da área de lixiviação, porém o nitrato permanece solúvel e é facilmente transportado para a água subterrânea. Se as áreas de troca se tornam saturadas como em solos arenosos, o amônio atinge a água subterrânea antes de nitrificar-se (U.S. EPA, 1993). Quando as áreas de lixiviação com fossas sépticas secam em períodos de estiagem, ou são abandonadas, o amônio absorvido previamente pode ser convertido em nitrato, e eventualmente perdido para lixiviação.

### **Transformações do nitrogênio**

Durante a mineralização, o nitrogênio é liberado na forma inorgânica. Esse elemento pode ser retro-convertido a uma forma orgânica pelo processo de imobilização e pode ser mudado também de um estado reduzido a um oxidado, através do processo de nitrificação. O nitrato produzido, resultante da nitrificação, pode ser absorvido pelas plantas superiores e posteriormente metabolizado. Em condições anaeróbias, contudo, o nitrato pode ser convertido (denitrificado) a nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) e óxido nitroso ( $N_2O$ ), que escapam através da atmosfera (Alexander, 1977).

A amonificação e a nitrificação ocorrem comumente na zona não saturada, onde a matéria orgânica e o oxigênio ocorrem em quantidades suficientes (Freeze & Cherry, 1979; Stum & Morgan, 1996).

Segundo Canter (1996), o nitrogênio pode entrar no ambiente de subsuperfície na forma orgânica ou inorgânica, dependendo do tipo da fonte. O nitrogênio orgânico consiste de compostos de aminoácidos, aminas, proteínas e compostos húmicos com baixo teor de nitrogênio (Reddy & Patrick, 1981). O nitrogênio inorgânico consiste de amônio, nitrito e formas de nitrato. O nitrogênio proveniente de efluentes descartados não tratados ou parcialmente tratados ou fertilizantes de resíduos humanos, podem se apresentar na forma orgânica ou como amônio, enquanto nitrogênio proveniente de

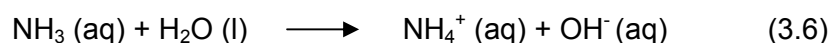
fertilizantes químicos será tipicamente amônio ou na forma de nitrato. Os processos de transformação na subsuperfície incluem: (1) amonificação, (2) volatilização de amônia, (3) nitrificação, e (4) denitrificação.

Os processos de transporte que podem estar envolvidos no movimento de subsuperfície de várias formas incluem: (1) difusão de formas de amônio, (2) difusão de formas de nitrato, e (3) movimentos de ambas as formas com a fase aquosa. Os processos abióticos, tais como: adsorção e troca catiônica podem causar retenção de algumas formas de amônio na subsuperfície; adicionalmente podem ocorrer os processos bióticos, tais como a incorporação microbial ou biomassa de plantas.

### **Amonificação**

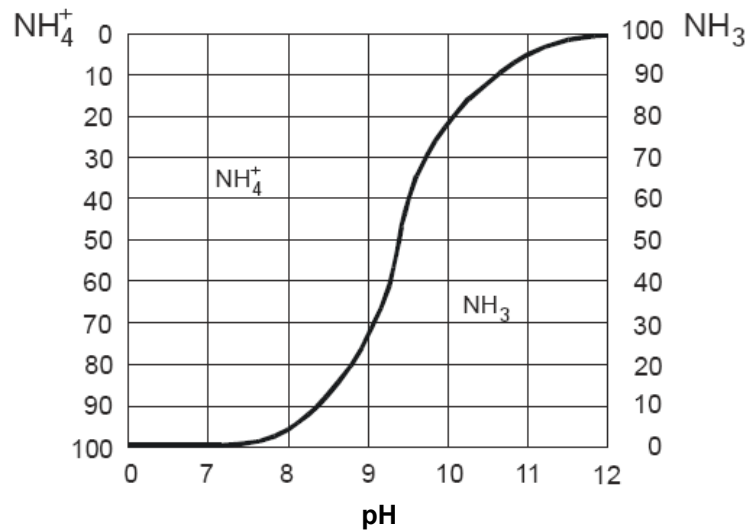
Para Reddy & Patrick (1981), a amonificação é o primeiro passo na mineralização do nitrogênio orgânico, é definida como a conversão biológica do nitrogênio orgânico para amônio-nitrogênio (1). Sob condições anaeróbicas do solo, ocorre acumulação de amônio devido a supressão da nitrificação, como pode estar ocorrendo na área de estudo deste trabalho.

A volatilização da amônia é um processo físico químico onde amônio – nitrogênio é resultante do equilíbrio entre as formas gasosas e hidrofílicas como observado a seguir:



A reação (3.6) é dependente do pH: em com pH alcalino favorece a presença de formas aquosas de  $\text{NH}_3$ ; enquanto pH neutro ou ácido, o amônio-nitrogênio é predominante na forma iônica.

A molécula de amônia ( $\text{NH}_3$ ) existe em equilíbrio com o amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), a distribuição dos quais depende do pH e da temperatura do sistema biosférico, de fato, existe muito pouca amônia em níveis inferiores ao pH neutro (Figura 3.8).



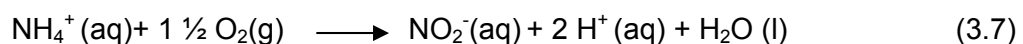
**Figura 3.8** -. Equilíbrio Amônio-Amônia em função do pH (Klee, 1975 *apud* Fenzl, 1988).

O transporte e o comportamento do amônio em subsuperfície podem envolver adsorção, troca catiônica, incorporação em biomassa microbiana ou liberação à atmosfera na forma gasosa. A adsorção é o principal processo que afeta o transporte do amônio no solo (Canter & Knox, 1988 *apud* Cavalcanti 1996).

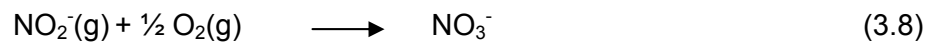
A formação do amônio (forma mais reduzida de N inorgânico) marca o fim da amonificação e o início do processo biológico conhecido como nitrificação (Victoria, 1988).

### Nitrificação

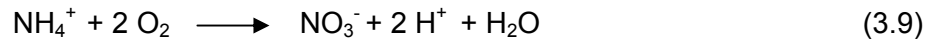
A nitrificação é definida como a oxidação biológica de amônio – nitrogênio para nitrato – nitrogênio (Reddy & Patrick, 1981). É conhecido que o fenômeno de nitrificação ocorre em dois estágios, como um resultado da atividade da bactéria *chemoautotrophic* do gênero *Nitrosomonas* ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ ) e Nitrobacteria ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ ). Os dois organismos são Gram negativos, aeróbicos, *chemoautotrophic rods*. Estes nitrificantes obtêm energia da oxidação do amônio - nitrogênio e/ou nitrito – nitrogênio. Estes organismos requerem oxigênio para a oxidação de amônio – nitrogênio para nitrito – nitrogênio e nitrito – nitrogênio para nitrato – nitrogênio. Oxidação de amônio para nitrito pode ser escrita como (Reddy & Patrick, 1981):



A oxidação de nitrito para nitrato pode ser escrita como:



Combinando as reações (3.7) e (3.8) resulta em:



Portanto a equação acima toma duas moléculas de oxigênio para oxidar cada molécula de amônio - nitrogênio para nitrato. Estequiometricamente, os organismos requerem 4,57 g de O<sub>2</sub> para oxidar 1 g de amônio – nitrogênio (Reddy & Patrick, 1981).

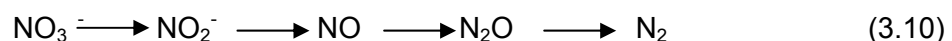
Várias equações de razão cinética foram propostas para nitrificação, incluindo ordem zero, primeira ordem, e equação de Monod de populações dinâmicas. Os fatores do meio ambiente que influenciam na taxa de nitrificação incluem: temperatura, pH, alcalinidade da água, fontes de carbono inorgânico, população microbial e concentração de amônio nitrogênio (Canter, 1996; Schmidt, 1982).

### Denitrificação

A denitrificação é considerada o processo mais importante e a causa mais difundida de perdas gasosas do nitrogênio do solo (Firestone, 1982). Devido ao fato de que o nitrogênio é perdido para a atmosfera, o processo tem sido qualificado como indesejável em solos agrícolas, embora, sob condições apropriadas, ofereça um meio de minimizar a lixiviação do excesso de nitrato gerado pela aplicação de fertilizantes e insumos orgânicos, que iriam contaminar supridores de águas superficiais e subsuperficiais (Colaço, 1988).

O nitrato poderia ser convertido em amônio (redução dissimilatória) e posteriormente em formas orgânicas por microorganismos e plantas maiores. Entretanto, esse nitrogênio orgânico poderia, mais tarde, retornar à forma como nitrato, que não levaria a nenhuma melhora na qualidade da água envolvida.

A denitrificação é definida como redução biológica de nitrato para produtos finais gasosos, tal como o molecular N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O . O caminho aceito mais comumente para a denitrificação biológica é (Keeney, 1986):



A vantagem deste processo é que a maioria dos microorganismos não utiliza o nitrogênio molecular, exceção feita às bactérias fixadoras de nitrogênio. A melhora na qualidade da água é outra vantagem dado que dificilmente os produtos desta reação retornam à forma de nitrato no aquífero.

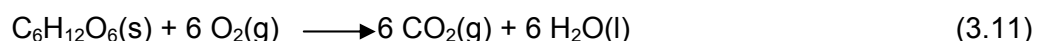
A denitrificação é um processo respiratório de bactérias anaeróbicas que se utilizam de óxidos nitrogenados na ausência de oxigênio para a geração de trifosfato de adenosina (ATP) para a manutenção de suas necessidades básicas (Mateju et al., 1992 apud Cesarino, 2002).

As bactérias denitrificantes apresentam-se em vários gêneros de bactérias na sua maioria, facultativas anaeróbias e como tal o processo de denitrificação ocorre apenas na ausência de oxigênio dissolvido (Starr & Gillham, 1993). Contudo, pode ser verificada a realização dos mesmos processos em presença de oxigênio em algumas espécies.

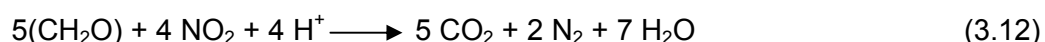
Sob condições anaeróbicas ou livres de oxigênio e na presença de substratos orgânicos disponíveis, os organismos denitrificantes podem utilizar nitrato como um aceptor de elétron durante a respiração. Os gêneros de bactérias envolvidos nos processos de denitrificação incluem: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Gluconbacter*, *Alcaligenes*, *Halobacterium*, *Thiobacillus*, *Xanthomonas*, *Moraxella*, *Paracoccus*, *Spirillum* e *Rhodopseudomonas*.

As bactérias denitrificantes, além de facultativas anaeróbicas, são heterotróficas, isto é, obtêm seu substrato oxidável a partir de compostos orgânicos complexos (Firestone, 1982).

Quando o oxigênio está disponível, estes organismos oxidam um substrato de carboidrato para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O como segue (Reddy & Patrick, 1981):



Sob condições de oxigênio – livre, alguns microorganismos oxidam um substrato carboidrato para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, usando o nitrato no lugar do oxigênio como um aceptor de elétron, e convertendo o nitrato para gás nitrogênio, como ilustra a reação genérica a seguir ( Reddy & Patrick, 1981):



Várias equações de taxas cinéticas têm sido propostas para denitrificação, incluindo relações de ordem zero e de primeira ordem. Diversos fatores são conhecidos por influenciar a taxa de denitrificação, tanto direta com indiretamente.

Entre estes estão a ausência de oxigênio, a presença de carbono prontamente disponível, temperatura, solo umedecido, pH, presença de denitrificantes e textura do solo.

### **Transporte de nitrogênio e seu destino**

Segundo Canter (1996), a difusão de amônio – nitrogênio e nitrato no ambiente de subsuperfície têm um papel no transporte em subsuperfície juntamente com o processo abiótico tais como adsorção e troca iônica. A quantidade de amônio – nitrogênio transferida pelo fenômeno da difusão por unidade de área, e por unidade de tempo é proporcional ao coeficiente de difusão e ao gradiente de concentração. Na interface solo/água, os gradientes de concentração, podem ser relativamente grandes e, portanto, a difusão de amônio – nitrogênio da camada anaeróbica pode ser rápida. Admite-se que a difusão molecular segue a lei de Fick e é expressa em termos do coeficiente de difusão completo (D) do solo ou do sedimento, que inclui os efeitos da tortuosidade, porém não os efeitos da adsorção, como foi apresentado anteriormente. Os valores de difusão para nitrato são normalmente maiores que dos do amônio – nitrogênio, uma vez que nitrato é um anion e não é adsorvido numa troca complexa em subsuperfície.

O amônio - nitrogênio pode não ser transportado através de zona não saturada e na água subterrânea devido a adsorção, a troca catiônica, a incorporação dentro da biomassa microbiótica, ou ser liberado na atmosfera na forma gasosa. A adsorção é provavelmente o maior mecanismo de remoção no ambiente de subsuperfície. Sob condições anaeróbicas no ambiente de subsuperfície, os íons amônios positivamente carregados ( $\text{NH}_4^+$ ) são imediatamente adsorvidos por partículas do solo carregadas negativamente. Desde que as condições anaeróbicas nos solos são normalmente associadas com solos saturados pode ocorrer algum movimento de amônia com a água subterrânea. Entretanto, este movimento será lento, desde que a adsorção continue a ocorrer nas partículas do solo no aquífero (Canter, 1996).

A troca de cátion pode ser envolvida, juntamente com a adsorção na retenção de íons amônio nos solos. Entretanto, assim como a capacidade de adsorção do solo pode ser excedida, a capacidade de troca de cátions pode também ser exaurida. Sob essas condições, os sítios de troca catiônica no solo debaixo de uma fonte de alimentação de amônio podem vir a ser equilibrados com os cátions na lixiviação. A lixiviação então pode se mover para a água subterrânea com os cátions que a compõem essencialmente sem ser modificada. A amônia – nitrogênio pode ser incorporada dentro da biomassa microbial ou vegetal no ambiente subsuperficial,

entretanto isto não é provavelmente um mecanismo de maior remoção relativo ao nitrogênio na subsuperfície. Finalmente, como mencionado anteriormente, o gás amônia pode ser liberado na atmosfera como uma função das condições de pH do meio solo/liquido. Quando o pH é neutro ou baixo, a maior parte do nitrogênio está na forma íon amônio. A medida que o pH torna-se básico, o íon amônio é transformado em amônia e pode ser liberado do solo como um gás.

O nitrato é tipicamente mais móvel no ambiente de subsuperfície que amônio – nitrogênio. Quando nitrogênio na forma de nitrato alcança a água subterrânea, torna-se muito móvel por causa da sua solubilidade e forma iônica. Os nitratos podem mover-se na água subterrânea com mínima transformação. Estes podem migrar por longas distâncias a partir das áreas de entrada, se existir materiais altamente permeáveis na subsuperfície que contenham oxigênio dissolvido. A única condição que pode afetar este processo é o declínio no potencial redox da água subterrânea. Neste caso, e como notado anteriormente, o processo de denitrificação pode ocorrer (Canter, 1996).

### **Problemas de saúde relacionados com compostos nitrogenados**

A concentração de nitrato na água subterrânea é a principal preocupação relacionada aos impactos potenciais da saúde humana provenientes do uso de água subterrânea. Dependendo do uso da água subterrânea também podem ser afetados os animais, as plantações e os processos industriais. A toxicidade dos nitratos nos seres humanos é devido a redução do nitrato em nitrito que ocorre dentro do corpo. Esta reação ocorre na saliva dos humanos de todas as idades e no aparelho gastrointestinal das crianças durante os três primeiros meses de vida. A toxicidade do nitrito tem sido demonstrada pela dilatação de vasos e efeitos cardiovasculares, em altas doses e pela Metahemoglobinemia, em baixas doses (*Federal Register*, 1985, *apud* Canter, 1996).

A metahemoglobinemia se refere a um efeito no qual a hemoglobina é oxidada para Metahemoglobina. Quando as quantidades de metahemoglobina crescem no sangue o nível de oxigênio no sangue decai, a Cianose, doença da insuficiência de oxigênio, é o resultado. Essa Cianose em particular é referida como Metahemoglobinemia (Winneberger, 1982 *apud* Canter, 1996). Entretanto, os efeitos da Metahemoglobinemia são rapidamente reversíveis; portanto não há efeitos acumulativos.



Crianças com até três meses de idade são mais vulneráveis com relação aos efeitos do nitrato. Isso se deve ao fato que aproximadamente 10% do nitrato ingerido é transformado em nitrito durante a infância. Quando os nitritos combinados com a hemoglobina se transformam em metahemoglobinemia, o resultado é a diminuição da capacidade de transportar e transferir o oxigênio no sangue. As crianças então sofrem de anoxia celular e Cianose clínica (se tornam azuis, daí vem o termo “bebe azul” ou “síndrome do bebe azul”). Esse fenômeno pode ocorrer em crianças quando aproximadamente 10% do total de hemoglobina tenham se convertido em metahemoglobina. Razões adicionais para preocupação incluem a baixa atividade das enzimas que reduzem a metahemoglobina, alta susceptibilidade da oxidação de metahemoglobina infantil e o alto pH no estômago e intestinos que promovem redução bacteriana do nitrato para o nitrito (Keeney, 1986).

Um item adicional de potencial preocupação na saúde pública, é que vários estudos tem mostrado que a ingestão simultânea do nitrito (ou nitrato com aminas) resulta em câncer de muitos sistemas orgânicos. O composto N-nitroso é responsável por ser a substância carcinogênica principal (Tannenbaum & Green, 1985). Vários estudos epidemiológicos têm indicado significativas correlações positivas entre exposição ao nitrato e risco de câncer; por exemplo, nitrato na água de consumo tem sido correlacionado com risco de câncer gástrico na Colômbia e Inglaterra; e exposição dos fertilizantes que contêm nitrato, parece estar ligada a mortalidade de câncer gástrico no Chile. Entretanto, deve ser notado que o aumento do risco do câncer gástrico não está apenas relacionado com o nitrato, mas também com muitos outros fatores alimentares ou ambientais, e parece que nenhuma das associações que atualmente envolvem as causas supracitadas estão longe de serem esclarecidas (Tannenbaum e Green, 1985).

### **3.5 Técnicas de remediação para os Compostos Nitrogenados**

A remoção do amônio  $\text{NH}_4^+$  de um aquífero é mais difícil que a remoção dos íons metálicos comuns, por ser o amônio fortemente retido nos sítios de troca dos minerais de argila, um simples bombeamento da água contaminada não é o método muito eficiente para sua remoção. O aumento da eficiência na remoção do  $\text{NH}_4^+$  tem sido alcançado pela circulação de cátions bivalentes, como  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$  através da zona de contaminação que deslocam o  $\text{NH}_4^+$  (Yan & Espenscheid, 1982 apud Deutsch, 1997).

Um segundo método de remoção do amônio é o processo de nitrificação, no qual o íon  $\text{NH}_4^+$  é oxidado pela injeção de oxigênio passando para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Estas são formas mais móveis que o  $\text{NH}_4^+$  e podem ser facilmente

removidos do aquífero. Além disso, parte do nitrogênio pode ser transferido para a zona não saturada e através do processo de desnitrificação produz gases  $N_2$  e  $N_2O$  (Deutsch, 1997).

### **Zonas reativas *in situ***

Segundo Suthersan (1996) o conceito de zonas reativas *in situ* está baseado na criação de uma região de subsuperfície onde os contaminantes que estão migrando são interceptados e são imobilizados ou degradados em produtos menos perigosos. O projeto mais adequado dessas zonas reativas requer a habilidade para criar dois conjuntos de reações entre: (1) o reagente injetado e o contaminante em migração, e (2) o reagente injetado e o meio de subsuperfície para manipular a bioquímica que otimize a reação requerida, para conseguir a remediação.

A desnitrificação *in situ* pode ser conseguida por organismos pertencentes ao gênero *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Denitrobacillus*, *Spirillum*, *Bacillus* e *Achromobacter* que estão presentes no ambiente de água subterrânea. Os organismos para a desnitrificação utilizaram nitrato ou nitrito, na ausência de oxigênio como acceptor de elétron para sua atividade metabólica. Se algum oxigênio estiver presente no ambiente com certeza será usado preferencialmente. A energia para a reação de desnitrificação é liberada por fontes de carbono orgânico que atuam como doadores de elétrons. Os caminhos para a desnitrificação microbiana incluem a redução de nitrato para nitrito e a redução posterior de nitrito para nitrogênio.



Nos processos de tratamento de água de esgoto nos quais se emprega desnitrificação uma fonte barata de carbono externo tal como metanol é adicionada como elétron doador. Já se conhece que o  $NO_3^-$  pode ser convertido em  $N_2$  gás nas zonas anaeróbicas da água subterrânea na presença de uma fonte de carbono instável (Delwiche, 1981 apud Suthersan, 1996).

A desnitrificação microbiana *in situ* está baseada nos mesmos princípios que os sistemas biológicos convencionais para o tratamento de água de esgoto, exceto que este é tratado na sub-superfície pela injeção de fontes de carbono orgânico apropriado. Considerando que o metanol pode ser um produto censurável, do ponto de vista regulatório, a sacarose ou solução de açúcar pode ser uma ótima substância para ser injetada.

Deve ser observado que na hierarquia das reações redox, o  $\text{NO}_3^-$  é o aceptor de elétron mais favorável depois do oxigênio dissolvido. Então, deve ser prestada uma considerável atenção na manutenção do potencial redox na medida certa, de modo que o Mn(IV), Fe(III), condição de redução de sulfato, ou condições metanogênicas não sejam formadas na subsuperfície. Logo, uma vez que a denitrificação é uma reação de redução, a alcalinidade e o pH tendem a aumentar no aquífero. Desde que o produto final,  $\text{N}_2$  gás, escapará na zona vadosa, e considerando que o aquífero não é um sistema fechado, o aumento da alcalinidade será observado na água subterrânea. Se a concentração de  $\text{NO}_3^-$  não é muito alta, essa preocupação terá vida curta (Suthersan & Payne, 2005).

### **Fitoremediação**

A fitoremediação é o uso de plantas para remediar solo ou água subterrânea contaminados. Esta técnica pode ser utilizada para a remediação de contaminantes inorgânicos e orgânicos.

A maior parte da atividade em fitoremediação ocorre na rizosfera, em outras palavras, a zona da raiz. A fitoremediação de contaminantes inorgânicos pode ser dividida em fitoestabilização e fitoextração (Cunningham *et al*, 1995).

Segundo Suthersan (1996), a fitoestabilização é o uso de plantas para estabilizar o solo contaminado pela diminuição da erosão provocada pelo vento e pela água e também diminuindo a infiltração de água e subsequente lixiviação dos contaminantes. A fitoextração é a remoção de contaminantes inorgânicos pela porção superior da planta acima do solo. Quando os brotos e folhas são coletados os contaminantes inorgânicos são regenerados ou concentrados na biomassa da planta ou podem ser eliminados.

As plantas têm sido usadas para remediação no passado. Um número de espécies de plantas aquáticas flutuantes e emergentes e seus microorganismos associados foram usados por mais de uma década em *wetlands* construídos para tratamento de esgotos municipais e efluentes industriais. Algumas plantações de árvores de crescimento rápido foram implantadas e estão sob estudo para seu uso potencial em limpeza de água residual nos sistemas de áreas de descarga.

### Fitoremediação de compostos nitrogenados

O nitrogênio é um nutriente importante para o crescimento das plantas. Quando o nitrato ou outras espécies de nitrogênio inorgânico estão presentes acima do limite permitido na água subterrânea a fitoremediação é uma alternativa viável de

remediação sob condições de nível freático raso. O milho e árvores tipo álamo, com raiz profunda, são considerados como muito eficientes na redução de concentrações de nitrato na água subterrânea (Gatliff, 1994).

Árvores do tipo álamos são muito eficientes na redução nas concentrações de nitrato e sua longa duração garante uma proteção prolongada através de anos. Plantações mais profundas de árvores, próximas do nível freático resulta em um crescimento melhor e uma maior acumulação de nitrogênio nas folhas.

### **Wetland – áreas alagadiças**

O ecossistema de uma *wetland* consiste na interação de componentes físicos e biológicos que alteram o fluxo da matéria. Cada uma das substâncias que entram no ecossistema pode ser estocada, alterada por ações químicas ou biológicas, ou ser descartada por fluxos de água ou de ar, para a atmosfera. (Santos, 2001).

*Wetland* é um termo genérico aplicado para todos os diferentes tipos de *habitat* que permanecem úmidos por pelo menos algum período de tempo durante o ano. Nas *wetlands* o nível potenciométrico do aquífero pode estar na superfície, sobre, ou bem próximo a ela. Como exemplo destas áreas pode-se citar os pântanos, brejos e manguezais. Há ainda os sistemas que são alagados artificialmente, geralmente com fins ambientais.

Para a existência de uma *wetland* é necessário além de um ambiente hidrogeológico favorável, um suprimento de água adequado e permanente. As *wetlands* se diferenciam entre si pela hidrogeologia, topografia, clima e vegetação. Estes componentes modificam a qualidade da água dentro do sistema.

A água entra nas *wetlands* naturais via drenagens, águas subterrâneas e precipitações, que são fluxos extremamente variáveis. Já a perda de água ocorre por drenagens, água subterrânea e evapotranspiração, a qual sofre variações sazonais. *Wetlands* construídas para tratamento de efluentes podem receber águas das mesmas fontes, entretanto o abastecimento por drenagens e água subterrânea não são comuns (Kadlec & Knight, 1996).

As *wetlands* são dominadas por plantas adaptadas às condições anaeróbicas ou de baixa oxigenação, em solos, contínua ou sazonalmente, inundados. As plantas mais comuns nesses ecossistemas são as macrófitas, que tem um papel muito importante no armazenamento de carbono e nutrientes (Wetzel, 1993) e ocorrem em qualquer parte do mundo.

O principal mecanismo de remoção de nitrogênio em *wetlands* construídas é o de nitrificação-denitrificação. A seqüência de reações químicas que ocorrem

comumente em sistemas que recebem nitrogênio orgânico é a seguinte (Kadlec & Knight, 1996):

Amonificação (mineralização) → Nitrificação → Denitrificação

Poucos trabalhos descrevem a utilização de *wetlands* para tratamento de água subterrânea. Um grande obstáculo na criação desses sistemas para tratamento de aquíferos é manter o nível d'água dentro do limite apropriado, obstáculo esse muitas vezes devido à pouca informação sobre a água subterrânea, fonte alimentadora do sistema (Whittecar & Daniels, 1999).

Baker (1998) propôs o uso de *wetlands* construídas para o tratamento de aquíferos contaminados por nitrato através do bombeamento da água para o seu interior. O nitrato apresenta alta mobilidade em solos, portanto migraria facilmente para a *wetland*. Uma recarga posterior deve ser induzida na saída do sistema, por meio de pontos de percolação. Como a água subterrânea normalmente não possui carbono suficiente para alimentar a denitrificação, este deve vir da própria *wetland*. A remoção de patógenos, e carbono orgânico dissolvido, ocorrem na zona vadosa.

### **Barreira reativa para remediação de nitrato**

Cesarino (2002) desenvolveu estudos para obtenção de um material reativo de baixo custo construtivo e operativo para a degradação do nitrato mediante processo de denitrificação biológica *in situ*. Através de experimentos em laboratório, denominados *batch tests*, procurou-se simular condições hidrogeoquímicas favoráveis aos processos de denitrificação, isto é, a transformação de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) em gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e /ou óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e compreender os principais mecanismos controladores deste processo em aquíferos rasos submetidos a um clima tropical úmido.

Os materiais utilizados, papel, serragem, palha de aço e enxofre, apresentaram resultados satisfatórios na remoção de nitrato. A palha de aço mostrou-se mais eficiente nos processos de denitrificação com um consumo de 90% da massa de nitrato, num período de nove dias. O ferro presente na palha de aço, atuou como doador de elétrons permitindo, desta maneira, a geração de compostos nitrogenados mais reduzidos. O aumento nas concentrações de ferro ferroso e amônio, medidas durante o experimento, é resultado deste processo.

### **Barreira reativa para remediação de $\text{NH}_4^+$**

Patterson *et al.* (2004) realizaram um estudo em escala-piloto para avaliar o potencial do uso *in situ* de material polimérico (instalado em séries) como uma barreira reativa permeável dentro de um sistema de tratamento por barreiras, com o propósito de induzir uma bioremediação seqüencial de água subterrânea contaminada por amônia. A barreira possuía 10 m de largura de seção impermeável, de cada lado de uma caixa de 0,75 m de largura, com uma zona permeável e reativa. Dois materiais poliméricos foram colocados na seção permeável. Dentro da seção permeável, o polímero a montante foi utilizado para introduzir oxigênio, estimulando a nitrificação bacteriana da amônia para nitrito/nitrato enquanto a água subterrânea passava. O polímero a jusante introduzia etanol para estimular a denitrificação bacteriana do nitrito/nitrato, produzindo gás nitrogênio.

O teste de campo foi realizado em um local perto do litoral. Inicialmente, a seção permeável foi aberta sem restrições; Contudo, isto resultou em considerável turbulência da água subterrânea, o que inibiu a remediação seqüencial. A turbulência foi reduzida após o enchimento da seção permeável com cascalhos, alcançando uma redução de N maior que 90%. Estimativa de meia-vida de primeira ordem para a nitrificação e denitrificação foi de 1.2 e 0.4 d, respectivamente. Estimativas de campo para meia-vida da nitrificação foram aproximadamente uma ordem de magnitude maiores que as taxas determinadas utilizando-se colunas contendo solo e água subterrânea do local, enquanto que as taxas de meia-vida para a denitrificação foram similares.

Os resultados da tentativa em escala-piloto indicam que a bioremediação seqüencial de água subterrânea contaminada por amônia, em escala real, utilizando-se materiais poliméricos como barreira reativa permeáveis, é viável, ainda que as condições hidráulicas nestes sistemas de barreiras sejam complexas.

### **3.6 Modelagem numérica**

Modelos numéricos são uma ferramenta para resolver problemas mas não a própria solução, estes não oferecem respostas precisas a problemas insuficientemente definidos. Consequentemente modelar não é essencialmente uma pergunta de compreensão as técnicas numéricas mas de aplicação de modelo de compreensão.

Para uma análise do problema de fluxo subsuperficial são exigidas suposições e simplificações. Um modelo, por mais complexo, nunca descreverá o sistema de fluxo subsuperficial real, consequentemente é importante entender as implicações das simplificações propostas.

Os modelos computacionais que tratam da modelagem numérica podem ser divididos em duas categorias: modelos de fluxo da água subsuperficial e modelos de transporte de solutos. Os primeiros fornecem a distribuição das cargas hidráulicas no domínio enquanto o segundo grupo fornece a distribuição das concentrações de soluto afetada pelos mecanismos de transporte, neste caso antes deve ser realizada a modelagem de fluxo.

### **Procedimentos para a modelagem**

Após a coleta de dados, a próxima etapa do trabalho é a elaboração de um modelo conceitual ou modelo físico. Nessa etapa as informações sobre a geologia da área devem ser compiladas e as camadas confinantes e semiconfinantes são definidas usando-se o conceito de unidades hidroestratigráficas, que são formações geologicamente distintas mas com características hidrogeológicas similares.

Como resultado do modelo físico o fluxo de água subsuperficial resultante poderá ser classificado em termos de dimensões espaciais em: bidimensional, quase tridimensional ou totalmente tridimensional. Os modelos bidimensionais e quase tridimensionais adotam o enfoque hidráulico, ou seja, fluxo horizontal por camadas, nesses casos, ao invés da condutividade hidráulica, utiliza-se a Transmissividade que é o produto da condutividade hidráulica pela espessura da camada considerada. Convém ressaltar que o enfoque hidráulico não significa a inexistência de fluxo na direção vertical como ficou demonstrado por Conntorno (1985) *apud* Contin, (1987).

Modelos tridimensionais são utilizados em situações em que o gradiente vertical pode vir a ser relevante, estes devem ser usados também para representar a extração de água de camadas confinantes em fenômenos de compactação.

O método de interpolação mais utilizado é o método denominado de Krigagem. Marsily (1986) fornece uma boa explanação sobre este método aplicado em problemas de água subsuperficial; Pucci & Murashige(1987) utilizaram esse método para interpolar valores de gradiente hidráulico. Existem outros programas geoestatísticos utilizados além da Krigagem, como o Inverso da Distância, Curvatura Mínima, Regressão Polinomial, Função Radial, Método de Shepard e Triangularização com Interpolação Linear.

A escolha do intervalo de tempo e do espaçamento nodal de discretização espacial influi nos resultados da simulação. É desejável o uso de pequeno espaçamento nodal e pequenos intervalos de tempo para que a representação numérica melhor se aproxime da equação diferencial parcial. A maioria dos programas computacionais adotam intervalos de tempo crescentes a medida que o tempo de

simulação aumenta, utilizando-se geralmente o esquema de progressão geométrica com relação de 1,2 a 2,5. O programa MODFLOW utiliza esse esquema.

A validação do modelo é obtida quando o mesmo é capaz de reproduzir com precisão os dados de campo. Outro procedimento desejável é a análise de sensibilidade, o objetivo desta fase é quantificar as incertezas no modelo calibrado, causada na avaliação dos parâmetros. Freeze *et al* (1990), discutem a necessidade de se desenvolver a análise de sensibilidade em face do grande número de parâmetros envolvidos nas simulações de modelos de fluxo de água subsuperficial.

Na modelagem de fluxo de água subsuperficial e de transporte, o modelo numérico mais simples considera o sistema de água subsuperficial como um único volume de controle. A partir do balanço de água global, apresenta-se o modelo de múltiplas células, o modelo de diferença finita (DF), e o modelo de elemento finito (EF) para fluxo de água subsuperficial.



## 4 Materiais e métodos

Os trabalhos foram organizados fundamentalmente em duas etapas. A primeira consistiu na coleta de amostras de solo, instalação de poços de monitoramento, amostragem de água subterrânea e teste de permeabilidade.

Na segunda etapa foram efetuadas as caracterizações das propriedades químicas e físico-químicas das amostras de solo e água, bem como a elaboração de um modelo numérico de fluxo e transporte de contaminantes.

### 4.1 Atividades de campo

As atividades efetuadas no antigo terreno industrial desativado foram às seguintes:

- Perfuração no solo;
- Coleta de amostras de solo;
- Instalação de poços de monitoramento;
- Amostragem de água subterrânea e
- Teste de permeabilidade.

A Figura 4.1 (Mapa de atividades) mostra a localização dos pontos de amostragem.

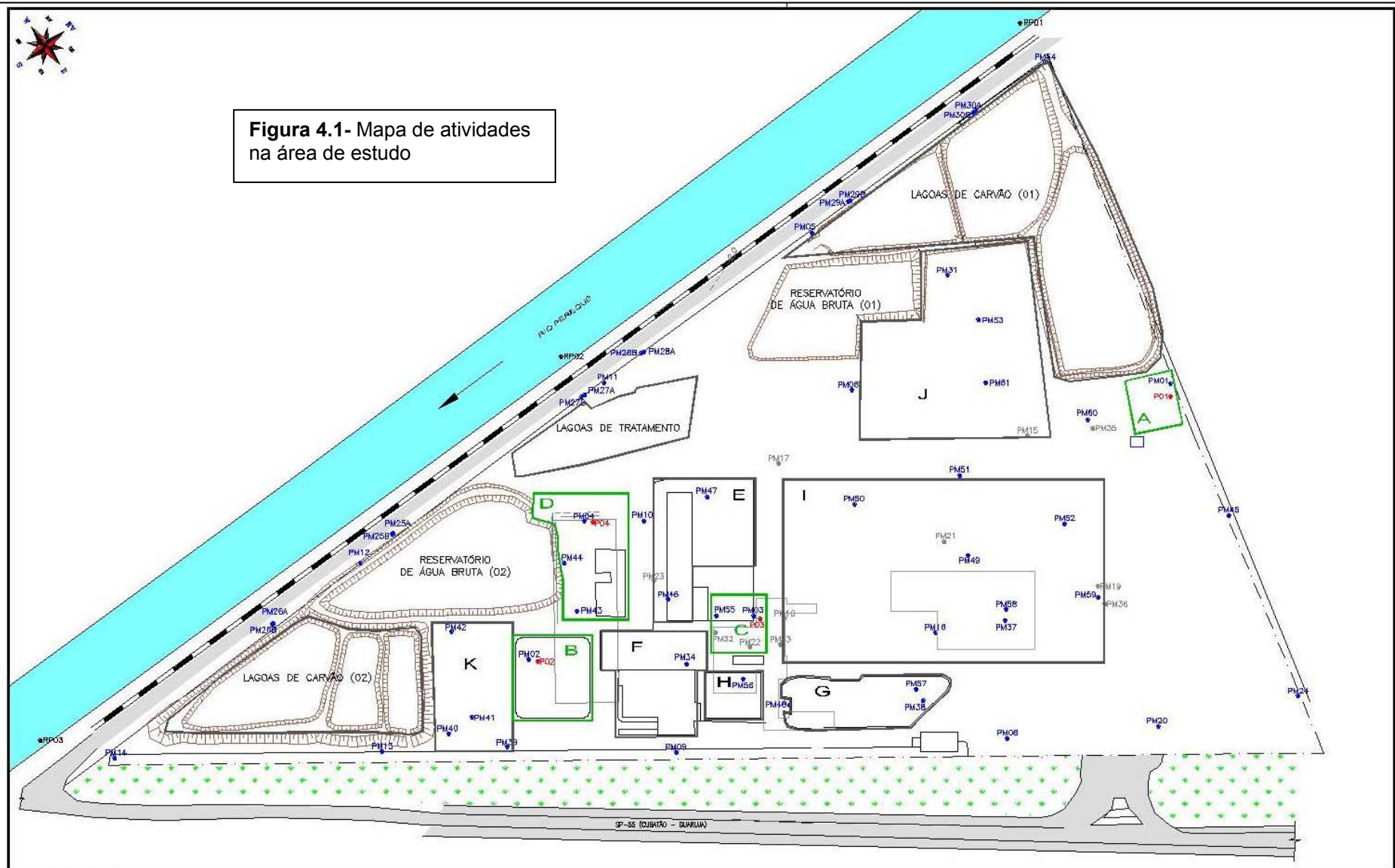
#### Perfuração no solo

Foram realizadas 4 perfurações na área (P-01 a P-04) utilizando o trado manual cilíndrico tipo I.P.T de 4" de diâmetro, com profundidades variando entre 2,10 m e 4,3 m. As profundidades foram definidas pela limitação de colapso do material (Figura 4.2).



**Figura 4.2** – Perfuração para amostragem de solo e instalação de poço (P-03).

**Figura 4.1-** Mapa de atividades na área de estudo



**LEGENDA:**

- PM00 ● Poço de Monitoramento Existente
- PM00 ★ Poço de Monitoramento Destruido
- PM01 ● Ponto de Amostragem de Solo e Água Subterrânea
- RP00 ● Ponto de Amostragem de Água Superficial
- Área de amostragem de água subterrânea

□ Área de amostragem de solo e água subterrânea

ÁREA DE AMOSTRAGEM DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA	
A	Montante (branco de campo)
B	Spray-dry
C	Produção de resina
D	Área descoberta

ÁREA DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA SUBTERRÂNEA	
E	Armazenamento
F	Área de produtos acabados
G	Área de produção de Formaldeído
H	Tanques de estireno
I	Área de produção de metanol
J	Descarga e tancagem
K	Área de armazenamento de tambores vazios

As perfurações foram efetuadas nas Áreas A (branco de campo), B (Spray dry), C (Produção de resina) e D (Descampada), visando coletas de amostras de solo e a instalação de poços de monitoramento.

É importante ressaltar que na Área D, antes dos trabalhos de campo houve, por parte da empresa de consultoria ambiental, remoção do solo/resíduo e aterramento com solo de outra área. Desta forma, a coleta limitou-se apenas à amostragem de água. A Figura 4.1 apresenta a localização das perfurações realizadas na área de estudo.

### **Coleta de Amostras de Solo**

Antes de iniciar o furo foram removidas a serapilheira de cada ponto, e durante a execução das perfurações foram coletadas amostras solo cada mudança de litologia de cor e/ou granulometria.



**Figura 4.3** – Amostragem de solo (P-01).

As amostras foram depositadas a sombra sobre lona plástica e acondicionadas em sacos plásticos apropriados (Figura 4.3), com uma massa aproximada de 5 kg que foram devidamente etiquetadas, armazenadas em caixa térmica sob refrigeração e levadas para o laboratório de Hidrogeoquímica III do IGc-USP para tratamento e encaminhamento para realização de análises mineralógicas, físicas e químicas. Na Tabela 4.1. são apresentados os dados de campo das amostras coletadas

**Tabela 4.1** – Relação das amostras de solo coletadas e análises efetuadas .

Área	Perfuração	Identificação da amostra	Intervalo (m)
A	P-01	P-01a	0,00 a 0,70
		P-01b	0,70 a 1,30
		P-01c	1,30 a 2,10
		P-01d	2,10 a 2,80
		P-01e	2,80 a 3,40
B	P-02	P-02a	0,00 a 0,30
		P-02b	0,40 a 1,20
		P-02c	1,20 a 2,10
C	P-03	P-03a	0,00 a 0,40
		P-03b	0,40 a 1,20
		P-03c	1,40 a 2,00
		P-03d	2,00 a 3,20

#### **Instalação de poços de monitoramento.**

As perfurações P-01, P-02, P-03 e P-04, efetuadas para amostragem de solo, foram utilizadas para instalação de poços de monitoramento, a profundidade alcançada abaixo do nível d'água subterrânea foi de aproximadamente 1,20 m.

A metodologia e procedimentos utilizados na instalação dos poços de monitoramento foram baseados na norma NBR 15495-1/07 e no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001).

Os poços foram construídos utilizando tubos lisos e tubos filtros de PVC geomecânico de 2" de diâmetro. Em todos os poços, o espaço anelar entre o furo e até 0,50 m acima da seção filtrante foi preenchido por pré-filtro de areia grossa do tipo pérola lavado previamente. O espaço restante foi completado com bentonita granular e posteriormente com calda de bentonita e, próximo à superfície (0,30 m), foi empregada calda de cimento, evitando assim o aporte de contaminantes superficiais para o interior do poço. Na superfície foram instaladas câmaras de calçada protegidas por caixa de concreto, pouco acima do nível do solo (Figura 4.4). A Figura 4.1 apresenta a localização dos poços de monitoramento instalados nas Áreas A, B, C e D.





**Figura 4.4** – Instalação de poço de monitoramento (P-04).

Após a instalação, os poços foram desenvolvidos com mangueira de polietileno descartável e válvula de pé, visando à limpeza e remoção de sedimentos presentes nos poços. A Tabela 4.2 apresenta a profundidade, NA e localização dos poços de monitoramento instalados.

**Tabela 4.2** – Profundidade, NA e localização dos poços de monitoramento instalados.

Área	Poço	Profundidade (m)	NA (m)
A	P-01	3,40	2,26
B	P-02	2,10	1,05
C	P-03	3,20	2,04
D	P-04	4,30	3,21

### Amostragem de água subterrânea

As amostras dos poços de monitoramento foram coletadas utilizando amostrador descartável (*bailer*), tendo o cuidado para que a mínima turbulência seja proporcionada à coluna d'água.

No momento da coleta foram realizadas medições de pH, Condutividade Elétrica (CE), Eh, Oxigênio Dissolvido (OD) e Temperatura (T) utilizando medidores portáteis de campo, e Alcalinidade segundo o método de Hypolito *et al* (2008) (Figura 4.5).



**Figura 4.5** – Medição de parâmetros físico-químicos em campo.

Para garantir que a água amostrada é representativa do aquífero em estudo, todos os poços foram purgados antes da coleta de amostras, buscando-se remover aproximadamente 3 vezes o volume de água no interior do poço. As amostras só foram coletadas após a recuperação do nível estático do poço.

As amostras foram acondicionadas em frascos plásticos conforme o parâmetro de interesse, preservadas com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quando o caso, ou somente refrigeradas em temperatura entre  $2^\circ$  e  $6^\circ\text{C}$ . Em seguida foram encaminhadas ao laboratório respeitando-se o prazo de validade para cada composto de interesse.

O procedimento de coleta e armazenamento das amostras foi baseado no Guia de Preservação e Coleta de Amostras da CETESB (1987).

### **Teste de Permeabilidade**

Foram realizados testes de permeabilidade em 5 poços de monitoramento existentes na área de estudo. Os testes foram conduzidos nos poços PM-02 (Área A), PM-03 (Área C), PM-31 (Área J), PM-50 (Área I) e PM-59 (Área I).

Os testes de permeabilidade (*slug test*) consistiram na inserção de um volume no interior poço, de forma a proporcionar a elevação do nível d'água subterrânea, e posterior acompanhamento do rebaixamento em função do tempo. Os dados dessa variação foram então utilizados para o cálculo da condutividade hidráulica pontual.

Os cálculos para condutividade hidráulica da água subterrânea foram realizados pelo software *Aquifer Test*, e basearam-se no Método de Hvorslev (1951 *apud* Oliveira 1992), utilizado para poços parcialmente penetrantes em aquíferos livres, expressos pela seguinte relação matemática:

$$k = \frac{r^2 \ln(L_e / R)}{2L_e T_0}$$

onde:

$L_e$  = comprimento do filtro

$R$  = raio do furo

$r$  = raio do revestimento

$T_0$  = defasagem de tempo ( $h/h_0 = 0,37$ )

## 4.2 Trabalhos laboratoriais

### Amostras de solo

As amostras de solo inconsolidadas foram secas à temperatura ambiente, desterradas, homogeneizadas e quarteadas. Os materiais foram peneirados para separação das frações inferiores e superiores a 2 mm, tendo sido utilizada a fração < 2 mm nas análises de interesse.

As amostras foram selecionadas e analisadas granulometricamente pelo método de pipetagem e peneiramento (Método da Pipeta de Robson) com eliminação prévia de matéria orgânica, seguindo os procedimentos do Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc-USP.

Para a caracterização mineralógica dos solos, a fração argila foi preparada em lâmina para análise por Difração de Raios X com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (X/D5000-Siemens), no Laboratório de Difração de Raios X – GMG/IGc-USP.

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi calculada pela soma dos cátions trocáveis ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) com acidez potencial ( $\text{H}^+$  +  $\text{Al}^{3+}$ ) no Laboratório de Fertilidade dos Solos da ESALQ-USP. Os valores de pH dos solos foram determinados pelo método de Raij *et al.* (1987), que implica na medição potenciométrica da atividade hidrogeniônica no sobrenadante das misturas de solo/KCl (1N) e solo/ $\text{H}_2\text{O}$  na proporção 10 mL : 25 mL (solo:solução). A determinação de  $\Delta\text{pH}$  foi obtida por  $\text{pH H}_2\text{O} - \text{pH KCl}$  (Tan, 1982).

A caracterização química total do solo foi efetuada através de Espectrofotometria por Fluorescência de Raios X (PW2400-Phillips, segundo procedimentos do Laboratório de Fluorescência de Raios X do IGc da USP.

Para a determinação de íons totais (adsorvidos e intersticiais) efetuaram-se extrações com HNO<sub>3</sub> 8M (Marques, 2003). Os íons intersticiais foram extraídos com água destilada segundo o método de Hypólito *et al.* (2009).

A solução foi analisada por Cromatografia Líquida (ânions) no Laboratório de Hidrogeoquímica II, CEPAS – IGc/USP e por ICP-OES (cátions) no Laboratório ACTLABS do Canadá.

### **Amostra de água subterrânea**

As amostras de águas foram analisadas quimicamente para determinação dos cátions por Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama (AAC), Modelo CGAA 7000 BC, e as análises químicas de ânions foram analisadas por Cromatografia Líquida (Dionex 2010 i), realizadas no Laboratório de Hidrogeoquímica II, CEPAS – IGc/USP.

## **4.3 Modelagem matemática de fluxo e transporte**

Neste trabalho foi utilizado o modelo “USGS Modular 3D Finite Difference Groundwater Flow Model” conhecido como Visual MODFLOW (McDonald & Harbaugh, 1988), e o “Modular 3D Finite Difference Mass Transport Model” - MT3DMS.

O Visual Modflow é um dos softwares mais conhecidos e utilizados para a modelagem numérica de fluxo e transporte de contaminantes em 3 dimensões. As principais vantagens observadas são: a rapidez e facilidade para simular diferentes cenários após a definição do modelo conceitual, a boa interação com o usuário, a atualização constante, o desenvolvimento de programas compatíveis e a boa interface com programas gráficos. Já as principais limitações destes softwares são: (1) considerar apenas a zona saturada para efeito de simulação de transporte; para mitigar erros, no presente modelo, foram realizadas simplificações na etapa de discretização. (2) Não permitir representar camadas descontínuas (lentes irregulares); optou-se em adelgaçar as camadas e/ou atribuir lhes parâmetros semelhantes para mitigar distorções significativas.



## 5 Resultados experimentais - Áreas A, B, C e D

### 5.1 Solo

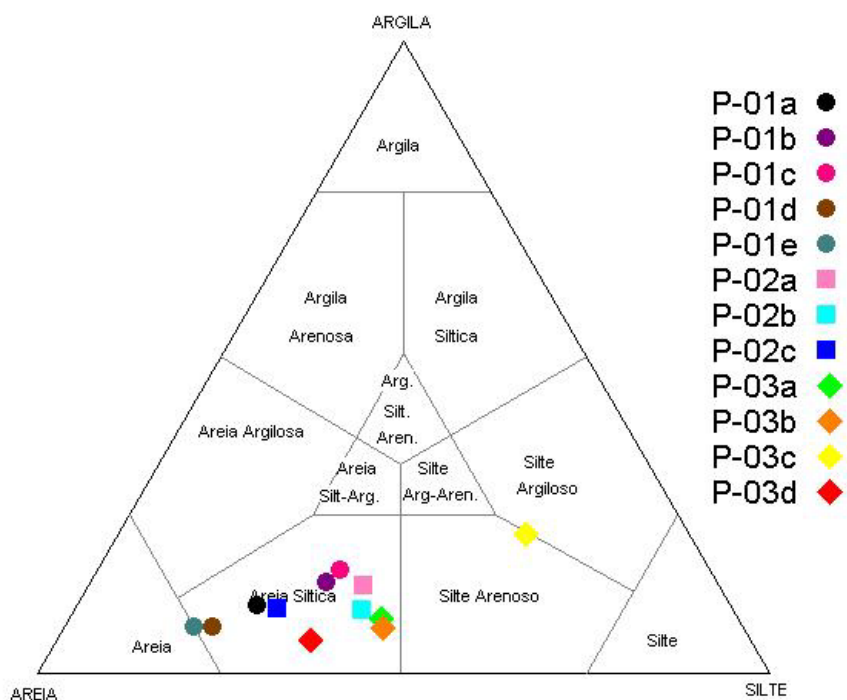
#### Análise granulométrica

As amostras de solo das perfurações P-01, P-02 e P-03 foram selecionadas e analisadas granulometricamente e os resultados das análises podem ser observados na Tabela 5.1. A Figura 4.1 mostra a localização das áreas de estudo.

**Tabela 5.1** – Análise granulométrica dos pontos de amostragem

Área	Amostra	Profundidade (m)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
<b>A</b>	<b>P-01a</b>	0,00 a 0,70	10,81	24,06	64,16
	<b>P-01b</b>	0,70 a 1,30	14,38	31,34	52,78
	<b>P-01c</b>	1,30 a 2,10	16,11	32,17	49,95
	<b>P-01d</b>	2,10 a 2,80	7,34	19,66	71,70
	<b>P-01e</b>	2,80 a 3,40	7,54	17,22	75,17
<b>B</b>	<b>P-02a</b>	0,00 a 0,30	14,17	37,33	49,14
	<b>P-02b</b>	0,40 a 1,20	10,50	36,93	52,47
	<b>P-02c</b>	1,20 a 2,10	10,40	27,19	62,13
<b>C</b>	<b>P-03a</b>	0,00 a 0,40	8,77	42,45	48,59
	<b>P-03b</b>	0,40 a 1,20	7,24	44,23	49,95
	<b>P-03c</b>	1,40 a 2,00	22,33	56,10	22,56
	<b>P-03d</b>	2,00 a 3,20	5,40	34,43	59,90

Os resultados foram projetados em diagrama triangular (Figura 5.1) e classificado segundo Shepard (1954).

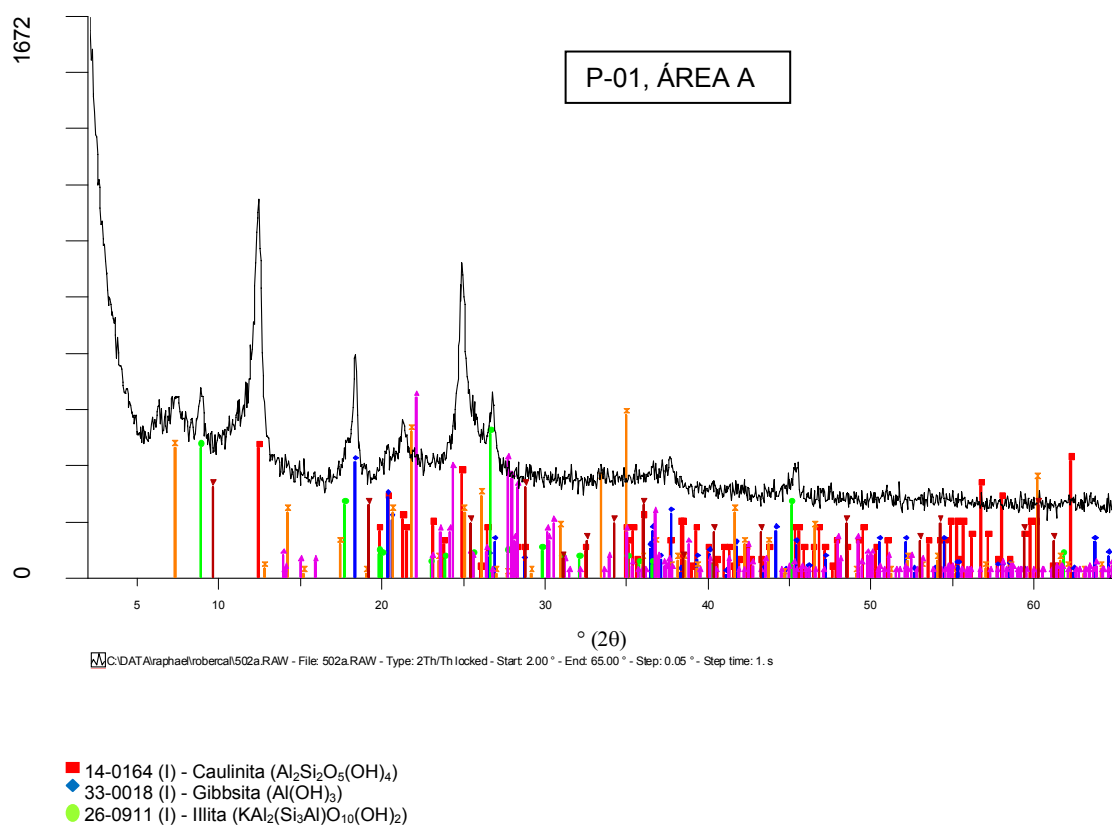


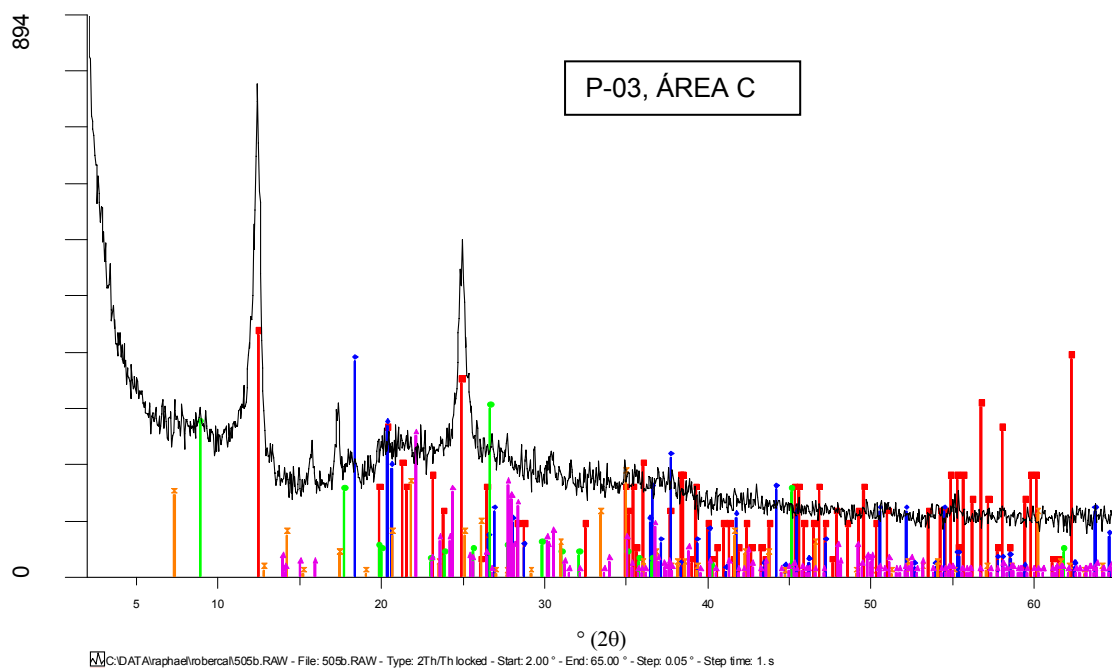
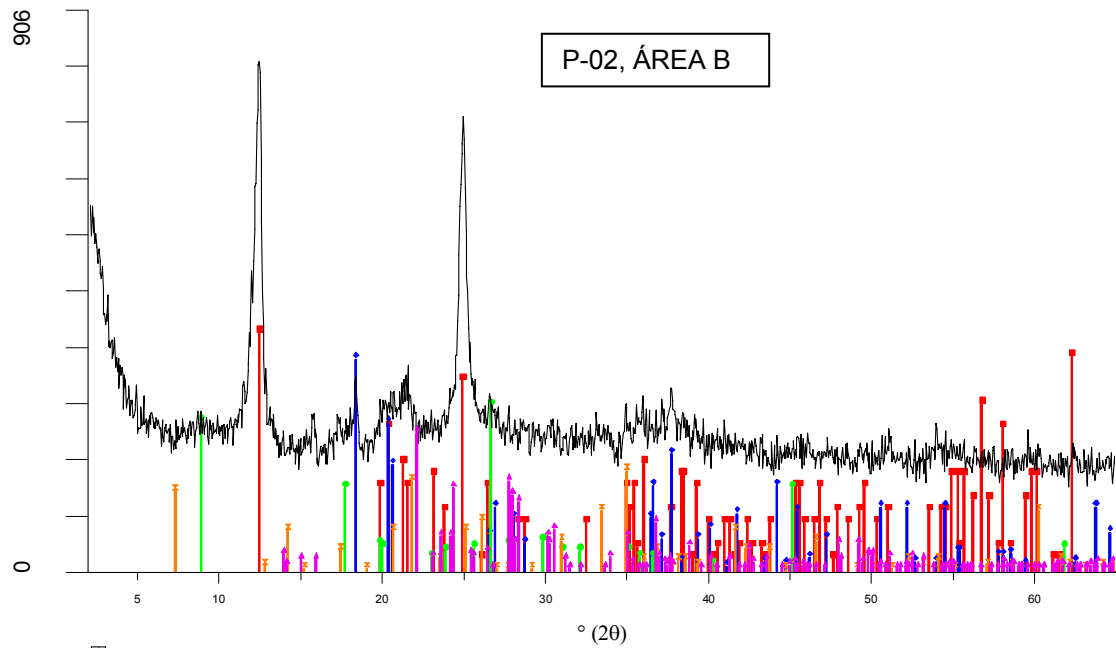
**Figura 5.1** – Diagrama triangular de Shepard (1954).

As projeções efetuadas no Diagrama de Shepard mostram para as três áreas predomínio da fração areia - areia siltica, exceção feita à amostra P-03c (Área C) que se situa no limite entre silte argiloso e silte arenoso.

### Analises mineralógicas

Devido à homogeneidade mineralógica dos materiais analisados, será apresentado apenas um difratograma representando as análises mineralógicas de cada um dos poços P-01, P-02 e P-03, localizados nas Áreas A, B e C respectivamente (Figura 5.2).





**Figura 5.2** – Difratomogramas das amostras P-01(a – e), P-02 (a – c) e P-03 (a – d).

A mineralogia das áreas de estudo são constituídas essencialmente por caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e illita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Segundo Gameiro (2001), a intensa precipitação e a distribuição pluviométrica irregular favorecem a formação destes minerais. A mica presente nos sedimentos, no caso a illita, a exemplo da caulinita é oriunda de intemperismo das rochas granito-gnáissicas da Serra do Mar, o que caracteriza origem alóctone.

## pH

Os resultados de pH determinados com  $\text{H}_2\text{O}$  e KCl, e os valores de  $\Delta$  pH estão apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Resultados das determinações de pH e  $\Delta$  pH do solo.

Área	Amostra	pH		$\Delta$ pH
		$\text{H}_2\text{O}$	KCl	
A	P-01a	6,6	4,3	+ 2,3
	P-01b	5,1	4,1	+ 1,0
	P-01c	5,1	4,2	+ 0,9
	P-01d	5,6	4,5	+1,1
	P-01e	4,9	4,2	+ 0,7
B	P-02a	8,1	7,8	+ 0,3
	P-02b	7,3	6,8	+ 0,5
	P-02c	8,3	7,8	+ 0,5
C	P-03a	6,8	6,3	+ 0,5
	P-03b	7,5	6,5	+ 1,0
	P-03c	8,2	6,8	+ 1,4
	P-03d	7,9	6,8	+ 1,1

Os resultados de  $\Delta$ pH obtidos a partir da análise do pH mostram valores positivos variando entre +0,3 e +2,3. Valores positivos de  $\Delta$ pH indicam presença predominante de cargas negativas nas partículas coloidais, aptas a adsorverem cátions (Tan, 1982).

## Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os resultados das determinações de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Matéria Orgânica (M.O.) do solo encontram-se na Tabela 5.3.

• **Tabela 5.3** – Resultados das determinações de Matéria Orgânica e CTC do solo.

Área	Amostra	M.O.	CTC a pH 7,0	V	m
		g kg <sup>-1</sup>	mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	%	
A	P-01a	11	26,8	22	41
	P-01b	23	55	20	42
	P-01c	26	64,5	24	24
	P-01d	12	33	33	8
	P-01e	9	25,3	33	27
B	P-02a	9	118,8	99	0
	P-02b	10	45,1	98	0
	P-02c	9	97,6	99	0
C	P-03a	10	54	96	0
	P-03b	8	24,4	71	0
	P-03c	10	61,5	87	0
	P-03d	7	46,6	87	0

As médias de **CTC** das amostras das Áreas A, B e C são, nessa ordem, 40,92; 86,96 e 46,62 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> que correspondem a 4,1; 8,7 e 4,7 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> respectivamente. Os resultados da CTC encontrados na área de estudo são considerados baixos, característicos de regiões tropicais, onde os solos são intemperizados, predominando argilas de baixa atividade de adsorção e teor baixo a médio de matéria orgânica (Lopes & Guilherme, 2004).

Valores baixos de CTC confirmam a composição mineral dos materiais estudados, ou seja, predomínio de caulinita (argilomineral 1:1), e baixos teores de M.O.. É de se levar em conta também a presença de óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro.

O **V** expresso na tabela acima representa a porcentagem de saturação por bases da CTC a pH 7,0. Este parâmetro reflete os sítios de troca de cátions dos materiais coloidais ocupados por bases, ou seja, é a porcentagem de cargas negativas, passíveis de troca a pH 7,0, ocupadas por Ca, Mg, K e , às vezes, Na (Lopes & Guilherme, 2004). Os valores de **V%** das amostras das Áreas B e C são bem superiores aos da Área A, indicando que aproximadamente 99% (Área B) e 85% (Área C) dos pontos de troca de cátions potencial do complexo coloidal do solo estão ocupados por bases nas amostras de solo destas áreas. Isto mostra que a Área A, tomada como referência (branco), justifica esta denominação com base nos valores baixos de **V** (média de 26%).

Segundo Lopes & Guilherme (2004) o valor de **m** significa a porcentagem de saturação por alumínio, que reflete o teor de cargas negativas do solo, próximos ao pH natural, ocupada por Al trocável. Em geral, quanto mais ácido é um solo, maior o teor de Al trocável em valor absoluto, menores os teores de Ca, Mg e K, menor a soma de bases e maior a porcentagem de saturação por alumínio. As amostras da Área A apresentam valores elevados de **m%** comparado aos valores de B e C (**m%** = 0). Os resultados da porcentagem de saturação por Al na Área A podem estar relacionados com pH do solo que apresentam valores com características ácidas para as amostras desta área, sendo coerente com os resultados de **V%**.

### Analises químicas

Os resultados das análises químicas do solo por Fluorescência de Raios X encontram-se nas Tabelas 5.4 e 5.5.

**Tabela 5.4** - Análises químicas dos constituintes maiores (a) em (%) e elementos traço (b) em (mg/kg) das amostras de solo das Áreas A, B e C, obtidas através da Espectrometria por Fluorescência de Raios X.

(a)

Compostos	Área A					Área B			Área C			
	P-01a	P-02b	P-01c	P-01d	P-01e	P-02a	P-02b	P-02c	P-03a	P-03b	P-03c	P-03d
SiO <sub>2</sub>	69,45	69,33	68,98	72,91	73,98	63,45	64,61	68,31	63,56	65,51	56,86	70,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,50	13,37	13,47	12,04	10,66	19,52	18,49	16,30	19,76	19,41	20,84	14,00
MnO	0,08	0,09	0,09	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,08	0,07	0,05
MgO	1,12	1,49	1,46	1,32	1,19	0,65	0,69	0,71	1,01	1,00	1,59	1,90
CaO	0,13	0,33	0,32	0,23	0,17	0,25	0,59	0,49	0,19	0,08	0,30	0,35
Na <sub>2</sub> O	0,41	0,31	0,29	0,23	0,27	0,41	0,26	0,24	0,46	0,18	0,37	0,26
K <sub>2</sub> O	2,18	1,84	1,82	2,21	1,95	1,53	1,57	1,78	1,92	1,23	2,51	2,05
TiO <sub>2</sub>	0,81	0,78	0,79	0,68	0,61	0,84	0,82	0,73	0,78	0,71	1,17	0,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,09	0,09	0,06	0,04	0,12	0,12	0,09	0,13	0,08	0,07	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,78	5,62	5,66	5,69	6,94	5,79	5,22	4,83	4,95	4,64	8,05	5,33
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,91	7,02	7,46	4,65	4,11	7,86	7,62	6,29	7,81	7,88	8,74	5,08
<b>Total</b>	100,44	100,27	100,43	100,10	99,97	100,48	100,05	99,84	100,61	100,81	100,56	100,15

H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> - Perda ao fogo.

(b)

Elementos	Área A					Área B			Área C			
	P-01a	P-02b	P-01c	P-01d	P-01e	P-02a	P-02b	P-02c	P-03a	P-03b	P-03c	P-03d
Cr	62	62	67	68	57	49	24	60	40	12	53	<13
Cu	30	26	26	26	19	21	14	10	22	10	10	9
Ni	34	27	30	25	24	27	16	14	25	12	14	12
Pb	29	24	28	12	6	57	270	228	63	252	280	281
Zn	94	84	87	73	70	77	64	63	90	52	76	62

As análises químicas dos constituintes maiores, nas três áreas mostram amplo predomínio de sílica e óxidos de alumínio e ferro.

Não foi identificada concentração acima dos valores de referência CETESB para solo em área industrial. Entretanto deve ser salientado que as concentrações de Pb nas Áreas B e C são significativamente maiores (entre 57 e 281 mg/kg) em relação a Área A (< 29 mg/kg), confirmando os resultados anteriores deste trabalho.

### Extrações aquosa e nítrica

Para determinação de íons associados ao solo, foram efetuados tratamentos com água (Hypólito, 2009) para determinação da concentração de íons intersticiais e HNO<sub>3</sub> (8M), para extração total (Marques, 2003). Os resultados de extração seletiva em água podem ser observados na Tabela 5.5 (a) e (b), bem como os resultados em meio nítrico na Tabela 5.5 (c).

**Tabela 5.5** – Extração seletiva de ânions (a) e cátions (b) do solo em água, e extração seletiva de cátions do solo com HNO<sub>3</sub> (c).

(a)

Localização	Ânions - mg/kg	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	Limites de detecção	0,40	1,90
Área A	P-01a	< LD	47,00
	P-01b	< LD	40,00
	P-01c	< LD	42,60
	P-01d	< LD	38,40
	P-01e	< LD	36,50
Área B	P-02a	2,50	304,00
	P-02b	5,10	93,40
	P-02c	6,40	29,00
Área C	P-03a	3,60	42,30
	P-03b	6,60	129,00
	P-03c	1,60	102,00
	P-03d	1,40	161,00

LD – Limite detecção do equipamento.

**(b)**

Localização	Cátions – mg/kg	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn
	Limite de detecção	0,2	0,05	1	0,03	0,02	0,001	0,001	0,05
Área A	<b>CETESB * industrial</b>	-	<b>400</b>	-	<b>130</b>	<b>600</b>	<b>20</b>	<b>900</b>	<b>2000</b>
	P-01a	41,00	<0,05	58,00	0,39	0,34	0,006	0,13	0,76
	P-01b	42,40	0,10	75,00	0,20	0,37	0,005	0,15	0,62
	P-01c	57,50	0,19	84,00	0,36	5,76	0,006	0,22	0,96
	P-01d	49,70	0,12	76,00	0,14	0,58	0,003	0,23	1,17
	P-01e	37,60	0,09	56,00	0,14	0,19	0,006	0,16	0,56
Área B	P-02a	27,70	0,09	17,00	0,82	0,34	0,01	0,20	1,11
	P-02b	71,50	0,69	28,00	0,26	0,40	0,004	1,64	0,51
	P-02c	93,20	0,59	49,00	0,24	0,52	0,005	0,57	0,98
Área C	P-03a	36,00	0,81	17,00	0,36	1,30	0,003	0,23	0,50
	P-03b	29,30	0,18	13,00	0,49	0,32	0,002	0,50	0,65
	P-03c	59,30	0,29	60,00	0,29	1,35	0,007	0,21	0,82
	P-03d	131,00	0,49	100,00	0,27	0,59	0,007	0,18	0,77

\* - Limite de intervenção CETESB para área industrial

**(c)**

Localização	Cátions – mg/kg	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn
	Limite de detecção	0,2	0,05	1	0,03	0,02	0,001	0,001	0,05
Área A	<b>CETESB * industrial</b>	-	<b>400</b>	-	<b>130</b>	<b>600</b>	<b>20</b>	<b>900</b>	<b>2000</b>
	P-01a	>2000	4,80	3180	3,80	12,00	0,08	16,10	26,00
	P-01b	>2000	10,20	>10000	3,50	20,70	0,09	19,00	22,70
	P-01c	>2000	11,80	9680	15,20	20,00	0,09	19,00	26,40
	P-01d	>2000	5,60	5750	3,00	10,20	0,05	10,40	15,80
	P-01e	>2000	5,20	3520	3,40	15,90	0,06	15,30	12,40
Área B	P-02a	>2000	4,80	3100	4,40	9,90	0,06	32,10	30,40
	P-02b	>2000	7,50	3350	5,20	11,30	0,07	34,00	57,30
	P-02c	>2000	5,90	3320	4,50	14,00	0,07	29,30	36,00
Área C	P-03a	>2000	2,60	2340	3,10	10,20	0,05	26,20	14,00
	P-03b	>2000	2,00	1320	4,80	4,80	0,04	48,60	11,50
	P-03c	>2000	11,00	7360	9,80	20,30	0,04	20,30	23,50
	P-03d	>2000	4,40	1970	4,50	10,50	0,06	12,60	9,60

\* - Limite de intervenção CETESB para área industrial

Não foram identificadas concentrações acima dos valores de referência CETESB, cabendo salientar, no entanto, para os ânions estudados não existem padrões nacionais nem internacionais de comparação. Contudo para análise dos ânions, na Área A se observa em geral valores menores de nitrito e nitrato que nas Áreas B e C.



## 5.2 Água subterrânea

São apresentados a seguir os resultados de campo e laboratoriais das águas dos poços de monitoramento localizados nas Áreas A, B, C e D.

### Parâmetros físico-químicos

A concentração de íons em águas naturais acha-se intimamente associado aos fenômenos como de sorção (sorção e adsorção), dessorção, precipitação/dissolução, etc. Estes fenômenos, por sua vez, encontram-se na dependência de parâmetros como pH, potencial redox (Eh), condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD) e alcalinidade que são apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6** – Parâmetros químicos e físico-químicos das águas subterrâneas obtidos em campo.

Área	Identificação	pH	Eh (V)	CE (uS/cm.s)	OD (mg/L)	Alcalinidade (mg dm <sup>-3</sup> CaCO <sub>3</sub> )
A	P-01	5,96	+ 0,14	159	2,85	4,11
B	P-02	7,82	+ 0,08	647	1,53	106,94
C	P-03	6,90	+ 0,16	662	1,36	34,14
D	P-04	6,31	- 0,04	630	1,42	0,82

A temperatura média da água subterrânea foi de 26,4 °C. Os valores de pH das águas subterrâneas apresentaram pequenas variações (média de 6,7), com exceção da amostra do P-02 localizado na Área B com pH 7,82, valor que pode estar associado com o uso pretérito da área que estocavam-se matéria prima, particularmente uréia.

As águas dos poços apresentam características oxidantes, exceção feita ao P-04 (Área D) que se apresenta ligeiramente oxidante.

O total de sólidos dissolvidos (TSD) e a força iônica (I) calculados a partir dos resultados da condutividade elétrica das águas subterrâneas das Áreas B, C e D, apresentaram resultados semelhantes com valores médios de 485 mg/L para TSD e  $1,0 \times 10^{-2}$  para I, na Área A os valores de TSD e I obtidos a partir da condutividade elétrica foram 119,25 mg/L e  $2,5 \times 10^{-3}$  respectivamente. O fato de as águas subterrâneas das Áreas B, C e D apresentarem valores elevados de TSD e força iônica em comparação com a Área A (branco) pode estar relacionado com práticas passadas.

A alcalinidade é devida principalmente aos carbonatos e bicarbonatos e, secundariamente, aos íons hidróxidos, silicatos, boratos, fosfatos e amônio. A alcalinidade total é a soma da alcalinidade produzida por todos esses íons (Russell, 1982). Observa-se nas Áreas B e C teores altos de alcalinidade, cabe salientar que

essas Áreas durante décadas foram utilizadas para estocagem de matéria prima, como já dito anteriormente.

### Analises químicas

Os dados analíticos referentes às amostras de água subterrânea encontram-se nas Tabelas 5.7 e 5.8.

**Tabela 5.7** - Resultados analíticos dos ânions da água subterrânea em mg/L.

Área	Identificação	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
A	P-01	0,03	0,06
B	P-02	0,34	8,93
C	P-03	0,08	1,75
D	P-04	<LD	<LD
<b>CETESB / Portaria 518</b>		<b>1</b>	<b>10</b>

LD – Limite de detecção do equipamento.

**Tabela 5.8** - Resultados analíticos dos cátions da água subterrânea em mg/L (em azul valores acima do limite CETESB).

Área	Identificação	Al	Fe <sup>total</sup>	Ni	Pb
A	P-01	0,26	0,42	ND	ND
B	P-02	0,42	0,04	0,09	0,58
C	P-03	0,24	0,25	0,20	1,39
D	P-04	0,33	0,33	0,10	0,54
<b>CETESB</b>		<b>0,20</b>	<b>0,30</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>

ND – Não detectado.

Os ânions deste trabalho, para os quatro poços investigados, encontram-se abaixo dos valores recomendados pela CETESB / Portaria 518.

A concentração de Al apresentou-se acima dos valores orientadores recomendados pela CETESB nos quatro poços analisados, e o Fe ultrapassou os valores de referência nos poços P-01 e P-04. A presença dos íons Al e Fe na água subterrânea, apesar dos valores de pH incompatíveis, significa presença de Al(OH)<sub>3</sub> aq e Fe(OH)<sub>3</sub> aq ou suas estabilidades em meio com elevado conteúdo iônico ( $I = 1,0 \times 10^{-2}$ ) e/ou na forma de complexos orgânicos tendo a natureza das atividades industriais das áreas com elevados teores de substâncias orgânicas.

As concentrações de Pb e Ni apresentaram-se acima dos valores de referência recomendados pela CETESB nos poços P-02, P-03 e P-04. O poço P-01 localizado na Área A, tomada como referência (branco), não apresentou concentrações para estes cátions na água subterrânea. Isto poderia indicar que os valores anômalos encontrados nos poços das Áreas B, C e D estão diretamente relacionados à maneira como eram estocadas e manipuladas as matérias primas, bem

como a prática de enterrar resíduos no próprio terreno, atividade que era comumente realizada pelas indústrias nas décadas passadas.

## 6 Dados totais da área

Os dados do levantamento planialtimétrico dos poços, os dados construtivos dos poços, bem como os resultados de análises químicas e físico-químicas das águas subterrânea e superficial, que foram cedidos pela empresa de consultoria ambiental que atuou na área de estudo, permitiram efetuar a interpretação do teste de permeabilidade, assim como, confeccionar um modelo matemático de fluxo e transporte.

### 6.1 Testes de permeabilidade

Na **Tabela 6.1** são apresentados os resultados dos testes de condutividade hidráulica realizados em campo. As observações de campo indicam que o solo é formado predominantemente por areia muito fina silto-argilosa.

**Tabela 6.1** – Dados dos testes de permeabilidade

Localização	Poço de monitoramento	Condutividade hidráulica (cm/s)
Área B	PM-02	$1,00 \times 10^{-5}$
Área C	PM-03	$2,17 \times 10^{-3}$
Área J	PM-31	$3,13 \times 10^{-5}$
Área I	PM-50	$3,19 \times 10^{-5}$
Área I	PM-59	$1,07 \times 10^{-4}$

Uma estimativa da condutividade hidráulica na área de estudo, foi efetuada neste trabalho a partir da média simples dos resultados obtidos nos poços indicados na Tabela 6.2. Desta forma, considera-se que a condutividade hidráulica média na área é  $4,7 \times 10^{-4}$  cm/s.

### 6.2 Parâmetros determinados in situ

Durante a amostragem da água subterrânea e superficial, efetuada nos poços de monitoramento e no Rio Perequê pela empresa de consultoria em abril/2007, foram realizadas determinações *in situ* de pH, Condutividade Elétrica (uS/cm.s), Temperatura (°C), Oxigênio Dissolvido (mg/L) e Eh (mV). Na Tabela 6.2 estão apresentados os dados dos parâmetros físico-químicos obtidos em campo nos poços existentes (PM) na área de estudo, bem como em amostras coletadas no Rio Perequê (RP).

**Tabela 6.2** – Medições de parâmetros *in situ* da água superficial e subterrânea.

Identificação	Temperatura (°C)	Condutividade elétrica (uS/cm.s)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	pH	Eh (mV)
RP-01	27,03	22	-	6,93	-29,1
RP-02	26,79	23	-	6,54	-22,1
RP-03	26,35	24	-	6,48	-130,8
PM-06	25,38	108	0,19	5,68	-265,0
PM-08	23,73	202	0,34	6,31	-100,7
PM-09	24,72	546	0,08	6,74	-263,8
PM-10	24,82	611	0,09	6,73	-242,1
PM-13	23,83	223	3,93	6,67	-54,6
PM-14	24,89	173	1,89	6,13	-233,0
PM-20	26,88	348	0,50	5,97	-270,3
PM-24	23,87	85	1,77	5,88	49,6
PM-25B	23,92	107	0,19	7,79	-248,7
PM-26A	25,94	107	0,46	5,92	-31,2
PM-26B	24,07	369	0,23	6,83	-147,8
PM-27A	26,29	161	2,42	6,60	-94,4
PM-27B	25,45	113	0,15	7,76	-123,0
PM-28A	26,03	346	1,42	6,18	-85,6
PM-28B	25,46	716	0,43	7,45	-144,2
PM-29A	24,06	121	0,28	6,29	-74,7
PM-29B	23,69	129	0,17	7,19	-220,2
PM-30A	25,83	81	0,73	5,71	9,7
PM-30B	29,30	249	1,03	7,37	0,5
PM-31	25,72	64	0,36	6,33	-52,4
PM-39	24,98	652	-	5,00	49,2
PM-40	22,09	2678	-	7,72	-113,9
PM-41	23,14	758	2,95	6,35	-130,1
PM-42	21,98	631	-	5,83	60,3
PM-43	22,36	845	-	6,24	-31,9
PM-44	26,54	928	0,74	6,90	-81,9
PM-45	23,57	192	0,44	6,54	-52,2
PM-46	27,78	351	0,21	7,00	-117,2
PM-47	27,92	152	0,14	5,98	-254,4
PM-48	26,64	320	2,36	9,00	-203,2
PM-50	27,25	154	2,00	6,40	-81,2
PM-51	25,26	235	1,46	6,20	-99,8
PM-52	27,31	159	0,45	6,32	-104,9
PM-53	23,64	182	-	5,29	143,4
PM-54	25,92	53	1,43	5,81	33,8
PM-55	22,78	608	-	6,01	108,8
PM-56	23,37	679	-	6,40	-75,6
PM-57	26,95	610	0,08	7,09	-250,3
PM-58	29,31	464	0,54	6,67	-229,3
PM-59	27,44	190	0,49	6,47	-81,2
PM-60	25,28	184	4,62	7,28	48,4
PM-61	24,06	281	-	5,57	3,0

A Tabela 6.3 apresenta um quadro geral das medições dos parâmetros físico-químicos obtidos da área.

**Tabela 6.3** – Quadro geral das medições dos parâmetros físico-químicos.

Fonte	Parâmetros físico-químicos				
	Temperatura (°C)	Condutividade elétrica (uS/cm.s)	Oxigênio dissolvido (mg/L)	pH	Eh (mV)
	Média	Média	Média	Média	Média
Rio Perequê	26,72	23,00	8,00	6,65	-60,67
Água subterrânea	25,41	396,5	0,95	6,52	-94,31

Podem-se observar, pelos valores apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.4 que a Temperatura apresentou, de um modo geral, valores elevados, acima de 25°C; a Condutividade Elétrica, nas amostras coletadas no Rio Perequê, apresentou o valor médio de 23,0 uS/cm, enquanto que as amostras de água subterrânea apresentaram valores deste parâmetro bastante diversos (entre 53 uS/cm no PM-54 e 2678 uS/cm no PM-40), indicando uma alteração na composição da água e uma maior presença de sais dissolvidos na mesma, como ocorre no setor do PM-40, que se situa em uma das áreas onde existiam resíduos industriais enterrados; o Oxigênio Dissolvido da água subterrânea obteve uma média de 0,95 mg/L, indicando um ambiente tendendo a oxidante, porém, observa-se em aproximadamente 50% dos poços valores menores que 0,5 mg/L, que é característico de ambiente redutor; o pH da amostragem apresentou uma tendência ácida para o Rio Perequê e para a água subterrânea; para o Eh foram obtidos, no Rio Perequê, valores entre -130,8 e -22,1 mV característico de ambiente redutor, e para a água subterrânea entre -270,3 mV (PM-20) e 143,4 mV (PM-53), demonstrando que o ambiente em subsuperfície tem características de meio redutor a oxidante.

### **6.3 Resultados analíticos da série nitrogenada das águas superficial e subterrânea.**

#### **Água Superficial**

Com o objetivo de avaliar a qualidade da água do Rio Perequê foram coletadas amostras de água superficial em três pontos distintos, na porção montante, no centro e

a jusante em relação à área de estudo (Figura 4.1). Na Tabela 6.4 se apresentam os resultados analíticos das amostras de água superficial do Rio Perequê.

**Tabela 6.4** – Resultados analíticos de série nitrogenada em água superficial (mg/L).

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem			LQ	Valores de Referência
	Rio Perequê				
	Montante	Central	Jusante		
	RP-01	RP-02	RP-03		
Amônia como N	<0,2	<0,2	<0,2	0,2	<b>3,7</b>
Nitrogênio Kjeldahl Total	<0,4	<0,4	<0,4	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	<0,4	<0,4	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	<b>0,32</b>	<0,3	<b>0,35</b>	0,3	<b>10</b>
Nitrito como N	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<b>1</b>

Não foram detectadas concentrações para amônia, nitrogênio Kjeldahl total, nitrogênio orgânico e nitrito. Para nitrato foram detectadas concentrações nas amostras a montante (RP-01) e jusante (RP-03), porém com valores bem inferiores ao limite CONAMA 357. Os dados da Tabela 6.5 mostram que a água do Rio Perequê não estava sendo afetada, no período em que foi efetuada a amostragem, pela descarga procedente do aquífero livre da área de estudo.

### Água subterrânea

Foram amostrados, em abril de 2007, quarenta e cinco poços de monitoramento existentes na área. Os resultados das análises químicas da água subterrânea (série nitrogenada) estão apresentados na Tabela 6.5, incluindo os resultados da campanha pós-remoção de solo e rejeitos sólidos efetuada em setembro de 2005.

**Tabela 6.5 – Resultados analíticos de série nitrogenada em água subterrânea (mg/L).**

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-01		PM-02		PM-03		PM-04		PM-06		PM-08			
	ÁREA A		ÁREA B		ÁREA C		ÁREA D		Setor J		Cerca - Rodovia Piaçaguera (SP-55)			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	<0,2	<0,2	240	4,2	10	2,45	28	25	0,66	0,56	2,23	6,5	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	<0,4	<0,4	252	4,2	11,4	2,64	33	26	1,06	0,76	2,65	6,6	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	<0,4	<0,4	12	<0,4	1,4	<0,4	5	1	0,4	<0,4	0,42	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	0,93	<0,3	186	61,5	105	5,05	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	1,31	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	<0,02	<0,02	0,54	0,23	0,55	0,095	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-09		PM-10		PM-13		PM-14		PM-20		PM-24			
	Cerca - Rodovia Piaçaguera (SP-55)		Setor E		Cerca - Rodovia Piaçaguera (SP-55)		Cerca - Rodovia Piaçaguera (SP-55)		Portaria		Cerca - linha de transmissão			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	1,07	2,3	0,48	4,2	29,5	22,5	<0,2	<0,2	12,3	11,5	1,2	0,88	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	1,64	2,3	0,82	5,4	41	30	<0,4	<0,4	17	11,5	1,38	0,94	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	0,57	<0,4	<0,4	1,2	11,5	7,5	<0,4	<0,4	4,7	<0,4	<0,4	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3	1,9	<0,3	<0,3	<0,3	1,06	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-25B		PM-26A		PM-26B		PM-27A		PM-27B		PM-28A			
	Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	Na	0,4	0,42	0,56	Na	12,6	2,24	1,74	Na	0,41	2,95	12,5	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	Na	0,56	0,84	0,76	Na	13,6	2,32	1,74	Na	0,58	3,16	17	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	Na	<0,4	0,42	<0,4	Na	1	<0,4	<0,4	Na	<0,4	<0,4	4,5	0,4	---
Nitrato como N	Na	<0,3	<0,3	<0,3	Na	<300	<0,3	<0,3	Na	<0,3	0,61	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	Na	<0,02	<0,02	<0,02	Na	<20	<0,02	<0,02	Na	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

\*Na – Não analisado.

Tabela 6.5 – Resultados analíticos de série nitrogenada em água subterrânea (mg/L).

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-28B		PM-29A		PM-29B		PM-30A		PM-30B		PM-31			
	Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Cerca – Rio Perequê		Setor J			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	Na	68	7,2	6,6	Na	2,8	0,2	<0,2	Na	1,36	0,39	0,88	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	Na	68	7,2	6,6	Na	2,8	0,54	<0,4	Na	1,54	0,72	0,98	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	Na	<0,4	<0,4	<0,4	Na	<0,4	<0,4	<0,4	Na	<0,4	<0,4	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	Na	<0,3	4,64	<0,3	Na	<0,3	<0,3	<0,3	Na	<0,3	0,3	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	Na	<0,02	0,03	0,11	Na	<0,02	<0,02	<0,02	Na	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-39		PM-40		PM-41		PM-42		PM-43		PM-44			
	Setor K		Setor K		Setor K		Setor D		Setor D		Setor D			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	9,7	7,7	460	388	155	58,5	75	47	89	38	1,2	5,6	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	11,4	7,7	575	388	174	62	76	47	106	39	1,5	5,6	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	1,7	<0,4	115	<0,4	19	3,5	1	<0,4	17	1	<0,4	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	<0,3	0,58	2,42	<0,3	0,43	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	5,29	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	<0,02	0,2	1,13	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-45		PM-46		PM-47		PM-48		PM-50		PM-51			
	Cerca - linha de transmissão		Setor E		Setor E		Setor G		Setor I		Setor I			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	5,15	6,8	30	30	0,49	0,24	0,38	1,26	2,12	0,92	6,9	1,25	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	5,3	7,1	34,5	41	0,88	<0,4	0,94	1,36	2,84	0,92	7,4	1,6	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	<0,4	<0,4	4,5	11	<0,4	<0,4	0,56	<0,4	0,72	<0,4	0,5	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	1,09	<0,3	0,34	<0,3	6,85	<0,3	5,35	<0,3	0,53	<0,3	0,97	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	0,02	<0,02	0,12	<0,02	0,14	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

\*Na – Não analisado.



**Tabela 6.5 – Resultados analíticos de série nitrogenada em água subterrânea (mg/L).**

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem												LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-52		PM-53		PM-54		PM-55		PM-56		PM-57			
	Setor I		Setor J		Cerca - linha de transmissão		Setor C		Setor H		Setor G			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	7,2	7,6	0,28	<0,2	Na	0,35	15	13,6	40,8	24,5	0,3	1,05	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	7,8	7,6	0,6	<0,4	Na	0,68	16,5	14,8	47	33,2	0,9	5,8	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	0,6	<0,4	<0,4	<0,4	Na	<0,4	1,5	1,2	6,2	8,7	0,6	4,75	0,4	---
Nitrato como N	0,97	<0,3	0,47	<0,3	Na	<0,3	31,8	6,73	5,94	<0,3	0,51	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	Na	<0,02	0,14	<0,02	0,16	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	1

Parâmetros analisados (mg/L)	Pontos de Amostragem								LQ	Portaria 518 / CETESB (2005)
	PM-58		PM-59		PM-60		PM-61			
	Setor I		Setor I		Setor J		Setor J			
	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07	Set/05	Abr/07		
Amônia como N	7,6	3,85	7,6	1,05	0,21	<0,2	Na	3,5	0,2	1,5
Nitrogênio Kjeldahl Total	9,4	3,85	8,4	1,32	0,66	<0,4	Na	3,5	0,4	---
Nitrogênio Orgânico	1,8	<0,4	0,8	<0,4	0,45	<0,4	Na	<0,4	0,4	---
Nitrato como N	0,56	<0,3	5,36	<0,3	1,9	<0,3	Na	<0,3	0,3	10
Nitrito como N	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	Na	<0,02	0,02	1

\*Na – Não analisado.

A Amônia como N foi identificada em praticamente toda a unidade, sendo detectada em concentrações acima do limite estabelecido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde (1,5 mg/L) em boa parte dos poços de monitoramento localizados nas Áreas B, C, D, E, F, H e K, bem como em poços localizados nas áreas limítrofes do terreno (Rodovia Piaçaguera e Rio Perequê). A comparação com os resultados de 2005 apresentou variações nas concentrações, tanto para aumentos como para diminuições das concentrações nos poços amostrados. A maior concentração foi verificada no PM-40, situado próximo ao local onde ocorreu a remoção de resíduo enterrado e armazenamento de matéria prima (uréia).

O Nitrogênio Kjeldahl Total é a somatória da Amônia como N com o Nitrogênio Orgânico, não há valores de referência para este parâmetro. O Nitrogênio Orgânico, que é utilizado em fertilizantes, foi detectado em aproximadamente 20% dos poços monitorados, as concentrações variaram entre 1 mg/L (PM-26B e PM-43) e 11 mg/L (PM-46), não há valores de referência para o parâmetro mencionado.

O parâmetro Nitrato foi detectado nos poços PM-02, PM-03 e PM-55, com concentrações acima do limite de intervenção da CETESB (10 mg/L), o PM-02 apresentou a maior concentração deste parâmetro (61,5 mg/L), a comparação dos resultados obtidos na campanha anterior apresentou uma diminuição das concentrações em todos os poços onde este parâmetro foi detectado.

O nitrito não foi identificado, na última campanha, em concentrações acima dos limites de intervenção nos poços de monitoramento da área, a comparação com a amostragem anterior indicou uma diminuição geral dos teores de nitrito.

#### **6.4 Modelagem Numérica**

A modelagem matemática numérica objetivou avaliar o escoamento do fluxo subsuperficial e o transporte de compostos químicos, em escala local para área correspondente da antiga unidade industrial localizada em Cubatão-SP. Este trabalho teve como base as concentrações obtidas em todas as campanhas de amostragem, com ênfase na última, realizada em 2007.

Os resultados ratificaram as informações anteriores em relação aos compostos de interesse, indicando a presença de Amônia como nitrogênio em parte da área de estudo.

## 6.4.1 Modelo de fluxo

### Modelo conceitual e condições de contorno

As informações obtidas permitiram estabelecer as seguintes premissas para a elaboração do modelo de fluxo:

- Modelagem de fluxo em regime estacionário de cargas (cota potenciométrica constante) – esta opção foi em função de não existir um monitoramento regular que permitisse definir um modelo transiente, ou seja, que defina correlações entre posição do nível de água e variações sazonais.
- O Rio Perequê (Classe I, de acordo com a Resolução Conama nº 357 de 2005) foi considerado como condição de contorno (definido como fronteira de carga conhecida a partir das cotas definidas), como mostra a Figura 6.1. Para os demais limites foram adotadas condições de contorno de carga conhecida, com cotas baseadas na topografia e nas medidas de nível dos poços de monitoramento (condição de contorno do tipo 1 - carga determinada).
- Como limite superior foi utilizado a topografia da área, que é plana, com variação em termos de centímetros. As sondagens indicaram que até a profundidade média de 5,5 m aparecem materiais sedimentares constituídos por siltes argilosos a arenosos. Abaixo desta profundidade ocorre uma camada formada por sedimentos finos e areias, inconsolidadas com espessura média de 30 metros, sotoposta ao embasamento cristalino. Desta forma optou-se por estender a modelagem numérica até a cota de 35 m abaixo do nível do terreno, adotando-se que não exista interação entre os fluxos de água subterrânea, em meio poroso, acima e abaixo desta profundidade.
- A condutância adotada foi calculada através dos parâmetros físicos estimados em campo (espessura dos sedimentos de fundo e sua permeabilidade, largura e comprimento do corpo de água).
- Os perfis de sondagem e de poços de monitoramento mostram horizontes do solo com contato interdigitado e geometria lenticular em algumas seções geológicas. Este condicionamento gerou variabilidade hidrogeológica na área para o transporte dos compostos químicos.

### Delimitação da área de influência – área estudada

O modelo hidrológico foi gerado para uma área retangular com 901 m X 925 m (833425 m<sup>2</sup>). Na Figura 6.1 se mostra a área considerada para a modelagem e indica a localização do Rio Perequê.



**Figura 6.1** – Área considerada para a modelagem

Baseado em todos os dados topográficos disponíveis foi gerado o Modelo Digital do Terreno (Figura 6.2), usado para definir os limites superior e inferior do modelo numérico.



- Litologia 1 – Alternância entre silte argiloso com presença de areia em diferentes porcentagens;
- Litologia 2 – Sedimentos finos e areias da Planície Costeira;
- Litologia 3 – Embasamento cristalino.

É possível observar variações locais na distribuição dos litotipos, como a presença localizada de aterro e de lentes. Nestes pontos as células receberam propriedades hidráulicas diferenciadas para aproximar a discretização à condição real.

#### Discretização horizontal

A discretização horizontal buscou representar as principais particularidades quanto aos aspectos geológicos e hidrológicos. Além das feições do terreno a discretização considerou as prováveis fontes do local. A área foi dividida em 101 linhas e 102 colunas, totalizando 10302 células por camada e 30906 células para o modelo. A área média das células é de 8,92 m X 9,06 m, com um maior detalhamento da área da antiga unidade industrial.

A Figura 6.3 apresenta a grade do modelo. É possível observar que se manteve a relação de tamanho entre as células vizinhas e as relações entre larguras e comprimentos das células, prevenindo erros em função do arranjo da grade. Em função dos dados obtidos e distribuição dos poços à grade mostrou-se adequada.



**Figura 6.3** – Grade do modelo

### **Informações hidrogeológicas**

O valor do coeficiente de armazenamento não foi necessário na modelagem, uma vez que o modelo é baseado no regime estacionário. Os valores de condutividade hidráulica obtidos em campo (Tabela 6.2) foram aplicados no modelo. Para a extrapolação dos dados foi utilizado o método da Krigagem. Observa-se uma boa correspondência entre as litologias e os valores de condutividade hidráulica. Como não existem informações sobre a camada inferior (embasamento/horizonte saprolítico), foi realizada a análise de sensibilidade do modelo para avaliar a influência deste parâmetro e foi utilizado o valor mais adequado em função do processo de calibração.

Os demais parâmetros utilizados na modelagem podem ser observados na Tabela 6.6. Em função da heterogeneidade textural e dos graus de compactação,

ensaios diretos para mensurar a porosidade total e efetiva podem gerar distorções significativas quando da transposição da escala de amostra de mão para escalas de camadas. Optou-se em utilizar dados bibliográficos que representem o conjunto dos materiais.

**Tabela 6.6** – Informações aplicadas à modelagem.

Litologias	Sy (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	nt	ne
Litologia 1	0,15	0.25	0.15
Litologia 2	0.15 a 0.18	0.2 a 0.25	0.10 a 0.15
Litologia 3	*	0.10	0.5

**OBS.** Sy: capacidade de campo; ne: porosidade efetiva, nt porosidade total, \* Considerado desprezível.

### Calibração do modelo de fluxo

Para a calibração do modelo de fluxo foram utilizados os dados de nível de água medidos em abril de 2007. Representam os dados da campanha mais atual com medição de todos os poços de monitoramento no mesmo período. A posição do nível de água subterrânea é expressa em termos de cota absoluta.

Durante o procedimento de calibração a recarga foi alterada com o objetivo de criar um modelo que resultasse em uma menor diferença entre cargas calculadas e medidas nos poços de monitoramento. A Tabela 6.7 apresenta as cargas utilizadas no modelo. Os poços PM-25B, 26B, 27B, 28B, 29A, 30B são oriundos de pares multinível, e não foram utilizados na calibração de fluxo.

**Tabela 6.7** – Cargas utilizadas na calibração do modelo (abril de 2007).

ID	Coordenadas		Cota do Nível de água
	X	Y	
PM-01	355834.379	7360459.529	4.14
PM-02	355754.466	7360135.571	4.55
PM-03	355779.971	7360400.061	3.59
PM-04	355743.736	7360193.071	2.07
PM-08	355922.069	7360294.241	4.74
PM-10	355734.701	7360218.546	4.46
PM-11	355671.167	7360242.885	1,98
PM-12	355669.801	7360099.101	3,74
PM-16	355860.381	7360296.788	4,6
PM-20	355959.486	7360355.02	4.68
PM-24	355987.501	7360416.882	4.38
PM-25A	355667.904	7360119.965	3,66
PM-26A	355667.958	7360048.969	4.73
PM-27A	355670.124	7360232.139	1.07
PM-28A	355670.491	7360266.578	1.94
PM-29B	355672.151	7360388.26	3.61
PM-30A	355673.863	7360461.156	2.66
PM-31	355728.139	736043.692	2.46



ID	Coordenadas		Cota do Nível de água
PM-44	355754.176	7360173.551	3.61
PM-45	355899.418	7360441.928	4.34
PM-46	355797.319	7360202.765	4.61
PM-47	355769.915	7360246.568	4.81
PM-48	355872.066	7360218.487	4.34
PM-50	355866.021	7360329.153	3.94
PM-51	355814.804	7360300.214	3.46
PM-52	355833.727	7360348.748	4.43
PM-53	355881.839	7360374.449	4.09
PM-54	355675.371	7360501.732	2.34
PM-55	355828.302	7360230.377	3.64
PM-57	355849.128	7360208.405	4.18
PM-58	355902.305	7360271.261	4.61
PM-59	355897.568	7360327.877	4.59
PM-60	355919.574	7360366.478	4.04

## Processamento do modelo

### Parâmetros de processamento

O método numérico para resolver o sistema de equações lineares gerado pela discretização espacial da equação de água subterrânea na área foi o WHS (Waterloo Hydrogeologic Solver), um dos quatro métodos existentes no programa Visual Modflow. Os parâmetros empregados foram os fornecidos pelo fabricante.

### Análise da qualidade do modelo

A qualidade numérica dos resultados obtidos nesta modelagem é atestada pelas seguintes características:

- Convergência - O método WHS convergiu em menos de 25 iterações em todos os ensaios processados, o que atesta a estabilidade do modelo e a conseqüente confiabilidade dos resultados.
- Balanço de Massa - A diferença entre as massas de água que entram e saem da área através de seu contorno, calculadas pelo modelo, foi de 0,01% o que indica que a grade de elementos gerada é plenamente satisfatória para a resolução numérica da equação de fluxo de água subterrânea na área.

## Resultados do modelo de fluxo

O modelo de fluxo foi desenvolvido considerando uma condição estacionária. O modelo forneceu a posição das linhas equipotenciais, os vetores de fluxo e a determinação da velocidade máxima para a área. Os vetores de direção indicaram que o fluxo segue em direção ao Rio Perequê (sentido oeste), com variações em função de particularidades da área. A Figura 6.4 indica as linhas equipotenciais e os vetores de direção do fluxo, correspondentes à camada 1. As velocidades calculadas na área de

estudo foram:  $1,7 \cdot 10^{-7}$  m/s (5,36 m/ano) no setor montante e  $6,8 \cdot 10^{-7}$  (21,45 m/ano) na porção central, a máxima velocidade calculada foi de  $1,3 \cdot 10^{-6}$  m/s (41 m/ano), próximo à margem do Rio Perequê; porém ressalta-se que este valor reflete a condição com maior declividade do terreno e influência do rio, não podendo ser estendida para toda a área.

Comparando-se os valores de velocidade calculados pelo modelo e os valores obtidos pela aplicação da equação de velocidade aparente de fluxo observou-se boa correlação.

#### **6.4.2 Modelo de transporte**

##### **Dados para o modelo de transporte**

Foi simulada a evolução das plumas de amônia. Este composto foi utilizado por apresentar concentrações acima do limite estabelecido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde e apresentarem representatividade em área. Embora os resultados das análises químicas tenham indicado a presença de outros compostos da Série Nitrogenada (como nitrato), estes não foram incluídos no modelo de transporte visto seu comportamento pontual e não contínuo com o tempo.

Buscando avaliar a tendência de migração deste composto na área foram gerados caminhamentos de partículas a partir das fontes principais.



**Figura 6.4** – Linhas equipotenciais e vetores de direção de fluxo

### Mecanismos de transporte

Os principais mecanismos que afetam o transporte de solutos são: advecção, dispersão hidrodinâmica e sorção. Durante a evolução da frente de impacto, a advecção tende a ser o principal mecanismo de movimento do fluxo. É considerado no modelo de transporte através do modelo de fluxo. A dispersão hidrodinâmica, responsável pelo espalhamento longitudinal e transversal à direção principal do fluxo e pela movimentação em função de gradientes de concentração, gera uma diluição dos poluentes. A sorção indica a transferência de material da fase líquida para as interfaces da fase sólida e vice versa (sendo denominada de adsorção e desorção respectivamente). Os softwares utilizados permitem inserir os coeficientes que caracterizam estes mecanismos refletindo uma situação mais próxima a real.

### Dispersão hidrodinâmica

O programa MT3D considerou tensores de dispersão hidrodinâmicos como proposto por Burnett & Friend (1987), permitindo avaliar os parâmetros de dispersividades transversais, dispersividade vertical e horizontal. Os valores adotados para caracterizar o mecanismo de dispersão consideraram a escala de trabalho, o grau de heterogeneidade e anisotropia do meio físico. Os dados aplicados no modelo estão de acordo com as premissas levantadas por diversos autores, sendo:

- Dispersividade longitudinal ( $\alpha_l$ ): 1m;
- Razão entre dispersividade longitudinal e dispersividade horizontal: 0,1m, e
- Razão entre dispersividade longitudinal e dispersividade vertical: 0,01m.

Estes parâmetros foram alterados para avaliar a influência destes no modelo e os valores citados permitiram a melhor calibração do modelo. O valor de difusão molecular foi adotado de valores disponíveis na bibliografia para tipos de materiais e compostos químicos semelhantes.

### Sorção

Os parâmetros de sorção podem variar em função de mudanças nas características hidrogeoquímicas dos poluentes e/ou das condições físico-químicas do sistema (geologia e fase líquida); este mecanismo causa um retardamento da migração em relação à água.

### **Fontes potenciais de impacto**

Quanto às características referentes à dinâmica da concentração de poluentes na fonte, considerou-se fonte inativa para amônia. Esta premissa é função dos seguintes aspectos:

- (1) variação histórica dos resultados analíticos da água subterrânea com tendência de diminuição das concentrações;
- (2) não se detectar concentrações significativas no solo que poderiam servir de fonte secundária;
- (3) o composto não é manipulado e nem estocado atualmente na área.

Optou-se em utilizar: as concentrações obtidas a partir dos valores de concentração máximos observados nos poços de monitoramento, os locais admitidos como representativos da fonte da pluma, e a localização das fontes potenciais de

contaminação, através da avaliação do histórico das concentrações de cada poço combinado ao procedimento de calibração do modelo.

A avaliação histórica mostra que as áreas consideradas como fontes para amônia foram:

Área D – *Área descoberta*. Como concentrações representativas da fonte foram utilizados os valores de concentração obtidos no PM-43 e PM-04.

Área E – *Armazenamento*. A concentração do poço PM-46 foi utilizada para representar a fonte.

Área H – *Tanques de armazenamento de estireno*. O poço de monitoramento PM-56 foi considerado como representativo da fonte.

Área K – *Área de armazenamento de tambores vazios*. Existem nesta área três poços de monitoramento com suas concentrações consideradas como representativas da fonte: PM-40 (a maior concentração encontrada na campanha, 388 mg/L), PM-41 e PM-42.

Setor das Lagoas de Tratamento – A concentração de Amônia encontrada no poço PM-28B foi utilizada como representativa das Lagoas de Tratamento.

O modelo conceitual da área (localização, extensão, e intensidades das fontes e formas de disposição dos compostos) foi baseado em todas as informações disponíveis e gerou um modelo matemático válido (calibrado). Como a caracterização do modelo conceitual é um processo dinâmico, com a continuidade dos trabalhos, os futuros dados adicionais devem ser considerados na definição das configurações do modelo.

### **Condição inicial e período simulado**

Foi considerada como tempo inicial a campanha de maio de 1997. Os tempos de simulação se estenderam até 2027, com o objetivo de avaliar riscos futuros associados a essa pluma.

A partir de 2007, os tempos aplicados na discretização temporal foram:

- Tempo 1 (0 dias) → Tempo inicial (2007);
- Tempo 2 (1825 dias) → 5 anos (2012);
- Tempo 3 (3650 dias) → 10 anos (2017);
- Tempo 4 (5475 dias) → 15 anos (2022) e
- Tempo 5 (7300 dias) → 20 anos (2027).

## **Calibração**

Os dados calculados pelo modelo foram comparados com os resultados analíticos obtidos em todas as campanhas existentes (1997 a 2007), excluindo os dados utilizados como representativos da fonte. Buscando a melhor calibração para o modelo foi avaliada a influência das concentrações iniciais, dispersão hidrodinâmica e sorção durante o processo da calibração.

## **Análises e resultados – modelo de transporte**

Os resultados indicaram migração condicionada preferencialmente pelo fluxo, com sentido de evolução em direção ao Rio Perequê, sendo que a pluma delimitada para amônia como nitrogênio atinge o rio no tempo inicial em concentrações acima do limite de intervenção adotado.

Nas Figuras 6.5 e 6.6 se apresentam a delimitação da pluma de amônia para o tempo inicial (abril de 2007), em perfil e em planta, respectivamente. Nas Figuras 6.7 a 6.11 se indica a evolução desta pluma para os tempos de 2, 5, 10, 15 e 20 anos.

Os resultados, refletindo a premissa de fonte inativa, mostraram evolução da pluma com aumento da área atingida e migração do centro de massa com diminuição dos valores de concentração. O modelo indicou que em função da dimensão e dos níveis de concentrações observados, a pluma ainda persiste ao final do período simulado, porém com concentração e área bem menores.

A delimitação da pluma em profundidade mostrou que a espessura atingida pela amônia foi relativamente pequena (restrita às partes superiores do modelo), como apresentado na Figura 6.5. Este comportamento era esperado, visto a distribuição da condutividade hidráulica em profundidade.

## **Aporte**

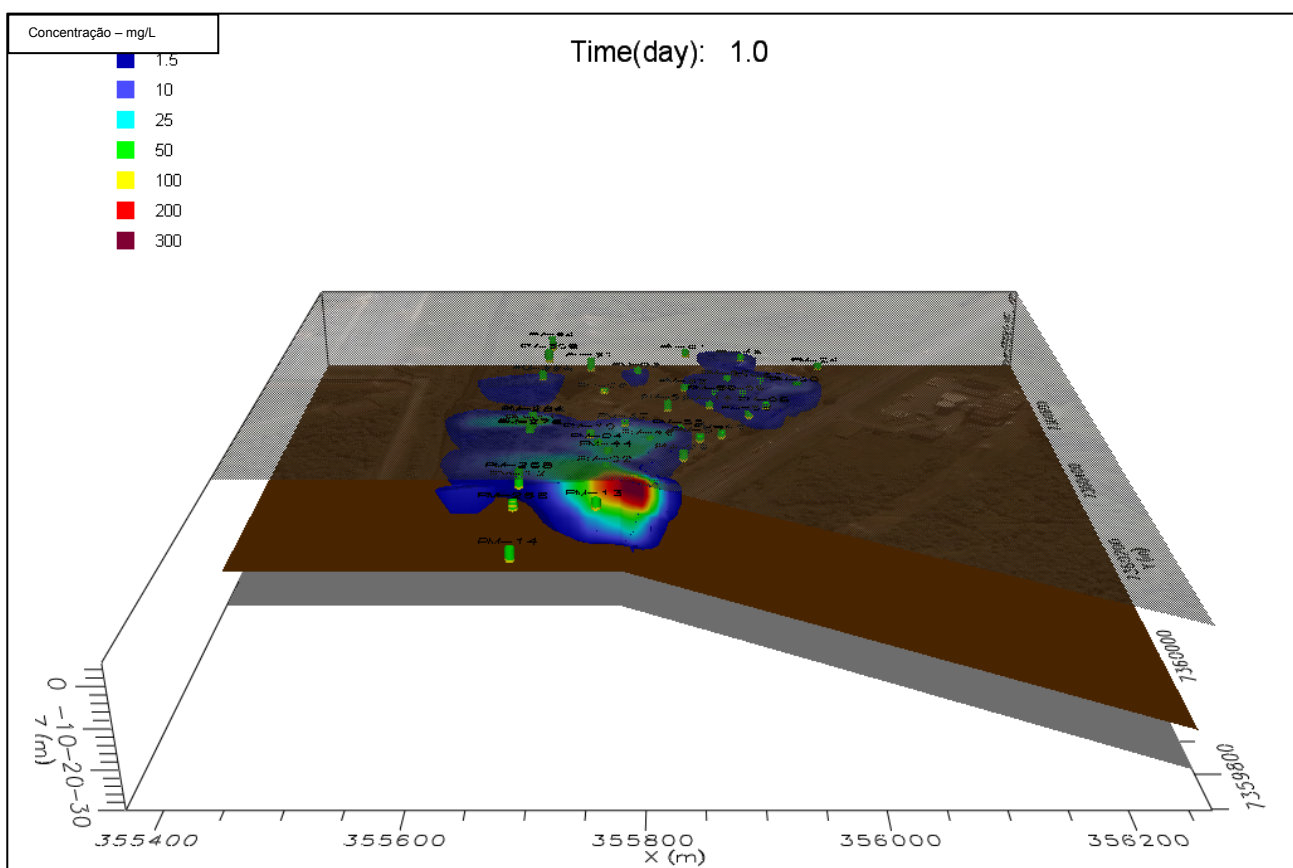
Os valores de extensão e concentração estimados para as áreas onde as plumas de amônia atingem o Rio Perequê podem ser observados na Tabela 6.8.

**Tabela 6.8:** Extensão e concentração estimadas para as áreas do Rio Perequê atingidas pela pluma de Amônia.

Tempo	Frente da pluma* aportando no Rio Perequê (m)	Vazão de descarga de água subt. (m3/ano)	Concentração diluída no rio (mg/L)	Aporte Estimado (m/L)	Aporte anual (kg/ano)	Conama Classe 1 Águas Doces (mg/L)
Inicial (2007)	205	8081.1	0.0000203125	6.5	52.52715	3,7
02 anos (2009)	225	8869.5	0.0000128125	4.1	36.36495	
05 anos (2012)	175	6898.5	0.0000084375	2.7	18.62595	
07 anos (2014)	150	5913	0.0000068750	2.2	13.0086	
10 anos (2017)	70	2759.4	0.0000050000	1.6	4.41504	
15 anos (2022)	--	--	--	<1.5	--	
20 anos (2027)	--	--	--	<1.5	--	

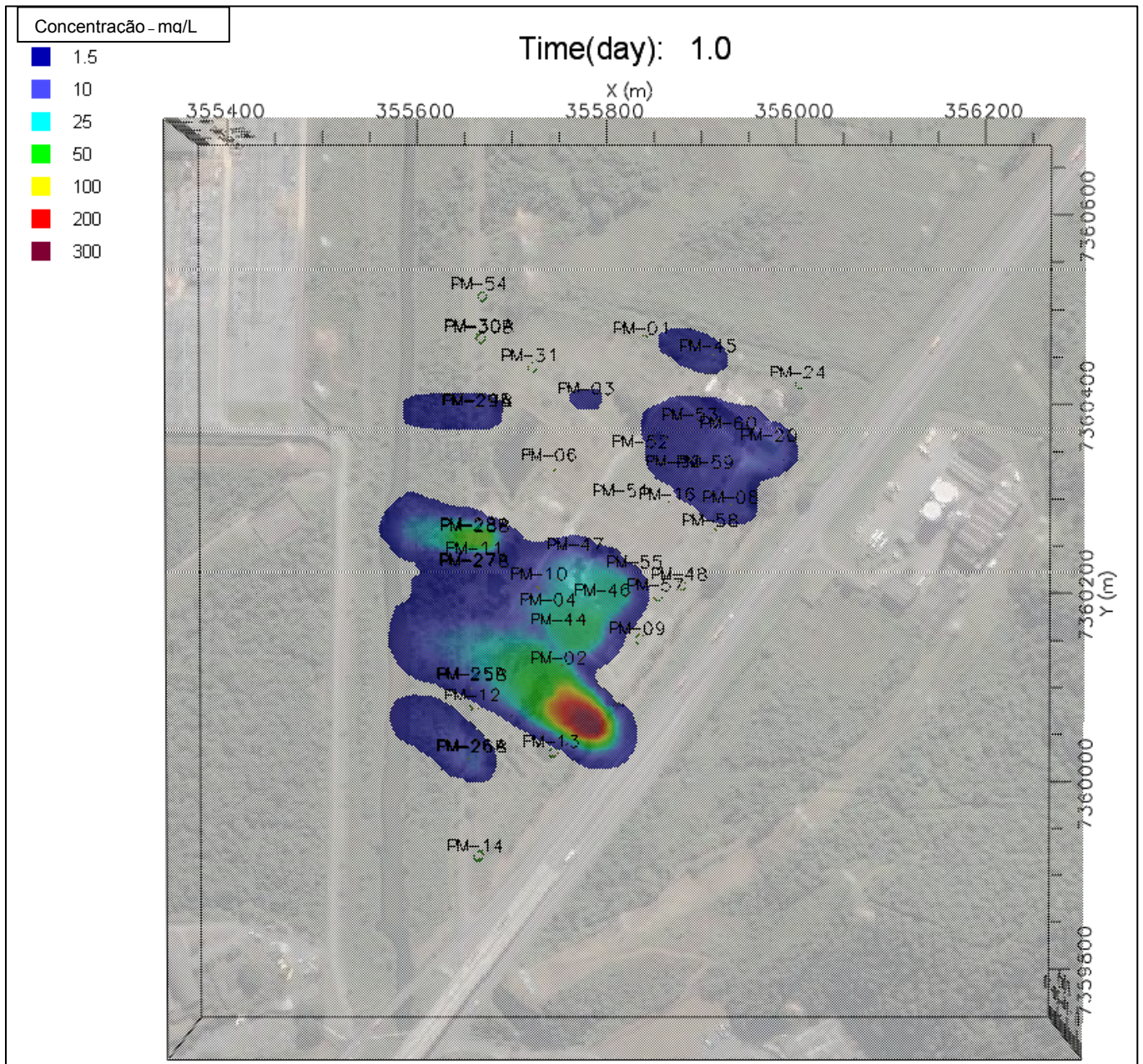
\*: Extensões aproximadas, considerando o limite mínimo como o de intervenção da CETESB para Amônia (1500 µg/l);

--: Áreas não atingidas ou atingidas em concentrações inferiores aos limites adotados como padrão de intervenção.



**Figura 6.5 -** Delimitação em perfil da pluma de amônia (tempo atual).





**Figura 6.6** - Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo atual).



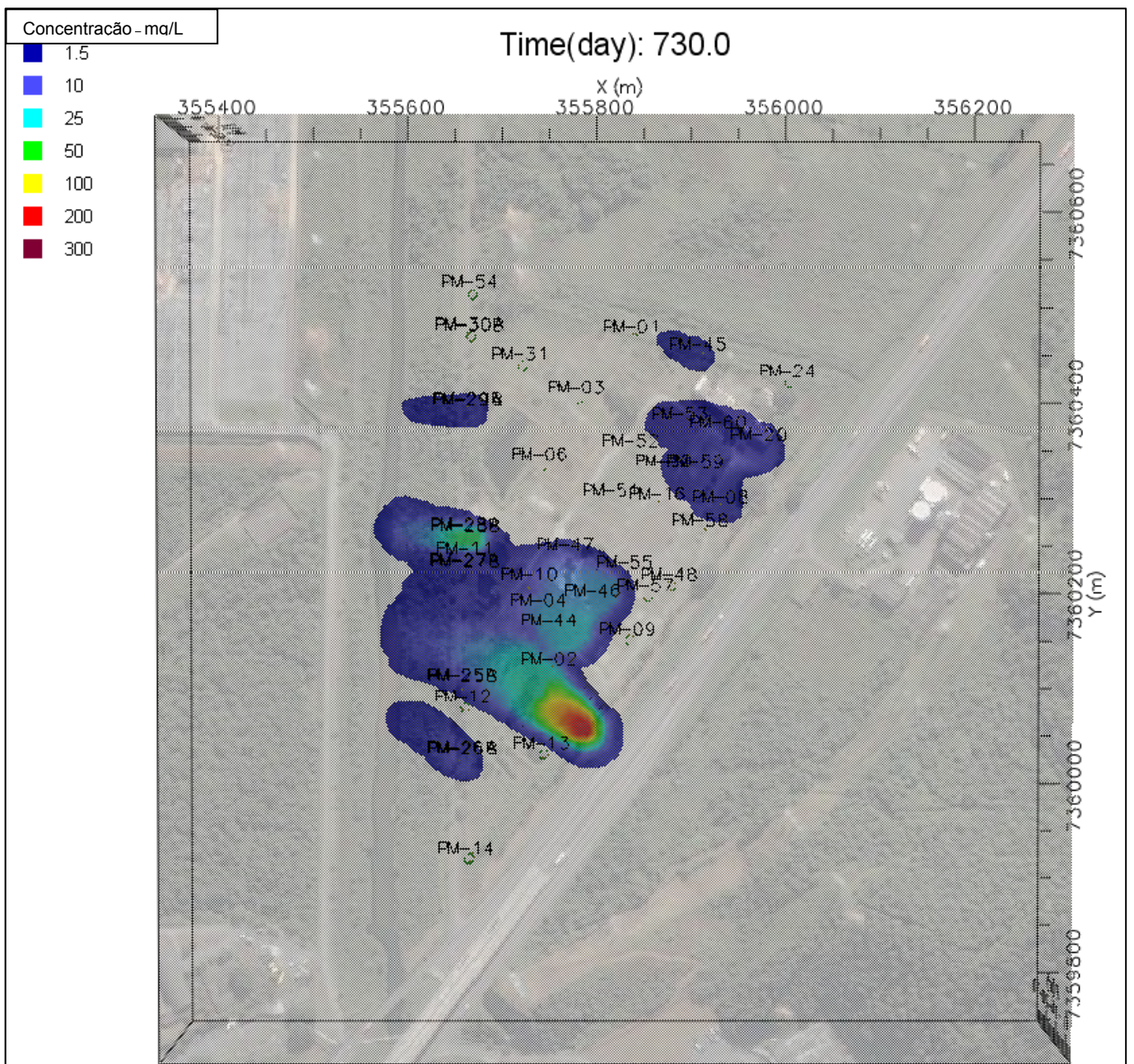


Figura 6.7 – Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 02 anos).



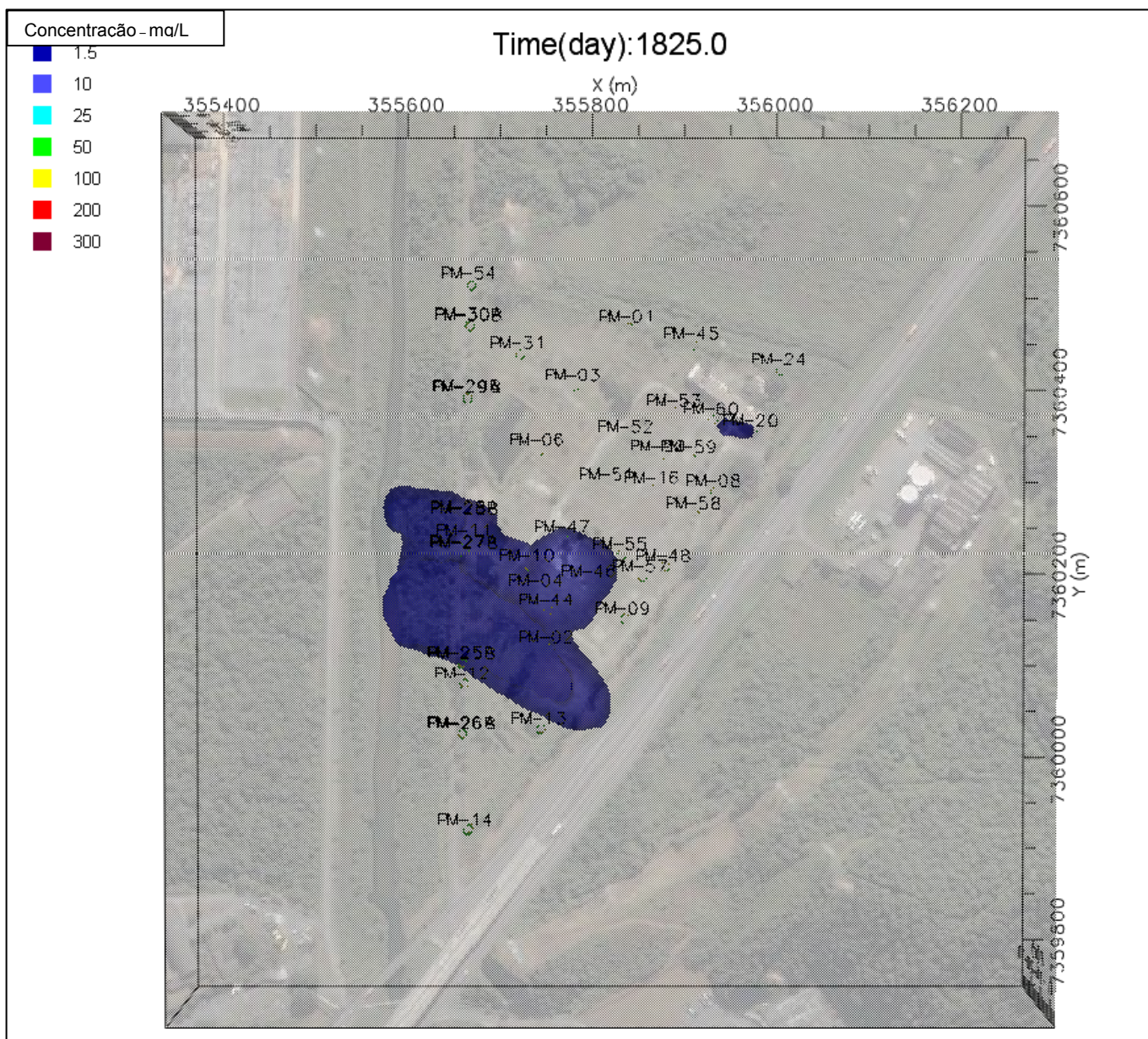
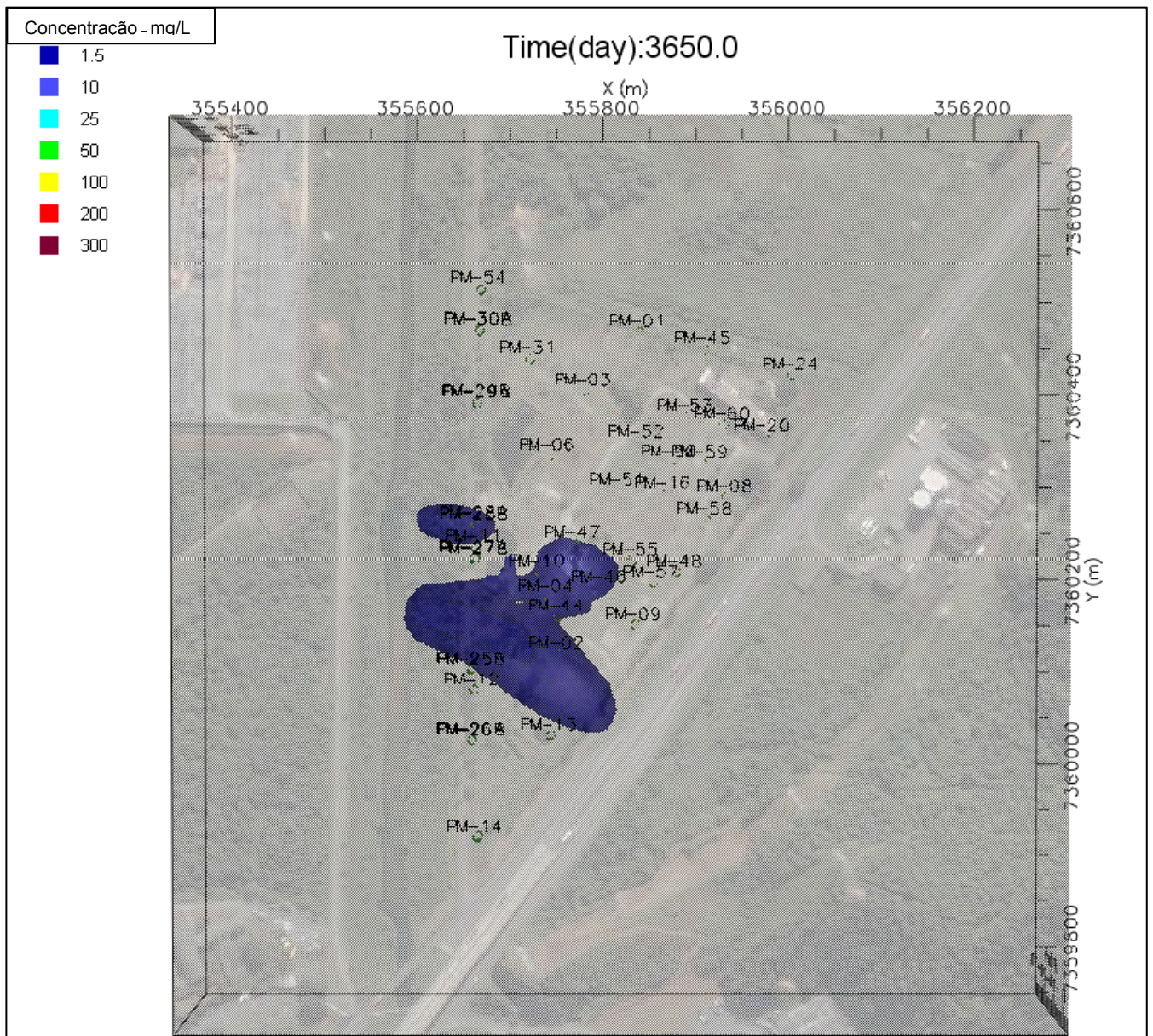


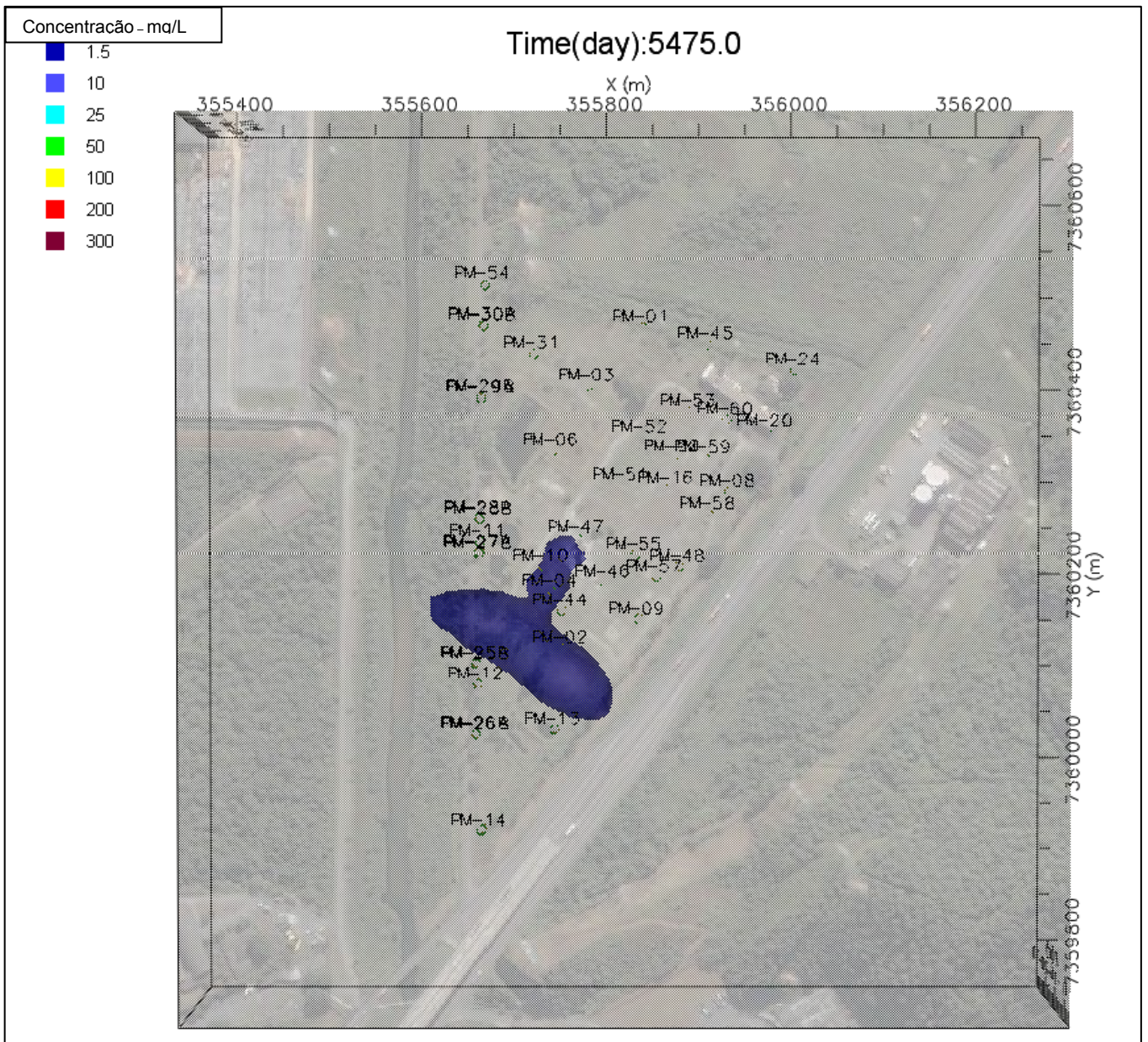
Figura 6.8 – Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 05 anos).





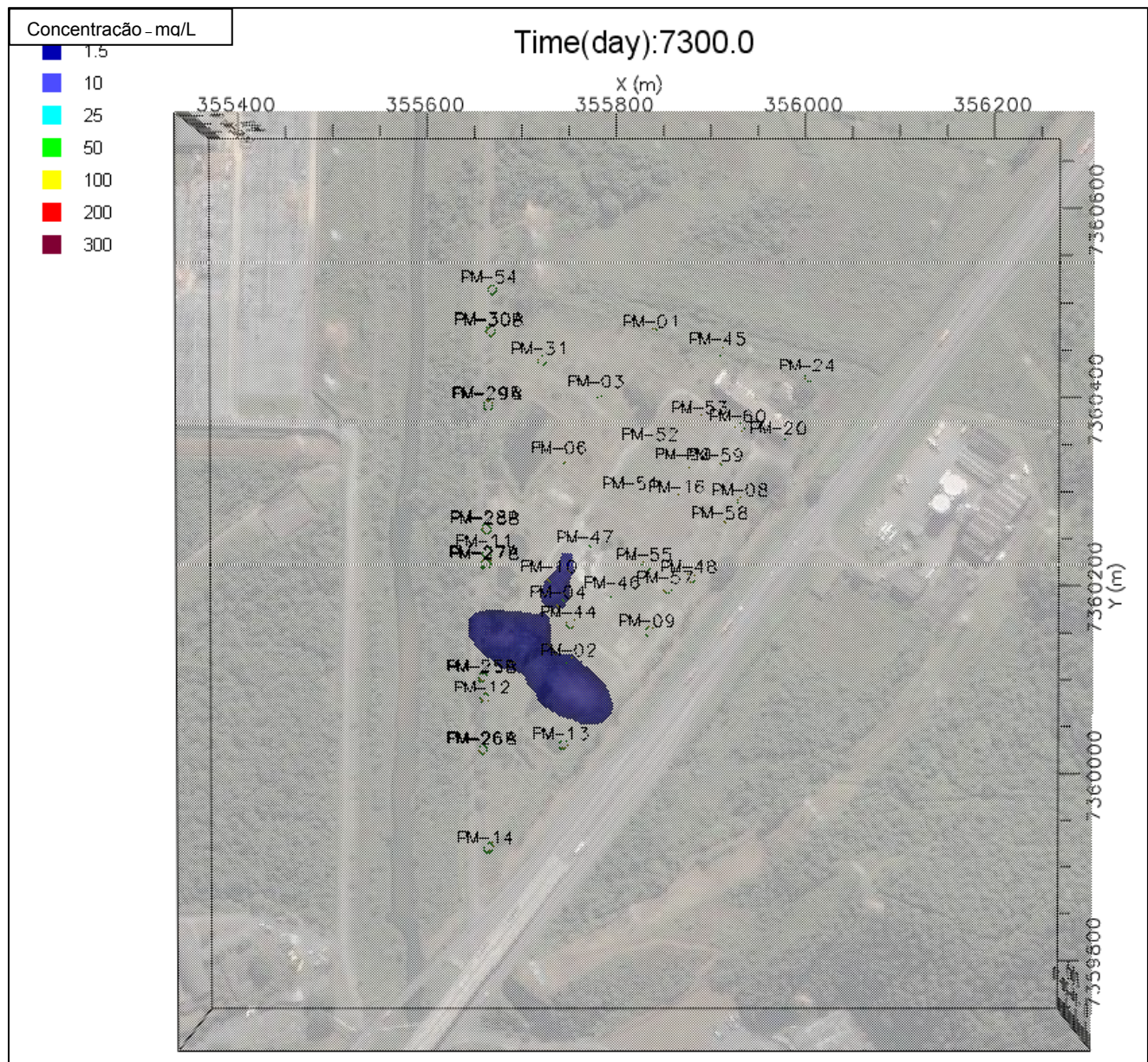
**Figura 6.9**– Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 10 anos).





**Figura 6.10**– Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 15 anos).





**Figura 6.11**– Delimitação em planta da pluma de amônia (tempo de 20 anos).

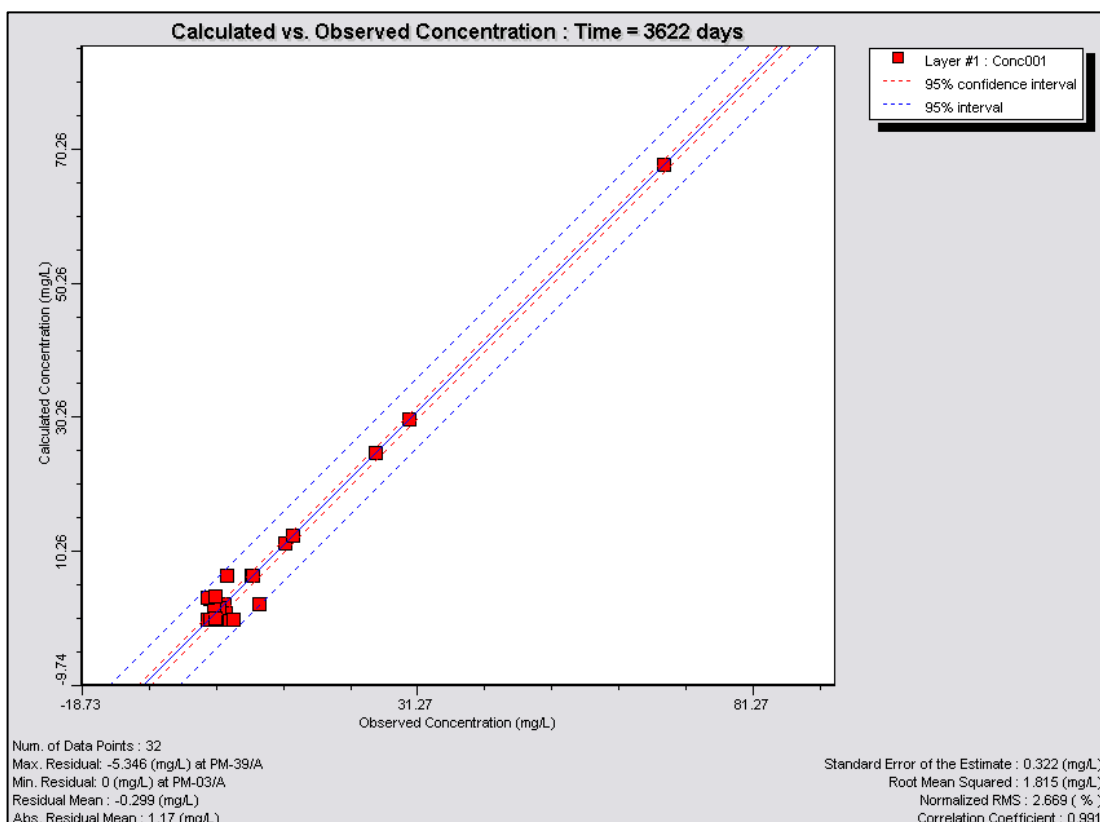
Os resultados da modelagem sugerem que o aporte de água com concentrações acima dos padrões adotados para amônia (limite da Portaria 518 do Ministério da Saúde para água subterrânea), do aquífero para o Rio Perequê tende a sofrer declínio até extinção num período de 10 anos, em função da configuração da pluma e velocidade do fluxo subterrâneo. Considerando o limite CONAMA para Classe 1 para águas doces, a pluma atinge o Rio Perequê com concentrações de amônia acima do valor estipulado (3,7 mg/L) nos 05 primeiros anos. A descarga inicial

(considerando regime estacionário de fluxo) para frente da pluma é de 22 m<sup>3</sup>/dia, e foi calculada baseando-se na condutância do rio.

Ressalta-se que foram coletadas amostras de água superficial no rio e não foram detectadas concentrações acima dos padrões de referência. Com base neste controle pode-se afirmar que, embora exista potencial da pluma atingir a drenagem superficial, a descarga gerada pelo aquífero não altera a qualidade do mesmo; esta condição pode estar correlacionada à capacidade de diluição do Rio Perequê, como mostram as concentrações diluídas na Tabela 6.8 acima.

### Calibração

Embora o valor de erro apresentado pela calibração seja inferior a 10% (4,06% conforme Figura 6.12), indicando a validade do modelo, a continuidade do monitoramento é recomendada para avaliar a evolução das concentrações.



**Figura 6.12** – Calibração do modelo de transporte

## 7 Conclusões

A área de estudo durante décadas serviu de depósito e descarte de grandes quantidades de resíduos de materiais industriais. Seu solo é constituído essencialmente por caulinita, gibbsita e illita, portanto com baixo valor de CTC e pouco propenso a adsorção catiônica. Somado a isso têm-se teores consideráveis de óxidos e hidróxidos de Fe e Al que têm propensão a apresentarem-se carregados positivamente. Apesar disso, no entanto, valores positivos de  $\Delta\text{pH}$  indicam partículas coloidais do solo carregadas negativamente.

Os dados das análises químicas determinadas por Fluorescência de Raios X, assim como os resultados das extrações aquosas e nítricas indicam valores abaixo dos padrões de referência da CETESB para solos confirmando que o comportamento iônico da área sofre pouca influência em relação aos atributos do solo.

Nas Áreas B e C os valores de pH, condutividade elétrica e alcalinidade das águas subterrâneas apresentam anomalias como consequência do uso pretérito da área na qual estocavam matéria prima de natureza orgânica, particularmente uréia. Certamente ocorreram formações de compostos complexos estáveis que favoreceram eliminação dos íons do solo, com liberação para o aquífero livre.

As águas subterrâneas apresentam-se contaminadas com íons Pb e Ni ultrapassando os valores orientadores da CETESB. A presença dos íons Al e Fe na água subterrânea, por sua vez, apesar de valores de pH incompatíveis, encontram-se como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nas formas aquosas e livres devido ao elevado conteúdo iônico em solução. Também se justifica a presença desses íons devido a formação de complexos orgânicos estáveis dada a natureza das atividades industriais das áreas com elevados teores de substâncias orgânicas.

Em boa parte dos poços de monitoramento localizados no terreno, foi identificada amônia em concentrações acima do limite estabelecido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde. Cabe destacar que ela, reage com a água subterrânea, formando cátions amônio, que pode competir com cátions em solução e sofrer adsorção junto às partículas do solo. Além de ser solúvel em água o cátion amônio é envolvido no processo biológico de fixação do nitrogênio, assim como na sua mineralização e nitrificação.

O nitrato, produto da ação de bactérias nitrificantes que agem sobre o  $\text{NH}_4^+$ , apresentou valores acima do limite de intervenção da CETESB em poços localizados nas Áreas B e C.

Baseado nos parâmetros físico-químicos obtidos *in situ*, observa-se que a área de estudo apresenta ora com características oxidantes, ora redutoras, responsáveis pela presença ou não de nitrato.

A concentração de nitrito foi pouco significativa, por ser um ânion bastante instável que se oxida facilmente a nitrato

Os resultados dos testes de permeabilidade ( $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  cm/s) confirmam o tipo de textura encontrada, ou seja, predomínio da fração areia sílica.

O modelo matemático de fluxo e transporte mostrou que o fluxo subterrâneo segue em direção ao Rio Perequê, no sentido oeste. Considerando o limite CONAMA para águas doces, os resultados do modelo sugerem que o aporte de água com concentrações acima dos padrões adotados para amônia como nitrogênio, atinge o Rio Perequê acima do valor estipulado (3,7 mg/L) nos 05 primeiros anos, entretanto tende a sofrer declínio até extinção antes de passados 15 anos.

Pelos dados obtidos neste trabalho constatou-se que o impacto causado pelos íons metálicos pode ser remediados pela fixação de Pb e Ni nas formas de sulfato e óxidos/hidróxidos de chumbo e hidróxidos de níquel. Maior atenção, no entanto, deve ser dada aos compostos nitrogenados que potencialmente se encontram disponíveis e migram em direção às drenagens da área.

Existem algumas técnicas para remediar aquíferos contaminados com compostos nitrogenados e, levando em conta o custo/benefício de algumas delas, recomenda-se na maioria dos casos o tratamento *in situ*.

Na área de estudos seria interessante aplicar duas técnicas simultaneamente para acelerar o ciclo do nitrogênio. Primeiramente seria, através de poços de injeção, aplicado oxigênio criando maior disponibilidade deste gás nas áreas com maior concentração de  $\text{NH}_4^+$  para estimular a formação de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ; posteriormente seria aplicada uma fonte de carbono orgânico na água subterrânea para estimular desenvolvimento de bactérias denitrificantes para produzir nitrogênio.

Outra técnica que poderia ser aplicada na área seria instalação de barreira reativa no limite jusante da pluma, próximo ao Rio Perequê, com o propósito de induzir uma biorremediação seqüencial de água subterrânea contaminada por amônio.



Para melhorar a eficiência da remediação, levando em conta que o nível freático local é raso, poderia ser aplicada a técnica de fitoremediação em conjunto com as técnicas supracitadas, plantando-se espécies de raízes profundas.

Finalmente, se um possível aporte de compostos de nitrogênio estiver comprometendo a qualidade ambiental do Rio Perequê, a água subterrânea poderia ser removida utilizando poços de bombeamento instalados em linha (barreira hidráulica) no limite oeste da área e a água bombeada seria tratada por um sistema com *wetlands* instalado num dos reservatórios de água bruta e posteriormente descartada no rio.

## 8 Referências Bibliográficas

AB'SABER, A. N. 1987. A Serra do Mar na Região de Cubatão: avalanches de janeiro de 1985; a ruptura do equilíbrio ecológico da Serra do Paranapiacaba e a poluição industrial. In: Simpósio Sobre o Ecossistema da Costa Sul e Sudeste Brasileiras, São Paulo, 1987. Anais. São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo. P. 74-116.

ALEXANDER, M. 1977. Introduction to soil microbiology. 2. ed. New York, John Wiley,. 467 p.

ALMEIDA, F.F.M. 1953. Considerações sobre a geomorfogenese da Serra de Cubatão. Boletim Paulista de Geografia, vol.15, pp. 3-17.

ALMEIDA, F.F.M.;1969. Diferenciação tectônica da Plataforma Brasileira. XXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, 1969. Anais, Salvador, SBG, p 19-46.

ARAUJO, P. P. 2001. Variações Sazonais dos Componentes Nitrogenados, em Aquífero Livre na Zona Urbana de Santa Isabel do Pará, Nordeste do Estado do Pará. Belém, 125p. Dissertação de Mestrado. Centro de Pesquisa em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 1999. Toxicological profile for lead. Atlanta: 587 p.

BAKER, L.A. (1998) Design considerations and applications for wetland treatment of high-nitrate waters. *Water Science Technology* 38: 389-395.

BERROCAL, R. A. 2002. Avaliação da condutividade hidráulica “*in situ*” utilizando o método “*slug test*”. São Paulo. Monografia de Trabalho de Formatura. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 29 p.

BOUWER, H., & R. C. RICE. 1976. A slug test for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resources Research* 12:423-28.

BRENA, N.A. 2002. A Chuva Ácida e os Seus Efeitos Sobre as Florestas. São Paulo. 1ª Edição. 74 p.

BROOKINS, D.G. (1988). *Eh - pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, New York. 176 p.

BUTLER, J.J., MCELWEE, C.D., LIU, W. 1996. Improving the Quality of Parameter Estimates Obtained from Slug Test. *Ground Water*, 34: 480-490.

CANTER, Larry W. 1996. *Nitrates in Groundwater*. 1A ed. Lewis Publication. Boca Raton, CRC Lewis. 263p.

CAVALCANTI, A. M. P. 1996. Impacto dos Sistemas de Saneamento "In Situ" Nas Águas Subterrâneas no Bairro de Piratininga – Município de Niterói (RJ). São Paulo, 95p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

CESARINO, A. 2002. Seleção de Materiais para Remediação de Aquíferos Contaminados por Nitrato Através de Barreiras Reativas. São Paulo, 88p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

COLAÇO, W. 1988. Transformações do nitrogênio no sistema solo – planta – atmosfera, sob condições de laboratório e casa de vegetação, com ênfase a denitrificação. Piracicaba. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 337 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. 1987. Guia de Preservação e Coleta de Amostras.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. 2001. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas. Projeto CETESB, GTZ. São Paulo, 389p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. 2004. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. São Paulo. 137 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. 2005. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, São Paulo, formato digital.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO-AMBIENTE – CONAMA. 2005. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente/Conselho Nacional do Meio Ambiente- Brasil.

Consultoria Paulista de Estudos Ambientais. 2004 – Estudo de Impacto Ambiental – RIMA. Dragagem do Canal de Piaçaguera e Gerenciamento dos Passivos Ambientais. Cubatão/Santos – SP. Companhia Siderúrgica Paulista – COSIPA.

CONTIN. 1987. Handbook of Industrial Waste Disposal. Van Nostrand ReinHold.

CUNNINGHAM, S. D., BERT, W. R., & HUANG, J. W. 1995. Remediation of contaminated soils and sludges by green plants, in HINCHEE, R. E. Bioremediation of Inorganics. Eds. Battele Press, Columbus, OH.

CUSTÓDIO, E.;CARRERA, J. 1992. Interferências das águas subterrâneas no meio ambiente. In: 7º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Belo Horizonte.

DEUTSCH, W. J. 1997. Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers, CRC press LLC. Florida, USA. 221p.

DOMENICO, P. A. & SCHWARTZ, F. W. 1990. Physical and chemical hydrogeology. New York, John Wiley & Sons, 824 p.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. 2000. Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. Energia na Agricultura, v. 15, n. 1.

FEITOSA, F. A. C. & FILHO, J. M., 2000. Hidrogeologia Conceitos e Aplicações. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Universidade Federal de Pernambuco, Fortaleza-CE, Brasil. 391pp.

FENZL, N. 1988. Introdução à Hidrogeoquímica. Belém, Universidade Federal do Pará. 189 p.

FETTER, C. W. 1999 Contaminant Hydrogeology. 2ª ed. Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall. 500 p.

FETTER, C. W. 2001. Applied Hydrogeology. Prentice-Hall, Inc., USA. 598 p + CD-ROM.

FERRER, L. M. 2001. Fixação e Mobilidade de Espécies de Mercúrio no Sistema Sedimento / Água do Mangue no Município de Cubatão, SP. São Paulo, 122 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

FIRESTONE, M. K. 1982. Biological denitrification. In: SETEVENSON, F. J. – Nitrogen agriculture soils. Madison, American Society of Agronomy, p. 289–326.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. 1979. Groundwater. EnglewoodCliffs, New Jersey, Prentice Hall Ic., 604 p.

FREEZE, R.A.; MASSMANN, J.; SMITH, L.; SPERLING, T.; JAMES, B. 1990 Hydrogeologic decision analysis: 1. A framework. Groundwater 28 (5), 738-766.

GATLIFF, E. G. 1994. Vegetative remediations process offers advantages over traditional pump and treat technologies, Remediation Journal, Summer. P 343-352.

GUTBERLET, J.1996. Cubatão: Desenvolvimento, Exclusão social e Degradação Ambiental. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, FAPESP. 244 p.

HIRATA, R. 1994. Fundamentos e Estratégias de Proteção e Controle da Qualidade das Águas Subterrâneas – Estudo de Casos no Estado de São Paulo. São Paulo, 195p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

HYPOLITO, R. 2008. Geoquímica da Interação solo/rocha/água (GGE-800. Programa de Recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS-IGc-USP, Texto Didático 30p.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; SILVA, L.H.; NASCIMENTO, S.C. 2008. Alcalinidade - Metodologia para Determinação em Campo. Analytica, v. 35, p. 52-61.

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S.; EZAKI, S.MARQUES, J.F.; NASCIMENTO, S.C. 2009. Método para Amostragem e Detecção de Íons em Águas da Zona Não Saturada. Analytica, V 38., p. 85-92.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. 2003. Censo Demográfico 2000: Anuário Estatístico do Brasil 2000. Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br).

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. 2007. Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br).

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT.1981. Texto Explicativo do Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo. (Publicação IPT, 1184).

JOLY, C. A. ; LEITAO FILHO, H. F. ; SILVA, S. M. 1991. O Patrimônio Florístico. SOS Mata Atlântica. RIO DE JANEIRO: INDEX & FUND. Banco do Brasil & Fund. SOS Mata Atlântica, 1991, v. , p. 94-125.

KADLEC, R. H. & KNIGHT, R. L. 1996. Treatment Wetlands. Lewis Publishers. 893 p.

KEENEY, D. 1986. Sources of nitrate to groundwater. CRC Critical Reviews in Environmental Control, v. 16, p. 257-304.

LEITÃO FILHO, H. F. 1993. Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão, Campinas, SP, Editora da Universidade de Campinas. 234 p.

LEWIS, W.J.; FOSTER, S.S.D.; DRASAR, B.S. 1988. Análisis de contaminación de las águas subterráneas por sistemas de saneamiento básico. Lima, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Del Ambiente. 82 p.

LOPES, A. S. & GUILHERME, L. R. G. 2004. Interpretação de análise de solo – Conceitos e Aplicações. Boletim Técnico nº 2. Associação Nacional para Difusão de Adubos, 36 p.

MABEY, W.R. & MILL, T. 1978. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 383.

MARQUES, J. F. 2003. Comportamento de íons Pb, Zn, Cu em area impactada por scoria, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 120 p.

MARSILY, G. 1986. Quantitative Hydrogeology, Academic Press, San Diego. 440 p.

MARTIN. L. 1988. Mapeamento geológico ao longo de costa brasileira. Simpósio sobre depósitos quaternários das baixadas litorâneas brasileiras: origem, características geotécnicas e experiências de obras. 2. 1-2.29p.

- MARTIN, L. & SUGUIO, K. 1989. Excursion route along the Brazilian coast between Santos (State of São Paulo) and Campos (north of State of Rio de Janeiro). Special Publication n°2. International Symposium on Global Changes in South America During the Quaternary. 136 p.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2005. Portaria MS N.º518/2004. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005. 28p.
- MUNDELL, W. 1989. In: Paoliello, M. M. B.; CHASIN, M. A. A.. Ecotoxicologia do Chumbo e seus compostos. 144 p.
- NASCIMENTO, S. C. 2007. Comportamento de íons e sua associação a resíduos de indústria siderúrgica em manguezal do sistema estuarino de Santos. São Paulo, 112 p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- NILMER, E. 1989. Climatologia do Brasil. Rio de Janeiro. 421p.
- OLIVA, A. 2002. Estudo Hidrogeológico da Formação Rio Claro no Município de Rio Claro-SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 71pp.
- OLIVEIRA, E. 1992. Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 112pp.
- PATTERSON, B.M., GRASSI, M.E., ROBERTSON, B.S., DAVIS, G.B., SMITH, A.I. & MCKINLEY, A.J. 2004. *Use of Polymer Mats in Series for Sequential Reactive Barrier Remediation of Ammonium-Contaminated Groundwater*. Environ. Sci. Technol, 38: 6846 – 6854.
- PERROTA, M.M., SALVADOR, E.D., LOPES, R.C., D' AGOSTINO, L.Z., PERUFFO N., GOMES S.D., SACHS L.L.B., MEIRA V.T., GARCIA M.G.M. & LACERDA FILHO J.V. 2005. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000. Programa Geologia do Brasil – PGB, CPRM, São Paulo.
- PONÇANO W.L. 1985. Sedimentação Atual Aplicada a Portos do Brasil. Tese de Doutorado – USP. 277 p.

PUCCI, A.A & MURASHIGE, J.A.E. 1987. Applications of universal kriging to an aquifer study in New Jersey. *Groundwater*. 25 (6): 672 - 678.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, L. A.; CANTARELLA, H. 1987. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas : Fundação Cargill, 170p.

REDDY, K. R. & PATRIC, W. H. 1981. Nitrogen transformations and loss in flooded soils and sediments. *CCR Critical Reviews in Environmental Control*, v. 13, n. 4, p. 273-303.

RIBEIRO, R. R. 2003. Evolução Geomorfológica da Serra de Cubatão, em São Paulo. São Paulo, 122 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ROSS, J.L.S., MOROZ, I.C. 1997. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. Laboratório de Geomorfologia. Depto de Geografia – FFLCH – USP/ Laboratório de Geologia Aplicada – IPT – FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Mapas e Relatório. (Escala 1:500.000).

RUSSELL, J.B.1981. Química Geral; tradutores Divo Leonardo Sanioto e outros; coordenadores Geraldo Vicentini, Lea Barbieri Zinner – São Paulo. McGraw-Hill do Brasil, 897 p.

SADOWSKI, G. R. 1974. Tectônica da Serra de Cubatão, SP. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 159pp

SANTOS, J. G. 2001. Áreas Alagadiças (*Wetlands*) para o Tratamento de Aquíferos Livres e Rasos Contaminados por Nutrientes. São Paulo, 104p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

SCHMIDT, E.L. ;1982. Nitrification in soil. In: STEVENSON, F.J; BREMMER, J. M; HAUCK, R.D; KENNEY, D.R. - *Nitrogen in agricultural soils*. Wisconsin, American Society of Agronomy Inc., p.253-283.



SECRETARIA DO ESTADO DE SÃO PAULO, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE – SMA. 1998. Planos de manejo das unidades de conservação: Parque estadual da Serra do Mar – Núcleo Cubatão – Fase 1: Plano de gestão ambiental. São Paulo, 1998. 161 p., (Série Documentos).

SHACKELFORD, C.D. 1993. Contaminat transport. In: DANIEL, D.E.. *Geotechnical practice for waste disposal*. Chapman & Hall, London, cap.3, p.33-65.

SHEPARD, F. P. 1954. Revised Nomenclature for Depositional Coastal Features Amer. Ass. Pet. Geol. Bull. Tulsa. V. 36, n 10, p. 1902-1912.

STARR, R. C. & GILLHAM, R. W. 1993. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Groundwater*, v. 31, n. 6, p. 934-947.

SUTHERSAN, S. S. 1996. *Remediation Engineering: Desing Concepts*. Lewis Publishers, CRC press LLC. Florida, USA. 362p.

SUTHERSAN, S.S.; PAYNE, F.C. 2005. *In Situ Remediation Engineering*. Florida, CRC Press. 511 p.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. 1996. *Aquatic chemistry*. 3<sup>a</sup> ed. New York. Wiley Interscience Publication 1022p.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. 1978. Formações quaternárias Marinhas do Litoral Paulista e Sul Fluminense. São Paulo. In: *International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary*. Publicação especial nº 1 p 11-18.

TAKAHASHI, A. 2005. Aquífero Litorâneo, em Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo. Escala 1:1.000.000. Nota Explicativa / [Coordenação Geral Gerôncio Rocha]. – São Paulo: DAEE- Departamento de Águas e Energia Elétrica; IG – Instituto Geológico; IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo; CPRM – Serviço Geológico do Brasil.

TAN, K.H. 1982. *Principles of Soil Chemistry*. (Books in soils and the environment). Marcel Dekker, New York, 267 p.

TANNENBAUM, S. R. & GREEN, L. C. 1985. Selected abstracts on the role of dietary nitrate and nitrite in human carcinogenesis. International Cancer Research Data Bank Program, National Cancer Institute, Washington, D.C.

TESTA, S. M. 1994. Geological aspects of hazardous waste management. Boca Raton, Lewis Publishers. 537 p.

TORRES, F. R.; BRAGA, J. C. J.; BORGES, W. R. 2002. *O que você precisa saber sobre Cubatão*. Editora Design & Print, Cubatão-SP.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. 1993. Nitrogen Control Manual. Office of Research and Development. EPA/625/R93/010.

VICTÓRIA, R. L.; COLAÇO, W. & MAGALHÃES, A. M. T. 1987. Mineralização e volatilização do nitrogênio do solo. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 21. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

WETZEL, R. G. 1993. Constructed Wetlands: Scientific foundations are critical. In: G. A. Moshiri (Ed): Constructed wetlands for water quality improvement. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, p 3-7.

WHO. 1995 - Human Exposure to Lead. In: Human Exposure Assessment Series.

WHITTECAR, G. R. & DANIELS, W. L. 1999. Use of hydrogeomorphic concepts to design created wetlands in southeastern Virginia. *Geomorphology*, 31: p 355-371.

YANG, Y. J., & T. M. GATES. 1997. Wellbore skin effect in slug-test data analyses for low permeability geological materials. *Ground Water* 35, no. 6:931-37.

ZEMANSKY, G.M. & MCELWEE, C.D. 2005. High -Resolution Slug Testing. *Grund Water*, 43:222.