

# 1 Introdução

## 1.1. Generalidades

Os resíduos perigosos tóxicos têm se tornado um dos maiores problemas ambientais em muitos países, principalmente na contaminação do meio ambiente de sub superfície. Apenas nos Estados Unidos, desde o início da década de 80, foram identificados mais de 30.000 locais com potencial de introdução de contaminantes no ambiente subterrâneo (Pankow et al, 1996).

A tabela 1 apresenta uma classificação das fontes de contaminação da água subterrânea (Fetter, 1993).

Tabela 1 – Fontes de contaminação da água subterrânea (Fetter, 1993).

Tipo	Características	Exemplos
I	Fontes projetadas para a descarga de substâncias	-Fossas sépticas -Poços de injeção
II	Fontes projetadas para armazenar, tratar e/ou dispor substâncias; descarga através de vazamentos	-Aterros sanitários -Lagoas de decantação -Pilhas de resíduos -Barragens de rejeitos -Locais de disposição de fontes radioativas
III	Fontes projetadas para o transporte de substâncias	-Oleodutos -Tubulações -Vazamentos durante o transporte (rodoviário, ferroviário e marítimo)
IV	Fontes que descarregam substâncias como consequência de outras atividades	-Práticas de irrigação -Aplicações de pesticidas e fertilizantes -Drenagem de mineração -Drenagem urbana
V	Fontes que induzem uma alteração no	-Poços de produção

	padrão de fluxo da água subterrânea	-Escavações subterrâneas
VI	Fontes que ocorrem naturalmente e que podem ser influenciadas pela ação do homem	-Interação entre a água superficial e subterrânea -Intrusão de água salgada -Lixiviação/infiltração natural

As fontes de contaminação podem ser de vários tipos e atuar junto ou isoladamente. Na maioria das vezes, as condições do local incluem a contaminação da água subterrânea.

Alguns exemplos dos mecanismos de contaminação da água subterrânea são mostrados na figura 1.

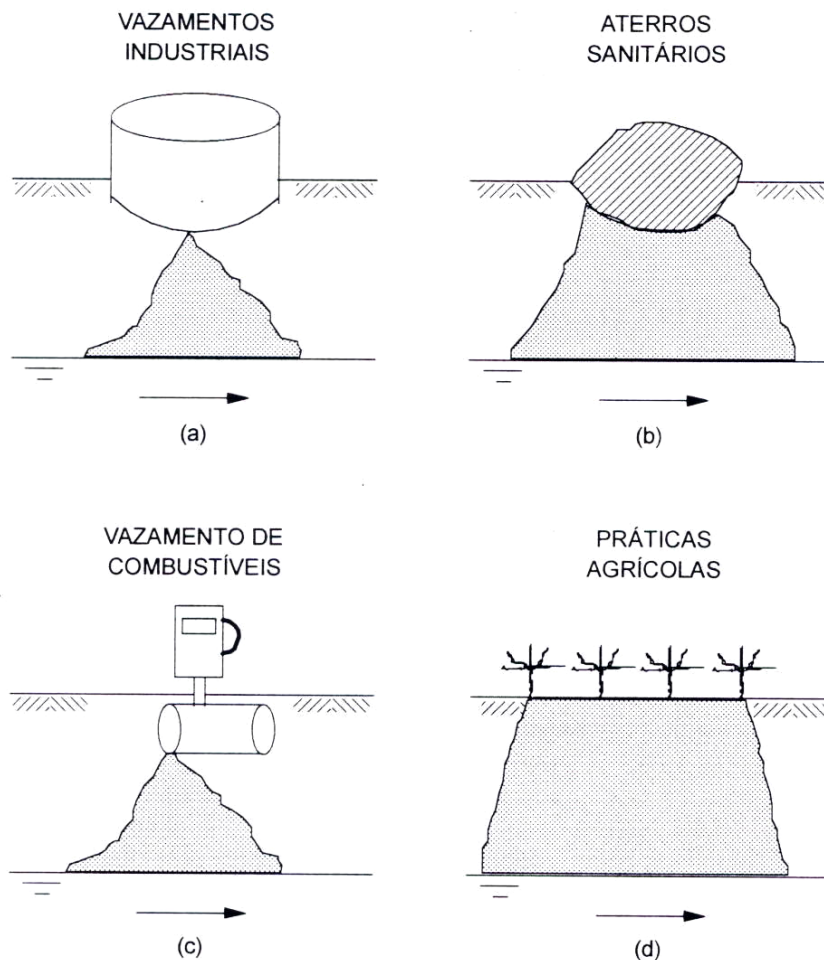


Figura 1 – Mecanismos de contaminação da água subterrânea (Gusmão, 1999).

A geotecnia tem um papel fundamental no entendimento e na busca de soluções para as áreas contaminadas, incluindo: (1) planejamento e implementação das etapas de caracterização do tipo, distribuição e migração dos contaminantes no subsolo; (2) desenvolvimento de alternativas de remediação do local, no sentido de controlar a migração do contaminante, protegendo a saúde pública e o meio ambiente.

## 1.2. Metais Pesados

Os metais pesados estão presentes em quase todos os tipos de contaminação. De acordo com a quantidade de determinado metal presente no ambiente, este pode se tornar contaminado e trazer sérios problemas.

Metais são definidos como qualquer elemento bom condutor de carga e eletricidade. Há muitos termos usados para descrever as categorias dos metais, incluindo traço do metal, metal de transição, micronutrientes, metais tóxicos e metais pesados (EPA, 1992). A tabela 2 mostra vários elementos contidos nos solos.

Tabela 2 – Vários elementos contidos no solo (EPA,1992).

Metal	Média encontrada no solo (mg/kg)	Razão comum para solos (mg/kg)
Al	71,000	10,000-300,000
Fe	38,000	7,000-550,000
Mn	600	20-3,000
Cu	30	2-100
Cr	100	1-1000
Cd	0.06	0.01-0.70
Zn	50	10-300
As	5	1.0-50
Se	0.3	0.1-2
Ni	40	5-500
Ag	0.05	0.01-5
Pb	10	2-200
Hg	0.03	0.01-0.3

A interação metal-solo é tal que, quando os metais são introduzidos na superfície do solo, eles podem ser transportados para baixo ou sofrer dispersão,

a menos que a capacidade de retenção do solo esteja sobrecarregada ou a interação metal-resíduo aumente a mobilidade. Veremos, no capítulo 2, que mudanças nas condições do solo, tais como, degradação de matéria-orgânica, mudança no pH, potencial redox ou composição da solução do solo ou os processos naturais, com o tempo, também podem aumentar a mobilidade do metal.

A tabela 3 mostra a média diária de ingestão de inorgânicos, dentre eles, alguns metais pesados para um adulto.

Tabela 3 – Média diária de ingestão de alguns inorgânicos num adulto norte-americano típico (Yong, 1992).

Constituintes	Entrada diária (mg/dia)	Entrada diária aceitável (mg/dia)
Potássio	3750	5600
Cálcio	420	800
Sódio	5660	2200
Fósforo	1500	800
Cloro	8440	5450
Magnésio	375	350
Zinco	13	15
Ferro	19.5	18
Cromo	0.115	0.34
Flúor	3	4.2
Cobre	1.7	1.3
Chumbo*	0.57	–
Cádmio*	0.28	–

\* Substâncias tóxicas

### 1.2.1. Cádmio

Do latim *cadmia*, elemento químico representado por Cd, pertence ao grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o Zn e o Hg. Descoberto em 1817 por Stromeyer como uma impureza do ZnCO<sub>3</sub>, a sua produção comercial somente se tornou importante no início do século seguinte. O Cd é, portanto, um metal do século XX (WHO, 1992; Mattiazzo-Prezzoto, 1994).

Numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de Cd ao meio ambiente. As fontes individuais de Cd variam

consideravelmente entre países. A emissão de Cd tem origem em duas grandes categorias: fontes naturais e antropogênicas. As emissões ocorrem para o ar, água e solo e o intercâmbio entre os três meios é considerado importante. O montante emitido no ar tem maior mobilidade que na água que, por sua vez, é maior que no solo (WHO, 1992). Ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano (Ferguson, 1989).

A concentração de Cd na crosta terrestre é aproximadamente  $0,15\text{mg kg}^{-1}$  (Bowen, 1979; Heinrichs et al., 1980). A concentração de Cd em solos não contaminados por fontes antropogênicas é governada pelo teor na rocha de origem. Os solos derivados de rochas ígneas contêm entre  $0,1-0,3\text{mg kg}^{-1}$ , os oriundos de rochas metamórficas entre  $0,1-1\text{mg kg}^{-1}$ , enquanto nos provenientes das sedimentares, o teor pode chegar a  $10\text{mg kg}^{-1}$ . Nas proximidades das minas de zinco, os teores de Cd são muito mais altos, até centenas de  $\text{mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

O estudo da especiação do Cd tem mostrado que, na água dos vazios do solo, a espécie predominante é  $\text{Cd}^{+2}$ . Dependendo do pH e de outros íons em solução, o metal também pode formar íons complexos, tais como:  $[\text{CdCl}]^+$ ,  $[\text{CdOH}]^+$ ,  $[\text{Cd}(\text{HCO}_3)]^+$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl}_3)]^-$ ,  $[\text{Cd}(\text{Cl}_4)]^{-2}$ ,  $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$ , e  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{-2}$ . O íon  $\text{Cd}^{+2}$  é, provavelmente, o mais adsorvido à superfície dos sólidos em relação às outras espécies. Deficiente em elétrons - d - como todo elemento de transição, o Cd tende a combinar-se facilmente em solução com espécies doadoras de elétrons para formar compostos (complexos) estáveis (Huheey et al., 1993).

Assim, a reação direta do  $\text{Cd}^{+2}$  com uma fase sólida doadora de elétrons, formando um complexo de superfície também estável, parece ter preferência em relação à adsorção de espécies já complexadas, presentes na fase líquida do solo. Este raciocínio concorda com as observações de Kabata-Pendias & Pendias (2000), segundo os quais a concentração e especiação de um metal como o Cd, na solução do solo, dependerão parcialmente da concentração dos ligantes na solução do solo e da constante de estabilidade dos complexos ligante-metal.

O cádmio pode ser adsorvido pelos argilominerais, carbonatos ou óxidos de hidróxidos de ferro ou pode ser precipitado como carbonato de Cádmio, hidróxido e fosfato (USEPA, 1992a).

O pH afeta diretamente a dinâmica do Cd no solo e seu efeito tem sido estudado, tanto em minerais puros como em solos (Naidu et al., 1994). O pH da solução do solo tem marcante influência na adsorção de Cd em solos altamente intemperizados e manifesta-se pela mudança na densidade de carga elétrica da

superfície dos minerais de carga variável. A elevação do pH provoca aumento da densidade das cargas negativas das superfícies dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico (Garcia-Miragaya & Page, 1978).

Sob condições ácidas, o cádmio aumenta a solubilidade e é muito pouco adsorvido pelos colóides do solo e pela matéria orgânica. Para pH maiores do que seis, o cádmio é adsorvido pela fase sólida do solo ou precipitado e a concentração de cádmio na solução é fortemente reduzida (USEPA, 1992a).

Mesmo que os níveis de Cd no solo não alcancem valores alarmantes, o metal permanecerá em uma forma potencialmente disponível, por muitos anos. A estimativa de retenção do Cd nos solos varia entre 15 e 1.100 anos (Alloway, 1990). Portanto, há necessidade de monitorar-se o comportamento do Cd e outros metais, por um período mais longo. A maioria dos trabalhos publicados neste assunto somente abrange períodos <10 anos.

### **1.2.2. Zinco**

Elemento químico do grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o Cd e o Hg. Séculos antes de o Zn ser reconhecido como um elemento químico, minérios de Zn eram usados na confecção de latão. O Zn metálico já foi produzido no século XIII a.C., na Índia, pela redução da hemimorfita ou calamina  $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O]$  com substâncias orgânicas. O metal foi redescoberto na Europa em 1746, quando se mostrou que ele podia ser obtido pela redução da hemimorfita com carvão (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

O Zn não mostra valência variável, ou seja, apresenta apenas o estado de oxidação II (Lee, 1991). Assim, como o Cd e o Hg, o Zn tem grande afinidade por ligantes contendo S (Greenwood & Earnshaw, 1989).

Nos últimos anos, a concentração de Zn em muitos solos tem aumentado gradualmente, particularmente em países industrializados, como uma conseqüência das atividades humanas. A maior preocupação sobre concentrações excessivas de Zn nos solos relaciona-se à absorção do Zn pelas plantas e conseqüentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao homem. As principais fontes poluentes de Zn nos solos são atividades de mineração, uso agrícola de lodo de esgotos, resíduos e subprodutos de processos industriais e o emprego de agroquímicos tais como fertilizantes. A queima de carvão e de combustíveis fósseis é a principal fonte de poluição atmosférica pelo Zn (Kiekens, 1990).

Homens adultos têm o consumo ideal entre 15 e 20 mg Zn dia<sup>-1</sup>, sendo o consumo máximo tolerável 1mg Zn dia<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> (por Kg de peso da pessoa) (<http://www.who.int/zinc>). De modo geral, pode-se dizer que o conteúdo de Zn em plantas é considerado deficiente quando é <10–20 mg kg<sup>-1</sup>. Níveis normais ocorrem entre 25–150 mg kg<sup>-1</sup> e níveis tóxicos ocorrem quando a concentração é >400 mg Zn kg<sup>-1</sup> (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

O teor de Zn presente em solos depende diretamente da concentração de Zn na rocha de origem. Porém, depende ainda de fatores, como pH e conteúdo de matéria orgânica. Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2000), a faixa comum nos solos corresponde a 10–300 mg Zn kg<sup>-1</sup>, sendo o valor médio 50 mg Zn kg<sup>-1</sup>.

O zinco é prontamente adsorvido pelos argilominerais, carbonatos ou óxidos de hidróxidos. A precipitação torna-se o mais importante mecanismo de retenção de Zn em sistemas solo-lixo. Como todos os metais cátions, o Zn é adsorvido com o aumento do pH (USEPA, 1992b).

O pH tem forte influência na adsorção do Zn, visto que, junto com potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas iônicas hidrolisadas dos metais (Lindsay, 1979). Alloway (1990), calculando a atividade das diferentes espécies de Zn<sup>+2</sup> em função do pH, observou que em pH <8, o Zn<sup>+2</sup> é a espécie predominante, enquanto que em valores acima desse pH prevalece o ZnOH<sup>+</sup>. Em solução com valores de pH >9, as espécies neutras Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> predominam e as espécies Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> e Zn(OH)<sub>4</sub><sup>-2</sup> nunca são as principais espécies solúveis na faixa de pH normal dos solos.

O Zn pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Os complexos com os ânions (SO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup> e (HPO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup> são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o Zn total na solução (Kiekens, 1990).

A adsorção de Zn pelos solos e seus constituintes tem sido extensivamente estudada. Argilas e matéria orgânica podem adsorver Zn fortemente e, aparentemente, dois mecanismos de adsorção de Zn ocorrem: um, em condições ácidas, relacionado a sítios de troca catiônica e outro, em condições alcalinas, considerado quimiossorção, sendo esta altamente afetada pelos ligantes orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

### 1.2.3.

#### Chumbo

O Pb pode ter dois estados de oxidação: II e IV. Entretanto, na natureza, ele ocorre principalmente como Pb(II) (Davies, 1990). Ele apresenta quatro

isótopos estáveis, cuja abundância relativa aparece entre parênteses:  $^{206}\text{Pb}$  (24,1%);  $^{207}\text{Pb}$  (22,1%);  $^{208}\text{Pb}$  (52,4%);  $^{204}\text{Pb}$  (1,4%) (Hammond, 2000). A variável composição isotópica resulta do lento decaimento (meia-vida  $10^9$ – $10^{10}$  anos) radiogênico dos isótopos de U e Th para formar isótopos estáveis de Pb.

O consumo do Pb vem diminuindo de forma mais acentuada nos países industrializados, basicamente por problemas de contaminação ambiental e por sua toxidez para o ser humano. Paralelamente, vêm se desenvolvendo substitutos deste metal por produtos menos tóxicos.

As atividades de mineração e fundição de Pb primário, oriundo do minério, e secundário, oriundo da recuperação de sucatas ou baterias, constituem importantes fontes emissoras de Pb. O impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo no ambiente (WHO, 1989).

Chumbo é um dos metais pesados mais abundantes, tendo uma concentração média de 10 a 20 mg kg<sup>-1</sup> no solo. As maiores fontes naturais de Pb são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (Alloway, 1990a).

As características geoquímicas do Pb, em alguns casos, assemelham-se ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do Pb em deslocar K, Ba, Sr e Ca em minerais e sítios de sorção (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Por isso, Pb é considerado um dos metais pesados menos móveis, apresentando-se acumulado naturalmente nos horizontes superficiais.

Os dois mais importantes fatores na determinação da quantidade de chumbo que será adsorvida pelo solo são o pH e a capacidade de troca catiônica (CTC) do solo. (Fetter, 1993).

O chumbo solúvel acrescido no solo reage com argilas, fosfatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos e matéria orgânica; logo a solubilidade do Pb é altamente reduzida. Para valores de pH acima de 6, o chumbo é adsorvido pela superfície de argilas ou forma carbonatos de chumbo. O chumbo tem forte afinidade com ligantes orgânicos e forma tais complexos podendo aumentar a sua mobilidade no solo (USEPA, 1992c).

Marques (2002) fez um levantamento dos teores de metais pesados em 45 solos da região do Cerrado. Ele encontrou teores médios de Pb iguais a  $10 \pm 5$  mg kg<sup>-1</sup>. Campos et al. (2003) mediram os teores de Pb em diversos Latossolos brasileiros. Esses autores obtiveram valores médios de 22mg Pb kg<sup>-1</sup>. Diversos autores também chegaram a resultados semelhantes, geralmente 10–20 mg Pb kg<sup>-1</sup> para outros solos brasileiros. Portanto, solos cujo teor de Pb for muito maior que esses valores, poderão eventualmente estar contaminado.



#### **1.2.4. Cromo**

Elemento químico do grupo VI B da tabela periódica. O cromo existe em dois estados de oxidação possíveis no solo: o cromo trivalente, Cr (III) e o cromo hexavalente, Cr (VI). O cromo (VI) se encontra no solo na forma de íon cromato,  $\text{HCrO}_4^-$ , com pH de 6,5 predominantemente, e como dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , com predominância para altas concentrações (110mM) e para pH de 2 a 6.

Os íons do Cr (VI) são mais tóxicos do que os íons do Cr (III). O cromo hexavalente é altamente móvel no solo. Os parâmetros que correlacionam a mobilidade do Cr (VI) no solo são os óxidos de ferro livres, manganês total, pH do solo, as propriedades do solo, capacidade de troca catiônica, área superficial e percentual de argila.

O Cr (III), que é a forma estudada, desenvolve complexos de hidróxidos na argila natural, incluindo  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ . O cromo trivalente é realmente adsorvido pelo solo. Em estudos relativos à mobilidade de metais no solo para pH 5, o Cr (III) foi o menos móvel (Griffin e Shimp, 1978).

Espécies de hidróxidos de Cr (III) precipitam para pH 4,5 e completam a precipitação das espécies de hidróxidos para pH 5,5. O cromo hexavalente pode ser reduzido para Cr (III), dependendo do pH do solo e das condições redox.

A matéria orgânica no solo é, provavelmente, o principal agente redutor na superfície do solo. Em solos sub superficiais, onde a matéria orgânica ocorre em baixas concentrações, o Fe (II) contém mineral reduzido de Cr (VI).

### **1.3. Relevância da Pesquisa**

De acordo com o que foi demonstrado no item 1.2, conclui-se que os metais pesados, em quantidades acima dos limites toleráveis, podem prejudicar em muito a saúde dos seres humanos.

Conhecer o comportamento destes metais no solo e na água é muito importante para a previsão de acidentes ambientais e para avaliação das possíveis soluções para tais problemas.

A mobilidade destes metais pesados no solo, dependendo das condições como, por exemplo, o pH do meio, pode acelerar ou retardar o processo de contaminação ambiental, podendo atingir com maior ou menor rapidez as águas subterrâneas. Vale ressaltar que a água subterrânea é a fonte de água potável para muitas pessoas em todo o mundo, especialmente nas áreas rurais.

Segundo Fetter (1993), nos Estados Unidos, mais da metade da população depende da água subterrânea como fonte de água potável. No Brasil, não existem estatísticas confiáveis sobre o uso da água subterrânea, mas estima-se que entre 15 e 20% da água consumida provenha do subsolo. A cidade de Natal (RN), por exemplo, tem 100% da água consumida proveniente de aquíferos (Leite, 1996).

Neste trabalho procurou-se entender e identificar os processos que afetam o transporte de metais em solos tropicais (brasileiros), de modo a entender melhor o seu comportamento. O entendimento dos fatores físicos e químicos no transporte é fundamental para identificar estes processos.

O desordenado uso e ocupação do solo junto com o crescimento tecnológico têm favorecido a contaminação de aquíferos por metais pesados, trazendo danos ao meio ambiente e problemas sócio-econômicos.

#### **1.4. Objetivos**

Esta pesquisa tem como objetivo geral o estudo do comportamento de metais pesados em solos residuais do estado do Rio de Janeiro. Tentou-se mostrar como as variações do meio como, por exemplo, a variação do pH, podem interferir na mobilidade destes metais pesados. Os metais pesados analisados foram o Zinco, Cádmio, Cromo e Chumbo e os dois solos residuais estudados foram coletados no Rio de Janeiro, sendo um no município de Duque de Caxias e o outro no bairro Leblon.

Os ensaios de batelada ou de equilíbrio em lote foram desenvolvidos para dar uma noção do comportamento dos metais nos solos analisados. Ainda foram realizados ensaios de coluna para tentar representar o fluxo real dos contaminantes no solo.

Para complementar o estudo, foi utilizado o programa numérico geoquímico PHREEQC, que reproduz no computador os resultados dos ensaios de coluna para efeito de comparação.

#### **1.5. Estrutura do Trabalho**

O trabalho está dividido em seis capítulos e três apêndices.

O capítulo 1 corresponde à Introdução.

No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica sobre o transporte de contaminantes, incluindo mecanismos físicos e químicos. E são ainda mostrados os principais fatores que influenciam a mobilidade dos metais pesados no solo.

No capítulo 3, são descritos os solos utilizados na pesquisa e os ensaios realizados para a sua completa caracterização, além de análises mineralógicas e físico-químicas.

No capítulo 4, apresentam-se os equipamentos e as metodologias de ensaio adotadas, ou seja, ensaio de batelada ou equilíbrio em lote e ensaio de coluna. É apresentado também o programa numérico PHREEQC.

No capítulo 5, são relatados e avaliados os resultados dos ensaios de batelada, que são muito úteis na seleção preliminar dos parâmetros de transporte no solo, e também os resultados dos ensaios de coluna que nos dão uma visão mais real da mobilidade dos metais no solo. É feita uma comparação dos resultados do programa PHREEQC com os resultados experimentais, principalmente com o ensaio de coluna, visto que o programa simula o transporte do contaminante em uma direção.

As conclusões e sugestões para futuras pesquisas encontram-se no capítulo 6.

No apêndice 1, são mostradas, em detalhes, as análises químicas dos solos; no apêndice 2, o projeto das colunas desenvolvidas para esta pesquisa encontra-se detalhado. E, finalmente, no apêndice 3 mostram-se os dados de entrada utilizados no programa PHREEQC.