ACIDIFICAÇÃO E LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DRAGADOS RICOS EM SULFETOS DE Fe

Laura De Simone Borma

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Maurício Ehrlich, D.Sc.
(Presidente)

Profª Maria Claudia Barbosa, D.Sc.

Prof. Nilo Cesar Consoli, Ph.D.

Prof. Horst R. S. Monken Fernandes, D.Sc.

Prof. Márcio de Souza Soares de Almeida, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Março de 1998

BORMA, LAURA DE SIMONE

ACIDIFICAÇÃO E LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DRAGADOS RICOS EM SULFETOS DE Fe. [Rio de Janeiro, 1998].

xii, 183 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Civil, 1998)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

I. Liberação de contaminantes

II. COPPE/UFRJ Título (série)

à família Borma

Child of the Future
(prologue)

The young boy awoke on a hot, oppressive morning. It wasn't a school day, so he could afford to lie back for a while with his favorite storybook. That was the one with drawings of the great forests - the woodlands filled with tall trees, wild aninals and clear-running streams. The scenes seemed so magical that the boy could hardly believe in them, though his parents assured him that such wonders once existed.

Closing his book, he saw no joy in the day ahead. He wished the air conditioner weren't broken. He wished there were more food in the refrigerator. He wished he could see the great forests. But there was no use in thinking about that now. It was enough of a struggle just to be alive, specially for a child.

Time - Special Issue - *Our Precious Planet - November, 1997*

Child of the Future
(epilogue)

The young girl awoke on a cool, inviting morning. It wasn't a school day, so she could look forward to doing what she liked best. Her family was going just outside the city into the great forest, where they would stroll under the tall threes, spot wild aninals and wade in the clear-running streams.

Every time they went, she felt lucky. After all, her parents had told her stories about the old days - before people learned to protect the land and water and harness the power of wind and sunlight. It was a dark time when the forests died, rivers ran dry and millions went hungry. The girl was amazed and frightened that such things could ever have happened. But there was no need to think about that now - not with a glorious day ahead. It was so good to be alive, specially for a child.

Time - Special Issue - *Our Precious Planet - November, 1997*

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Para não me perder em devaneios, vou começar de um começo recente, mais precisamente do dia em que sentei na sala do Maurício para definirmos o tema da tese. Desde então o Bruno e o Brugger acompanham a minha incursão que começou pela Baía de Guanabara, chegou até as lagoas de Jacarepaguá, entrou nos interstícios do solo e fez uma escala nos lençóis d'água subterrâneos. Não sei se já disse isso pra eles, mas ainda bem que existe essa família, que deixa a vida bem mais leve de se levar.

Mas o time que me acompanha nessa incursão é um pouco maior. Aqui vou me permitir ir para um começo mais distante, com o Sr. Vladas, D. Norma e as manas, Lia e Vera, os Borma. Esses acompanham de perto não somente essas incursões mais recentes, mas os altos e baixos de uma vida toda. Sem o apoio deles tenho certeza que não chegaria aonde estou (acho que alguém já escreveu isso antes).

Tem também a turma da Geotecnia da COPPE, incursores natos no mundo subterrâneo pela própria formação e que agora podem dizer, como fizeram sempre o Maurício Ehrlich e a Maria Cláudia Barbosa, orientadores dessa pesquisa: pode ir fundo que nós te trazemos de volta. Não menos importantes foram as contribuições do Casanova, me mostrando algumas trilhas do caminho e do Márcio Almeida, que mudou o ponto de partida da viagem lá pra Lagoa de Jacarepaguá. Isso sem falar na presença constante e fiel do Willy Lacerda. Também não dá pra esquecer as pessoas que nem a Maria da Glória, com seu imenso capricho nas análises químicas e o Hélcio, pelo seu interesse em que as coisas funcionassem. E também todo o pessoal do laboratório que acompanhou de perto esses anos todos, em especial a Ana Maria e a Rosangela e as meninas lá do Bloco B, a Ana, a Rita e a Beth. Mas essa casa é grande, e nela estão incluídos outros incursores que assim como eu, vasculharam alguma coisa desses subterrâneos: a Beth Ritter, a Digna, a Eliane, a Raquel, a Vera, a Alcione e o Marcos Barreto, que dividiram as alegrias das descobertas e os baixo-astrais das trilhas erradas. Agradecimento especial tem que ser feito à Eliane Hocayen, pelo número de leituras feitas no aparelho de Absorção Atômica lá do CENPES.

E falando em CENPES, fica registrado aqui um agradecimento à Cecília, que colocou à disposição durante um mês os aparelhos de Absorção Atômica do CENPES e com os quais conseguiu-se interpretar a maioria dos resultados apresentados neste

trabalho. Dentro desse grupo destacam-se também o Daniel, da Embrapa, pela troca catiônica, o Ayr do Nucat pela cromatografia gasosa, a Lene e a Mariza, do IRD, pelo apoio na digestão total das amostras, a Heliana (IRD), pelas leituras no Absorção Atômica e o Arnaldo Alcover, do CETEM, pelas análises mineralógicas que deram uma contribuição valiosa ao presente trabalho. No CETEM também foram feitas algumas leituras no Absorção Atômica, com o apoio do Dr. Luiz Sobral.

O passeio pelo mundo das mineradoras e das pilhas de estéril teve como guias o Dr. Horst Monken, do IRD e o Dr. Miguel Diaz, do CETEM. A familiaridade com os ensaios de laboratório foi adquirida na Universidade de Sherbrooke, no Québec, com a participação do Prof. Alexandre Cabral.

Não menos importantes são as pessoas que, como a Neide Mathias, desde 95 e a Ereni, nesse mês de sufoco, dividiram comigo as responsabilidades de mãe. E para as pessoas especiais como a Dra. Cássia Chaves, fica aqui uma menção especial.

Quero agradecer também ao França e ao Humberto pelo capricho nos desenhos. E por fim, ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro à pesquisa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ACIDIFICAÇÃO E LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DRAGADOS RICOS EM SULFETOS DE Fe

Laura De Simone Borma
Março de 1998

Orientador: Maurício Ehrlich
Co-orientadora: Maria Claudia Barbosa

É apresentado, através de ensaios de laboratório, o potencial de liberação de metais pesados (Pb, Cu e Zn) do sedimento lagunar de Jacarepaguá, Rio de Janeiro, em consequência da dragagem e disposição em terra. Demonstra-se, devido à elevada concentração de sulfetos de Fe, que a simples exposição do sedimento à atmosfera oxigenada é responsável pela oxidação dos sulfetos de Fe e formação de drenagem ácida. Em meio ácido, há uma tendência à solubilização dos óxidos/hidróxidos de Fe e Mn, dos complexos organo-metálicos e também dos sulfetos de Fe. Isso faz com que os metais ligados a esses sólidos sejam liberados para a solução, podendo migrar através dos poros. Destaca-se, neste trabalho, a importância de se considerar o potencial de formação de águas ácidas e liberação de metais pesados a partir de sedimentos dragados quando da disposição em terra, principalmente no que se refere ao risco de contaminação da água subterrânea.

A reação de oxidação é uma reação lenta sob o ponto de vista da cinética química e os efeitos de diminuição do pH não são imediatos. Ensaios de cerca de 10 meses apresentaram uma diminuição do pH de 6,9 para 3,3 com a oxidação de 20% do enxofre presente sob a forma de sulfeto de Fe. Os elementos mais afetados foram o Zn (45% de liberação), seguido do Pb (15% de liberação). O Cu foi o elemento menos liberado em função da diminuição do pH, exibindo 5% da concentração potencialmente móvel em solução após decorridos 10 meses. O elevado potencial de acidificação foi atribuído não somente à presença de sulfetos de Fe mas à ausência de minerais carbonáticos. Esse minerais, quando presentes, oferecem resistência à variação do pH de forma a mantê-lo próximo da neutralidade.

A velocidade do processo de oxidação é elevada nos estágios iniciais (da ordem de $1,0 \times 10^{-4}$ g(O_2) x h^{-1}) e diminui para valores da ordem de $1,0 \times 10^{-5}$ g(O_2) x h^{-1} para o tempo de 10 meses. Espera-se que, embora mais lentamente do que foi verificado para os estágios iniciais, a contínua exposição à atmosfera oxigenada promova a contínua liberação de metais pesados para a solução. A produção e transporte de percolados contaminados, entretanto, depende das condições específicas do meio tais como a velocidade do processo difusivo do O_2 para dentro da massa dragada, velocidade de produção e fluxo dos contaminantes em relação à condutividade hidráulica do sedimento dragado, teor de umidade inicial e hidrogeologia do local de disposição, entre outros.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ACIDIFICATION AND HEAVY METALS RELEASE IN Fe-SULFIDES RICH SEDIMENTS

Laura De Simone Borma
March, 1998

Supervisor: Maurício Ehrlich
Co-supervisor: Maria Cláudia Barbosa

This work deals with laboratory studies about acidification and heavy metals (Pb, Cu and Zn) release of the Jacarepaguá Lagoon system sediments, an iron-sulfide rich sediment, as a result of dredging and land disposal.

The iron-sulfide oxidation produces H^+ ions inside the dredged material, inducing the pore water acidification. The acidic media enhances the organic matter, Fe and Mn oxides/hidroxides and Fe-sulfides solubilization and causes the release of heavy metals into solution. An important consequence is that dissolved heavy metals can migrate through the sediment pores and reach the phreatic water.

Laboratory experiments show that the sediment exposure to atmosferic O_2 promotes the oxidation reaction. This is a slow reaction and the lowering pH effects do not occur immediatly. Experiments as long as 10 months show that the pH decreases from 6.9 to 3.3 with the oxidation of about 20% of the sulfur present as Fe-sulfide. Release of 45% of Zn and 15% of Pb from the potentially mobile fraction was detected. The Cu was the heavy metal that showed the lowest concentration in solution (about 5% of the potentially mobile fraction) after 10 months exposure. The sediment's great acidification potential is attributed not only to the presence of iron sulfides but to the minor abundance of carbonates, which act as acid-consuming minerals and buffers the pH of pore water at a pH near neutral.

The oxidation rates are faster at the beginning (about 1.0×10^{-4} g(O_2) x h^{-1}) and decrease to about $1,0 \times 10^{-5}$ g(O_2) x h^{-1} as the oxidation proceeds. In consequence, although more slowly than at first stages, the continuous sediment O_2 exposure may produce acidic waters, promoting continuous heavy metals release. Leachate generation and transport depend on site-specific conditions, as site-specific hydrogeolology, dredged material hydraulic conductivity, initial water content and others. Anyway, the sediment's potential of acid drainage generation and potential of heavy metals release should be considered in decisions about the site disposal, specially concerning the groundwater quality.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Relevância do assunto 1

1.2. O comportamento dos metais pesados 3

1.3. Objetivos da pesquisa 4

1.4. Descrição dos captítulos 5

2. CRITÉRIOS PARA DISPOSIÇÃO DE SEDIMENTOS DRAGADOS 7

2.1. Introdução 7

2.2. Premissas adotadas na obtenção de valores limites 8

2.2.1. Limites baseados na concentração total 9

2.2.2. Limites baseados em relações de co-ocorrência 9

2.2.3. Limites baseados em reações de equilíbrio (Equilibrium Partitioning Approach-EqP) 13

2.2.4. Outros 14

2.3. Ensaios sugeridos pelo US ACE 16

2.3.1. Para efeito de disposição em corpos hídricos 16

2.3.2. Para efeito de disposição em terra 17

2.4. Comentários Gerais 19

2.5. Características da disposição do sedimento dragado 20

3. ACIDEZ x LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS E OXIDAÇÃO DOS SULFETOS DE Fe COMO PROCESSO GERADOR DE ACIDEZ 21

3.1. Introdução 21

3.2. Metais pesados em solos e sedimentos - mecanismos de retenção 22

3.2.1. Reações de sorção/dessorção 23

3.2.2. Precipitação/solubilização 26

3.2.3. Complexação orgânica 28

3.3. Especiação x Extração Seqüencial 30

3.4. Fatores responsáveis pela liberação de metais pesados 32

3.5. Variações no estado de oxidação como mecanismo gerador de acidez 33

3.5.1. Oxidação do sulfeto de Fe x ocorrência de drenagem ácida 35

3.5.2. Cinética da oxidação dos sulfetos de Fe 38

3.6. Conceitos de velocidade intrínseca e velocidade global de oxidação 41

3.6.1. Difusão do O_2 como mecanismo controlador da velocidade de oxidação 42

3.7. A matéria orgânica sob o ponto de vista das reações redox 43

3.7.1. A matéria orgânica nos sistemas aerados 44

3.7.2 A matéria orgânica nos sistemas menos aerados 45
3.8. Variações no pH 47
3.8.1. Resistência à variação do pH 47

4. O SISTEMA LAGUNAR DE JACAREPAGUÁ 51
4.1. Introdução 51
4.2. Aspectos ambientais 53
4.3. Metais pesados no ambiente lagunar e nos principais rios da bacia hidrográfica contribuinte 55
4.3.1. Fundamentos 55
4.3.2. Modelo de aporte e distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo 57
4.3.3. Distribuição geoquímica dos metais pesados no ambiente lagunar 60
4.4. Classificação do sedimento de fundo com base na concentração total de metais pesados 65
4.5. Conclusões do capítulo 67

5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO 69
5.1. Introdução 69
5.2. Caracterização geotécnica e propriedades físico-químicas e mineralógicas do sedimento 69
5.2.1. Forma de coleta e armazenamento 73
5.2.2. Caracterização geotécnica 75
5.2.3. Análises físico-químicas 77
5.2.4. Análise mineralógica 82
5.3. Caracterização quanto á concentração de metais pesados, distribuição geoquímica e capacidade de retenção de íons metálicos 87
5.3.1. Concentração de metais pesados 87
5.3.2. Extração Seqüencial 90
5.3.3. Isotermas de sorção 92
5.3.4. Contaminação em laboratório 97
5.4. Discussão dos resultados 98
5.4.1. Com relação à concentração total de metais pesados 98
5.4.2. Com relação à distribuição geoquímica dos metais 99
5.4.3. Com relação à capacidade de retenção do sedimento 103
5.5. Conclusões do capítulo 105
5.6. Resumo das principais conclusões 107

6. OXIDAÇÃO DO SEDIMENTO DRAGADO E LIBERAÇÃO DE CONTAMINANTES 109
6.1. Introdução 109

6.2. Ensaios de oxidação 110
6.2.1. Ensaios estáticos 110
6.2.2. Ensaios cinéticos 126
6.3. Discussão dos resultados 133
6.3.1. Potencial de acidificação e liberação de metais pesados 133
6.3.2. Velocidade do processo de oxidação do sulfeto de Fe 141
6.4. Conclusões do capítulo 147

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS 151
7.1. Conclusões 151
7.1.1. Com relação aos critérios que regulamentam a disposição de sedimentos dragados contaminados e aos mecanismos de retenção/liberação de metais pesados 151
7.1.2. Com relação à qualidade do sedimento para efeito de disposição 152
7.1.3. Características geotécnicas, físico-químicas e mineralógicas 153
7.1.4. Oxidação do sedimento: potencial de acidificação, liberação de metais pesados e cinética da reação 155
7.1.5. Extrapolação dos resultados de laboratório para a situação no campo 158
7.2. Sugestões para futuras pesquisas 160

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 162
APÊNDICE 1 179

1. INTRODUÇÃO

'Assim como é difícil imaginar o inferno sem fogo, é impossível pensar no paraíso sem lagos. A julgar por esse tipo de imagem, pode-se dizer que o Brasil está cada vez mais perto do inferno do que do paraíso... As imagens produzidas a cada 16 dias pelos satélites Spot e Landsat, em orbita a 830 e 750 km de altitude, respectivamente, retratam em cores bem definidas o ritmo da dramática diminuição do tamanho das lagoas brasileiras. E traçam um retrato fiel da degradação causada pelo desmatamento das margens, aterros, obras de drenagem, disposição de lixos e toda a sorte de substâncias tóxicas e esgoto doméstico.'

Revista Globo Ciência, nº 64 (modificado)

1.1 Relevância do assunto

A expansão das cidades brasileiras tem como característica comum o fato de raramente serem precedidas de algum estudo ou planejamento urbano. Dentre as inúmeras conseqüências para o meio ambiente decorrentes do crescimento desordenado e da falta de saneamento básico pode-se destacar o comprometimento da qualidade dos lagos, lagunas, rios e estuários nos centros metropolitanos e regiões turísticas, que na melhor das hipóteses ficam submetidos a uma crescente descarga de esgotos domésticos. Juntamente com os esgotos, são introduzidos nos sistemas aquáticos nutrientes tais como o nitrogênio (N) e fósforo (P) que, através de uma cadeia de interações, resultam na eutrofização e conseqüente mortandade dos peixes e outros organismos vivos. A industrialização que se desenvolve nas bacias hidrográficas, além de ser responsável pela descarga de efluentes químicos tais como os metais pesados e compostos orgânicos, induz ao crescimento populacional e à ocupação aleatória sem infra-estrutura adequada para saneamento básico. Até mesmo as atividades agrícolas contribuem com uma descarga considerável de substâncias químicas sob a forma de pesticidas e fertilizantes.

O sistema formado pelas lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca e também pela Lagoa de Marapendi não se encontra em situação melhor, mesmo se tratando a

Baixada de Jacarepaguá, na faixa próxima ao mar (Barra da Tijuca), um dos poucos locais cariocas para os quais existe um projeto de ocupação urbana. Nessas lagoas, os esgotos dos grandes edifícios são lançados praticamente 'in natura'. Além dos esgotos, Jacarepaguá e Camorim ficam expostas à descarga de efluentes de mais de 200 indústrias de médio e pequeno porte bem como de defensivos agrícolas. Dados constantes na bibliografia referem-se aos metais pesados Pb, Cu e Zn como sendo os mais enriquecidos no ambiente lagunar. O excesso de nutrientes conduz a um estado de eutrofização artificial. A insuficiência de oxigênio provoca a fermentação, com emissão de gás sulfídrico e metano, resultando na crescente mortandade dos peixes e exalação do mau cheiro típico das lagoas poluídas. O desmatamento das margens resulta na descarga excessiva de material sólido, responsável pelo assoreamento e redução da capacidade de drenagem do sistema. Como resultado, em épocas de grandes chuvas, as áreas circunvizinhas ficam sujeitas às enchentes que, além de produzirem conseqüências sérias sobre a população, aumentam ainda mais a quantidade de material sólido depositada. Um exemplo marcante foi a chuva ocorrida em Fevereiro de 1996 que resultou na inundação de quase toda a Baixada de Jacarepaguá, isolando algumas regiões por mais de 24 horas.

As operações de dragagem são freqüentemente adotadas para a manutenção do calado de portos e rios navegáveis. Nas regiões de baixada do Estado do Rio de Janeiro e a exemplo do que ocorre na Baixada de Jacarepaguá, as dragagens têm sido usadas para melhoria das condições de drenagem e minimização do risco de enchentes nas épocas de grandes chuvas.

Nos países mais industrializados, por ser alternativa economicante atrativa, a disposição de sedimentos dragados de sistemas hídricos costeiros era feita em mar aberto. Devido à elevada quantidade de substâncias químicas despejadas nos oceanos e ao caráter acumulativo da maioria dessas substâncias, a regulamentação da disposição em mar aberto foi ficando cada vez mais restritiva. Em decorrência, formas alternativas de disposição vêm sendo estudadas, tais como a disposição em corpos hídricos interiores (baías, lagoas, etc.), diretamente sobre o sedimento de fundo, em cavas (recobertas ou não) ou ainda em terra, em locais confinados. Enquanto a disposição em corpos hídricos requer uma análise cuidadosa da vida aquática presente e do uso benéfico em que se enquadra a água do local de destino, a disposição em terra envolve uma série de outros fatores. Em se tratando da disposição de sedimentos contaminados, a seleção do local de disposição requer um conhecimento dos contaminantes presentes no sedimento, do seu potencial de liberação quando da dragagem, a curto e a longo prazo, e das características

hidrogeológicas do local de disposição. Esses fatores, em conjunto, são condicionantes de um possível aporte de substâncias químicas para o lençol freático a partir da disposição de resíduos sobre o solo.

No presente trabalho o sedimento de fundo das lagoas de Jacarepaguá e Camorim é avaliado com relação à liberação de contaminantes decorrente das operações de dragagem. Maior enfoque é dado à liberação dos metais pesados, a curto e longo prazo, quando da disposição do sedimento dragado sobre o solo.

1.2 O comportamento dos metais pesados

Na natureza os metais pesados, ou elementos-traço, são provenientes da decomposição de rochas e ocorrem, por vezes, em proporções economicamente viáveis que justificam a sua extração sob a forma de minérios. Alguns dos elementos-traço são substâncias importantes para o metabolismo humano, desde que suas concentrações sejam mantidas dentro dos níveis de tolerância. Quando de origem antrópica, os metais pesados formam um grupo de contaminantes normalmente encontrado em aterros de resíduos sólidos urbanos e industrais e efluentes líquidos industriais. Essas substâncias são decorrentes, em geral, das operações de refino de minérios, das águas que percolam as pilhas de estéril, das indústrias químicas e eletroquímicas e outras.

De uma maneira geral, os metais pesados apresentam grande afinidade de ligação (ocorrência de reações químicas) com os constituintes sólidos dos solos e sedimentos, tais como a matéria orgânica, óxidos/hidróxidos de Fe, carbonatos, sulfetos e argilominerais. Entretanto, devido ao caráter potencialmente tóxico dessas substâncias, ao grande número de variáveis envolvidas na retenção/liberação de metais pesados em solos e sedimentos e ao caráter reversível da maioria das reações químicas envolvidas, a falta de conhecimento das situações nas quais os metais assumem maior mobilidade pode ocasionar sérios riscos ao meio ambiente.

Entre os aspectos relativos à liberação de metais pesados para a solução cita-se a presença de sulfetos de Fe (FeS_2) e dos sulfetos metálicos (CuS, PbS, ZnS, etc.). Os sulfetos de Fe fazem parte de um grupo de substâncias normalmente presentes nos estéreis de mineração e também em ambientes aquáticos pouco oxigenados, ricos em enxofre (S) e ferro (Fe). Nos sistemas aquáticos os sulfetos de Fe (também

chamados *acid volatile sulfides*) são responsáveis pela captura e retenção dos metais na fase sólida.

À medida em que os sulfetos de Fe são expostos a um ambiente oxigenado eles tendem a se oxidar. Durante a oxidação, são produzidos íons H^+, íons sulfatos (SO_4^{2-}) e hidróxidos de Fe ($Fe(OH)_3$) precipitados. Uma vez que os cátions metálicos, principalmente os de origem antrópica, são facilmente lixiviáveis em soluções de baixo pH, nas situações em que a produção de íons H^+ implica em abaixamento do pH, tem-se relação direta da oxidação dos sulfetos de Fe com o comportamento retenção/liberação de metais pesados.

1.3 Objetivos da pesquisa

A presente pesquisa tem como objetivo o estudo da liberação de metais pesados, em particular do Pb, Cu e Zn quando da disposição do sedimento dragado das lagoas de Jacarepaguá e Camorim sobre o solo. Uma vez que os metais pesados presentes no material dragado encontram-se adsorvidos às partículas sólidas, maior atenção é dada à água dos poros e ao percolado produzido pela infiltração das águas de chuva, que ficam submetidos às variações geoquímicas ocorridas na fase sólida ao longo do tempo de exposição. Dentre as variações possíveis de ocorrer, destaca-se para efeito do estudo realizado no presente trabalho a oxidação dos sulfetos de Fe e da matéria orgânica.

Ensaios de laboratório foram efetuados com o objetivo de se avaliar o potencial de acidificação do sedimento quando este é submetido à presença do oxigênio atmosférico. Como a oxidação é uma reação lenta, a formação de acidez e liberação de metais pesados não é um fenômeno imediato. Assim sendo, os ensaios foram realizados de forma a se avaliar a cinética da reação e a atuação de substâncias capazes de neutralizar a acidez gerada. Foi também avaliado o papel da matéria orgânica na produção de acidez e na velocidade de oxidação dos sulfetos de Fe.

Alguns critérios relativos à disposição de sedimentos dragados consideram a presença de sulfetos de Fe como componente favorável à retenção de metais pesados. Enquanto essa premissa pode ser verdadeira para disposição do sedimento em corpos hídricos, através dos ensaios efetuados no sedimento dragado do sistema lagunar de Jacarepaguá, mostra-se que, quando da disposição em terra, a presença

de sulfetos de Fe pode ser altamente desfavorável promovendo, ao invés da retenção, a liberação dos metais para a solução.

1.4 Descrição dos capítulos

No Capítulo 2 é feita uma revisão crítica de alguns dos critérios desenvolvidos em países da América do Norte e Europa para avaliação da qualidade de solos e sedimentos dragados com relação à presença de contaminantes.

No Capítulo 3 é apresentada uma revisão sobre os mecanismos de interação dos metais pesados com os sólidos do solo e sedimentos. São descritos os efeitos da variação do pH sobre a liberação de metais pesados, o papel dos sulfetos de Fe na acidificação do meio e a influência da matéria orgânica. São também descritas algumas reações pelas quais pode haver um consumo da acidez gerada de forma a retardar o processo de liberação de metais pesados.

O Capítulo 4 apresenta uma revisão das características geomorfológicas e hidrogeomorfológicas da Baixada de Jacarepaguá e seu sistema hídrico. São descritas, com base na bibliografia consultada, as características do sistema lagunar em relação à contaminação por metais pesados e as associações metálicas predominantes. As concentrações totais dos elementos Pb, Cu e Zn são comparadas com os valores limites sugeridos por alguns dos critérios apresentados no Cap. 2.

No Capítulo 5 é feita a caracterização do sedimento a partir de amostras coletadas antes da dragagem. Na primeira parte do capítulo são apresentadas as características geotécnicas, físico-químicas e mineralógicas do sedimento. A segunda parte relaciona-se às características do sedimento com relação aos metais Pb, Cu e Zn, tais como concentração total nos sólidos, distribuição geoquímica dos metais entre as diversas fases (extração seqüencial) e características de sorção do material em relação a esses elementos baseadas na construção de isotermas de sorção.

No Capítulo 6 é feita uma avaliação do potencial de acidificação do sedimento e conseqüente liberação de metais pesados através de ensaios de laboratório. Os

ensaios dividem-se em ensaios estáticos e ensaios cinéticos. No primeiro grupo avalia-se o potencial de acidificação e a liberação de metais pesados sem levar em conta o efeito tempo. No segundo grupo esses mesmos parâmetros são avaliados considerando-se a velocidade do processo e o tempo envolvido nas reações.

As conclusões desta dissertação e sugestões para futuras pesquisas estão apresentadas no Capítulo 7.

No Capítulo 8 apresenta-se a bibliografia consultada. No Apêndice 1 estão apresentados resultados adicionais dos ensaios de extração seqüencial.

2. CRITÉRIOS PARA DISPOSIÇÃO DE SEDIMENTOS DRAGADOS

2.1 Introdução

Sob o ponto de vista da engenharia, a disposição de sedimentos dragados contaminados pode ser dividida em:

- disposição em corpos hídricos - em mar aberto, em corpos hídricos interiores (baías e lagoas) ou em cavas submersas, recobertas ou não;
- disposição em terra

As formas de disposição, em geral, são condicionadas pelos custos envolvidos. Mais recentemente, devido a um maior controle por parte dos órgãos de proteção ambiental, as alternativas de disposição têm considerado o efeito potencialmente tóxico dos contaminantes presentes, além dos custos, como fator condicionante da opção a ser adotada.

Por ser a opção mais viável tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista do risco ambiental, a disposição em mar aberto era freqüentemente adotada nos países da América do Norte e Europa, principalmente em se tratando de dragagens em regiões costeiras. Com o objetivo de se restringir a disposição de sedimentos altamente contaminados nos oceanos, estudos de formas alternativas de disposição e tratamento têm sido financeiramente incentivados, em especial nos países mais industrializados do Primeiro Mundo. Entre os programas de estudos relativos ao gerenciamento das operações de dragagem cita-se o DMRP (*Dredged Material Research Program*), desenvolvido pelo *U.S. Army Corps of Engineers* (US ACE).

Como exemplo de alternativas para a disposição em oceanos citam-se a disposição em cavas submersas, em corpos hídricos interiores (baías ou lagoas) com (ou sem) recobrimento e a disposição em terra, em locais confinados e controlados, e reaproveitamento do sedimento para outros fins.

Como reflexo da política de restrição em relação à disposição de sedimentos contaminados em mar aberto, foram desenvolvidos vários critérios relacionados à disposição em corpos hídricos. Para disposição em terra, entretanto, ainda não existem critérios, devendo a análise ser feita caso a caso.

Embora os programas de pesquisa tais como o DMRP conduzam a formas mais racionais para avaliação do problema, devido à facilidade de utilização, alguns critérios baseados em comparações diretas das concentrações medidas com valores tabelados vêm ganhando popularidade. Segundo Lee & Jones-Lee (1994) isso é decorrente mais da facilidade de aplicação desses critérios do que da sua validade técnica.

No Brasil não existe uma legislação específica que norteie a classificação de sedimentos dragados com relação ao potencial de contaminação, quer para disposição em solo, quer para disposição em corpos hídricos. Quando existe a necessidade, a avaliação é feita caso a caso ou adota-se, como alternativa, os limites fixados pela NBR 10004/87 para disposição de resíduos sólidos em geral. Encontra-se em fase de elaboração, no Rio de Janeiro, uma Instrução Técnica para Elaboração de EIA/RIMA referente à dragagem e disposição final do material dragado em áreas costeiras (Ramos, 1997).

Apresenta-se a seguir uma revisão sucinta das premissas adotadas na elaboração de alguns dos critérios mais citados na literatura internacional. Tais critérios geralmente incluem, além dos metais pesados, outros contaminantes presentes em sedimentos dragados tais como as substâncias orgânicas polares e não-polares. Serão reproduzidos aqui somente os valores relativos aos metais pesados.

2.2 Premissas adotadas na obtenção de valores limites

Devido à quantidade de parâmetros envolvidos, a análise da toxidez potencial de um sedimento é bastante complexa. Apesar dos esforços, ainda não foi proposto um critério simples, baseado em considerações científicas, que possa ser adotado como rotina nas decisões relacionadas à qualidade de sedimentos dragados contaminados. Inúmeros são os critérios existentes e os órgãos envolvidos na sua elaboração.

2.2.1 Limites baseados na concentração total

Historicamente, o primeiro critério aplicado na disposição em corpos hídricos (*open water disposal*) foi o 'critério Jensen'. Desenvolvido em 1971 pela *Federal Water Quality Administration*, uma agência da US EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*), o critério Jensen avaliava a qualidade de um sedimento contaminado para disposição em sistemas hídricos se um ou mais dos parâmetros analisados excedessem o limite permitido. Tais limites eram estipulados com base na concentração total de substâncias normalmente encontradas nos despejos domésticos, tais como nitrogênio Kjeldahl, sólidos voláteis, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e metais pesados. Mesmo na época em que esse critério era adotado, já havia amplo conhecimento de que a concentração total de uma dada substância química é pobre como indicativo do potencial de contaminação de organismos biológicos por essa substância (Lee & Jones-Lee, 1994).

2.2.2 Limites baseados em relações de co-ocorrência

Segundo Lee & Jones-Lee (1994), uma série de critérios vem sendo desenvolvida a partir das relações de co-ocorrência. As chamadas relações de co-ocorrência fundamentam-se na sensibilidade de organismos aquáticos a determinados níveis de concentração de uma dada substância química. O princípio básico consiste em selecionar e classificar, para cada substância de interesse, diversas amostras de sedimento. Em laboratório, alguns organismos bentônicos são expostos a esses sedimentos, através dos chamados ensaios biológicos. A partir desses ensaios são fornecidas relações entre a mortalidade dos organismos em função da concentração de cada substância presente no sedimento. Os limites são fixados a partir do tratamento estatístico dessas informações e as formas pelas quais são feitas essas correlações variam para cada caso (Lee & Jones-Lee, 1994; MEC/MENVIQ, 1992). Como exemplos dos limites fixados a partir desses ensaios citam-se:

- AET (*Apparent Effects Threshold*)
- SLC (*Screening Level Concentration*) - desenvolvido para análise dos sedimentos dispostos nos Grandes Lagos (Canadá)

É importante mencionar que a determinação desses limites, nos seus detalhes, geralmente é apresentada em relatórios internos ou diretrizes elaboradas pelas agências de controle ambiental, publicações estas não facilmente acessíveis a nível de Brasil. Ou então os critérios derivados são discutidos em artigos de congressos, nos quais não se tem uma descrição aprofundada da premissa adotada. Assim sendo, tentou-se fazer aqui uma apresentação o mais coerente possível a partir dos dados obtidos nos anais de congressos, no *Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent* (MEC/MENVIQ, 1992), um relatório desenvolvido para avaliação específica da dragagem do rio St. Laurent (Québec, Canadá) e no *Guide des Méthodes de Conservation et d'analyses des échantillons d'eau et de sol* (MENVIQ, 1990).

No *Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent (1992)* faz-se referência aos trabalhos de McDonald & Smith (1990) e Neff et al. (1986) para maiores detalhes sobre a elaboração do SLC. Para o AET, Galvez-Cloutier et al. (1995) e Lee & Jones-Lee (1994) apresentam discussões mas não citam bibliografias aonde constem informações sobre a sua origem. No entanto, os critérios baseados no AET, segundo Galvez-Cloutier et al. (1995), regulamentam a disposição de sedimentos contaminados no estado de Washington.

Lee & Jones-Lee (1994) questionam seriamente os limites baseados nas relações de co-ocorrência. Segundo os referidos autores, a resposta dos organismos está relacionada à variedade de contaminantes presente nos sedimentos e não somente à resposta em relação ao contaminante em questão, como pressupõe o método. Assim sendo, a sua falha reside no fato de que, independentemente da causa que provocou o efeito (mortalidade dos organismos), a resposta fica associada à concentração de uma determinada substância presente no sedimento. Em função dessa correlação errônea, as aplicações das relações de co-ocorrência no estabelecimento de limites tais como os citados acima fornecem valores irreais. A despeito das deficiências, os defensores do AET no Estado de Washington argumentam que o método tem sido aplicado com sucesso na regulamentação da disposição de sedimentos dragados. Avaliações críticas a respeito do AET mostraram que sedimentos aprovados em função dos limites baseados no AET podem ser tóxicos ou oferecer efeito adverso à vida aquática do local de disposição devido à presença de contaminantes que não foram considerados no ensaio. Por outro lado, sedimentos que não passaram nos limites derivados do AET foram submetidos a investigações de laboratório mais realistas de acordo com os procedimentos propostos pela US EPA e US ACE (1991). Segundo Lee & Jones-Lee (1994) é muito

mais rápido e mais eficiente esquecer-se a seleção inicial feita com base no AET e proceder-se diretamente a um ensaio biológico apropriado para a situação em questão. Os ensaios propostos pela US EPA e US ACE (1991) são descritos sucintamente no item 2.6.

O SLC, por sua vez, tem um enfoque semelhante ao do AET e foi usado para efeito da avaliação de disposição dos sedimentos dragados do Rio St. Laurent, no Québec. Avalia-se que as mesmas restrições feitas ao AET sejam válidas para o SLC.

Seleção do limite inferior

Os critérios propostos, em geral, trabalham com faixas de concentração estabelecidas por meio da adoção de três limites. Para determinação dos limites intermediário e superior adotam-se as correlações feitas a partir de ensaios biológicos. Para efeito de seleção do limite inferior, normalmente adotam-se os valores de *background*. Tais valores referem-se à média das concentrações naturais dos ambientes em estudo e também dos que poderiam ser usados como destino para o sedimento dragado. O valor de *background* na coluna d'água é um conceito muito vago e até mesmo inaplicável para o caso de metais pesados, considerando que tais contaminantes tendem a depositar-se nos sedimentos de fundo. Para efeito de seleção dos *backgrounds* dos solos e sedimentos, fatores tais como a geologia local e a evolução histórica da industrialização de cada país devem ser considerados.

Dois exemplos de critérios baseados nas relações de co-ocorrência estão apresentados na Tab. 2.1.

O critério proposto pela OME (1990), segundo Galvez-Cloutier (1995) baseia-se nas relações de co-ocorrência, não se tendo maiores detalhes sobre como foi desenvolvido.

O critério MEC/MENVIQ (1992), é derivado das relações de co-ocorrência, utilizando as compilações que deram origem ao SLC (*Screening Level Concentration*). Esse critério foi desenvolvido para auxílio no gerenciamento da dragagem e disposição dos sedimentos do Rio St. Laurent. O limite inferior (NEL) foi baseado nos níveis naturais (*backgrounds*) do Rio St. Laurent em relação às substâncias analisadas. Os limites intermediário e superior (MEL e TEL) foram obtidos a partir do

SLC, desenvolvido originariamente para avaliação dos sedimentos dragados dos Grandes Lagos, Canadá. Essa adaptação foi feita, segundo MEC/MENVIQ (1992) com base na avaliação de que o SLC é um critério de elevado nível de proteção e também devido à similaridade existente entre a fauna bentônica dos dois ambientes aquáticos em questão. Adicionalmente, na publicação do MEC/MENVIQ (1992) fica claro que esse critério é temporário uma vez que são necessárias adaptações periódicas que acompanhem as variações ocorridas no Rio St. Laurent.

Tab. 2.1 - Critérios canandenses para avaliação da qualidade de sedimentos dragados para efeito de disposição em corpos hídricos (adaptado de Galvez-Cloutier et al., 1995)

METAIS PESADOS	OME (1990)			MEC/MENVIQ (1992)		
(mg/Kg)	NEL	MEL	TEL	SSE	SEM	SEN
As	4	6	33	3*	7*	17*
Cd	1	1	10	0,2*	0,9*	3*
Cr	31	31	111	55*	55*	100*
Cu	25	25	114	28*	28*	86*
Pb	23	31	250	23*	42*	170*
Hg	0,1	0,2	2	0,05*	0,2*	1*
Ni	31	31	90	35*	35*	61*
Zn	65	120	820	100*	150*	540*

* concentração extraível
MEC - Ministério do Meio Ambiente do Canadá
MENVIQ - Ministério do Meio Ambiente do Quebec
NEL = sem efeito; MEL = efeito mínimo; TEL = efeito tóxico
SSE=sem efeitos, SEM=efeitos mínimos; SEN=efeitos tóxicos

Um outro aspecto é o de que esse critério adota, para as substâncias orgânicas não polares, a normalização pelo teor de carbono orgânico. Com relação à normalização para os metais pesados e orgânicos polares, o relatório descreve "*...cette approche est également employée avec les métaux et les substances organiques polaires; dans ce cas les concentrations globales sont utilisées sans facteur de normalisation.*" ou "...A normalização pode ser igualmente aplicada para os metais pesados e substâncias orgânicas não polares; no presente caso são adotadas as concentrações totais sem utilização do fator de normalização." (MEC/MENVIQ, 1992). Entretanto, as concentrações de metais pesados são referidas, nesse critério, como "extraíveis" (*extractible*). Em nenhum momento ficou claro o que quer dizer extraível, ou seja, se corresponde ao valor total ou ao valor potencialmente móvel. Essa dúvida existe porque, em laboratório, ambas as concentrações podem ser "extraíveis".

2.2.3 Limites baseados em reações de equilíbrio (*Equilibrium partitioning approach - EqP)*

Para suprir a ausência de validade técnica dos valores limites baseados na concentração total e/ou em relações de co-ocorrência, a US EPA desenvolveu o *EqP approach* (US EPA, 1993). Segundo o EqP, pode-se fazer, em função das diferentes características dos sedimentos a serem avaliados, uma normalização da concentração de contaminantes no sedimento em relação à presença de substâncias altamente capazes de reter esses contaminantes (substâncias adsorventes). Tais substâncias seriam o carbono orgânico, no caso dos orgânicos não-polares, e os sulfetos (*acid volatile sulfides*), no caso dos metais pesados. O enfoque baseia-se na hipótese de que a concentração das substâncias adsorventes condiciona a liberação dos contaminantes para a água intersticial, admitindo-se a condição de equilíbrio. Segundo Lee & Jones-Lee (1994), ao se fazer essa consideração admite-se que a única reação que atua de forma a diminuir a toxidez das substâncias orgânicas não polares seja a sorção ao carbono orgânico.

Fazendo-se um paralelo para o caso dos metais pesados, a normalização pelos sulfetos admite que somente essas substâncias sejam responsáveis pela retenção dos metais pesados em sedimentos. Conforme será apresentado no Cap. 3 do presente trabalho, uma série de outros componentes presentes no sedimento dragado são responsáveis por essa retenção, inclusive o próprio carbono orgânico (sob a forma de matéria orgânica pouco solúvel). Adicionalmente, a presença de sulfetos só é favorável em determinadas situações de disposição, mais especificamente para aquelas nas quais não se espera que haja oxidação dos sulfetos. Nas disposições que expõem o sedimento dragado à penetração de O_2, a presença de sulfetos pode ser altamente desfavorável, provocando a liberação dos metais retidos na fase sólida.

2.2.4 Outros

Na Europa, com o propósito de impedir o aumento da poluição no mar do Norte e no mar Báltico, a OSCOM (*Oslo Convention for the North Sea*), a HELCON (*Helsinki Convention for the Baltic Sea*) e a *London Dumping Convention* fixaram

limites para as dragagens em zonas costeiras. Segundo Ramos (1997), os limites adotados são baseados nos níveis de contaminação observados nos anos anteriores. Os valores desejáveis para alguns metais pesados representam os valores médios medidos nos diferentes portos e estuários do país, multiplicados por um fator de correção que varia de 1,5 a 2. Os valores limites variam entre 4 a 5 vezes os valores desejáveis. Os limites adotados pela Bélgica, Alemanha, França e Espanha a partir da OSLO Convention e da HELSINK Convention estão apresentados na Tab. 2.2 (fonte: *Sediment Quality Criteria - Document from Working Group on Sea-Based Activities* - SEBA, 1996 em Ramos, 1997).

Tab. 2.2 - Critério para classificação da disposição em oceanos - *Oslo and Paris Conventions for the Marine Pollution* (adaptado de Ramos, 1997)

CONTAMI-NANTE	BÉLGICA		ALEMANHA		FRANÇA		ESPANHA	
	A	B	A	B	A	B	A	B
As	20	100	30	150	25	50	80	200
Cd	2,5	12,5	2,5	12,5	1,2	2,4	1,0	5,0
Cr	60	300	150	750	90	180	200	1000
Cu	20	100	40	200	45	90	100	400
Hg	0,3	1,5	1,0	5,0	0,4	0,8	0,6	3,0
Ni	70	350	50	250	37	74	100	400
Pb	70	350	100	500	100	200	120	600
Zn	160	800	350	1750	276	552	500	3000

A - valor desejável; B - valor limite
concentrações em mg/Kg

Na Tab. 2.3 está apresentado um critério desenvolvido pelo MENVIQ (1990) que destina-se à classificação de solos e águas subterrâneas com relação à presença de contaminantes.

Para o limite A, a concentração estipulada para a água subterrânea foi baseada na média das concentrações naturais presentes nas águas subterrâneas. Para tanto foi feita uma compilação dos resultados de mais de 25 locais de amostragem situados em 12 municípios do Québec, Canadá. A concentração estipulada para os solos refere-se à média dos resultados de um banco de dados de análises de solos cedido pelo Ministério das Energias e Recursos Minerais do Québec (MENVIQ, 1990). Nesse relatório não foi feita menção de como foram elaborados os demais limites.

Tab. 2.3 - Critérios indicativos para classificação de solos e água subterrânea (Fonte: *Guide des Méthodes de Conservation et d'anlyses des échantillons d'eau et de sol* (MENVIQ, 1990).

METAIS PESADOS	SOLOS (mg/Kg de solo seco)			ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg/L)		
	A	B	C	A	B	C
Ag	2	20	40	5	50	200
As	10	30	50	5	50	100
Ba	200	500	2000	50	1000	2000
Cd	1,5	5	20	1	5	20
Co	15	50	300	10	50	200
Cr	75	250	800	15	40	500
Cu	50	100	500	25	500	1000
Sn	5	50	300	10	30	150
Hg	0,2	2	10	0,1	0,5	1,0
Mo	2	10	40	5	20	100
Ni	50	100	500	10	250	1000
Pb	50	500	1000	10	50	100
Se	1	3	10	1	10	50
Zn	100	500	1500	50	5000	10000

para solos:
A = é permitida a disposição em qualquer lugar;
B = só é permitida a disposição em locais com o mesmo nível de contaminação e
C = o rejeito deve ser submetido a pré-tratamento antes da disposição

A classificação dos solos e água em cada nível corresponde:

Nível A - O solo e a água subterrânea apresentam níveis de concentração equivalentes à média dos *backgrounds* locais.

Entre A e B - O solo e a água subterrânea são levemente contaminados. Para esse nível de contaminação, a concentração na água subterrânea corresponde às normas de classificação de qualidade da água. Entretanto faz-se oportuna uma avaliação das possíveis fontes de contaminação da água e respectivo potencial de liberação de outros contaminantes para o lençol freático, especialmente se este for usado como fonte de água potável. No caso dos solos, a disposição não requer pré-tratamento, mas deve ser feita em locais com o mesmo nível de contaminação, devendo ainda ser evitada em locais tais como lotes residenciais ou áreas cultiváveis.

Nível B - Nível a partir do qual maiores estudos são exigidos.

Entre B e C - O solo e a água subterrânea são contaminados. Para esse nível, a contaminação da água subterrânea ultrapassa as normas de qualidade no que se refere ao consumo humano e não deve ser usada como fonte de água potável. Ainda que contaminado, o solo não é automaticamente indicado para remediação, a não ser

em situações em que ele apresente risco de contaminação do lençol freático. São vetadas as disposições para fins agrícolas, residenciais ou recreativos, podendo, em alguns casos, usar-se o solo em locais destinados às indústriais e ao comércio. Em todos os casos a necessidade de trabalhos adicionais do tipo cobrimento ou barreira de retenção de contaminantes no solo de fundação deve ser avaliada em função da natureza dos contaminantes, da utilização posterior do solo e do seu impacto sobre a água subterrânea de uma maneira geral.

Acima do nível C - o solo é considerado altamente contaminado devendo ser submetido à remediação antes da disposição ou disposto como resíduo tóxico.

2.3 Ensaios sugeridos pelo US ACE

Em função da necessidade de se regulamentar de forma mais criteriosa a disposição dos sedimentos, o *U.S. Army Corps of Engineers* (US ACE) desenvolveu um programa de pesquisa para sedimentos dragados (*DMRP - Dredged Material Research Program*). Durante um período de 5 anos, 30 milhões de dólares foram aplicados no DMRP tendo como um dos principais objetivos o desenvolvimento de enfoques reguladores para avaliação da qualidade do sedimento a ser aplicada nos projetos e gerenciamento de operações de dragagem.

Através dos estudos do DMRP foram reconhecidas duas áreas de interesse associadas às substâncias químicas presentes em sedimentos dragados e disposição em corpos hídricos. Uma delas relaciona-se ao potencial de liberação de contaminantes a partir dos sedimentos para a coluna d'água no local de dragagem ou no local de disposição do sedimento dragado. A outra está relacionada à introdução de contaminantes nas suas formas tóxicas/disponíveis que possam representar uma ameaça à vida aquática ou restrição ao uso benéfico em que se enquadra o corpo hídrico selecionado para local de disposição.

2.3.1 Para efeito de disposição em corpos hídricos

Para efeito de disposição em corpos hídricos o US ACE desenvolveu o *elutriate test*. Segundo Lee & Jones-Lee (1994), o ensaio envolve a mistura de um

volume do sedimento para quatro volumes de água em condições similares àquelas encontradas no local de disposição (geralmente condições óxicas). A mistura é submetida à agitação por uma hora e o sobrenadante, '*elutriate*', é então caracterizado pela medida dos constituintes dissolvidos e toxidez para determinados organismos. Os testes de toxidez envolvem a exposição de organismos presentes na coluna d'água ao sobrenadante, '*elutriate*', durante um período de quatro dias afim de verificar se há uma toxidez significativa do organismo que restrinja o uso benéfico do corpo d'água. A exposição do organismo ao sobrenadante é considerada conservativa uma vez que espera-se uma diluição maior que a de um para quatro promovida nos ensaios. Além disso, um teste de toxidez nesses moldes expõe os organismos a toda sorte de contaminantes presentes nos sedimentos e não somente àqueles listados nos critérios. A chave para o uso apropriado dos resultados do *elutriate test* é a consideração da relação concentração-tempo de exposição que os organismos presentes na coluna d'água ficam sujeitos no local de disposição. Devido à curta duração e natureza episódica da disposição dos sedimentos dragados e das condições de energia dos corpos d'água, os referidos autores argumentam que os organismos presentes na coluna d'água não ficam submetidos à exposição crônica dos contaminantes.

Os estudos desenvolvidos pelo DMRP não propõem o estabelecimento de valores críticos, mas a padronização de ensaios que considerem o sedimento em questão, as características biológicas do corpo hídrico receptor e o uso benéfico no qual esse se enquadra. De uma maneira geral poderia-se dizer que as investigações propostas pelo US ACE englobam não somente a avaliação da contaminação de um dado sedimento, mas o risco associado à sua disposição. Nesse sentido, eles se enquadrariam mais como ferramentas para uma análise de risco do que como critérios para avaliação da qualidade de sedimentos dragados.

2.3.2 Para efeito de disposição em terra

Também com relação à disposição sobre o solo ou em áreas de disposição confinada, o US ACE propõe ensaios de lixiviação de curta duração em laboratório. Os ensaios visam caracterizar a liberação de contaminantes à medida em que o sedimento fica exposto a quantidades crescentes de água. Os contaminantes mobilizados sob a forma de percolados podem ser carreados para superfícies adjacentes ou para a água subterrânea, atuando como uma fonte de contaminação.

Uma vez que os contaminantes presentes no sedimento dragado estão aderidos às partículas sólidas, a formação do percolado é atribuída a três fontes potenciais (Brannon & Myers, 1994): i) água dos poros 'original'; ii) infiltração da água de chuva e iii) o contato da água subterrânea com o sedimento dragado em decorrência de flutuações do nível d'água.

Os ensaios sugeridos pelo US ACE são de dois tipos: ensaio de lixiviação seqüencial em batelada e ensaio de coluna. Os ensaios de lixiviação seqüencial, em geral mais conservativos (Brannon et al., 1992 em Brannon & Myers, 1994), são adotados para sedimentos menos contaminados. Os ensaios de coluna são efetuados quando o potencial de contaminação do sedimento é muito elevado e confirmações independentes daquelas fornecidas pelos ensaios de batelada são necessárias. Os ensaios em batelada consistem em quatro ciclos de lixiviação de uma suspensão sedimento:água na proporção de 1:4, cada ciclo correspondendo a 24 horas de agitação. Após a agitação a suspensão é centrifugada e a concentração analisada para cada ciclo.

Segundo os referidos autores, as operações de dragagem, quer mecânicas ou hidráulicas, não são capazes de fornecer oxigênio para suprir a demanda de sedimentos poluídos. Como resultado, o material depositado em uma área de disposição confinada é anaeróbico, exceto por uma fina crosta ressecada. Dessa forma, para simular melhor a condição que se espera no local de disposição, sugere-se que os ensaios de lixiviação em batelada devam ser conduzidos evitando-se ao máximo a exposição do sedimento ao ar e conseqüente oxidação. Entretanto, segundo os referidos autores, para as situações em que se espera que a oxidação provoque a liberação de contaminantes, os ensaios de lixiviação devem ser conduzidos com as amostras expostas à aeração.

Os ensaios de coluna são realizados em células apropriadas. Segundo o US ACE, algumas células foram desenvolvidas e aprimoradas para que fosse possível atravessar a quantidade de água necessária para as análises químicas no menor intervalo de tempo possível. Isso porque os sedimentos dragados, em geral, são de granulometria bastante fina. A água percola através da camada de sedimento em fluxo contínuo ascendente. Amostras são coletadas em intervalos de tempo determinados e analisadas para as substâncias químicas de interesse (Brannon & Myers, 1994).

2.4 *Comentários Gerais*

Observa-se, a partir da breve revisão de alguns dos critérios atualmente existentes, que dificilmente haverá um critério que consiga abranger todas as variáveis envolvidas e que se aplique a todos os casos. Em geral, os limites estabelecidos pelos critérios são muito específicos para um dado tipo de sedimento e uma região específica. Entretanto, a despeito das incertezas associadas às premissas aplicadas em cada caso, as tomadas de decisão são constantemente exigidas e muitas vezes, sem tempo hábil para uma investigação mais rigorosa. Isso faz com que os critérios, mesmo não tendo sido desenvolvidos para aquela situação específica, acabem sendo aplicados de forma inadequada. Também precária é a compilação de dados de campo baseados nos critérios adotados, de forma que possam ser avaliados em situações reais.

O DMRP não é o único projeto desenvolvido no sentido de regulamentar alguns aspectos da disposição de resíduos sólidos. Apesar de parecerem bastante lógicos os ensaios sugeridos, observa-se, pela bibliografia consultada, que eles não são aplicados como rotina em estudos da disposição de sedimentos dragados. Segundo Galvez-Cloutier (1995), o estado de Washington baseia seus critérios de qualidade no AET (*Apparent Effects Threshold*). O departamento de águas e regulamentação da US EPA encoraja os critérios baseados no EqP (*Equilibruim Partitioning*). Em Ontário, Canadá, os critérios são baseados em ensaios biológicos (baseados nas relações de co-ocorrência), enquanto no Québec a classificação é feita com base em análises químicas para determinação da concentração total de contaminantes.

Em decorrência das incertezas associadas ao uso puro e simples dos critérios apresentados e da ausência de critérios específicos para disposição de sedimentos dragados em terra, o presente trabalho destina-se a uma avaliação dos fatores envolvidos da liberação de metais pesados (em especial o Pb, Cu e Zn) a partir do sedimento dragado. O aspecto central do trabalho relaciona-se à oxidação do sedimento decorrente da forma de disposição e posterior manuseio e da susceptibilidade de algumas substâncias a essa oxidação. Especial destaque é dado à presença de sulfetos de Fe quando da disposição em terra.

2.5 Características da disposição do sedimento dragado

Em função das características do equipamento usado, o sedimento dragado das lagoas em estudo apresentou cerca de 10-15% de sólidos. O sedimento foi depositado sobre o solo na forma de aterro hidráulico, sendo o excesso de líquido constituído de água da própria lagoa. Na situação a curto prazo e durante a sedimentação o líquido excedente foi encaminhado de volta às lagoas, através de vertedouros ligados ao sistema de águas pluviais ou do direcionamento do fluxo por meio da construção de pequenos canais a céu aberto. Assim, a maior parte da água excedente retornou às lagoas ou evaporou e o remanescente ficou disponível para infiltração no solo de fundação durante o processo de adensamento. Uma vez que os metais pesados presentes no material dragado encontram-se adsorvidos às partículas sólidas, a água dos poros ou o percolado produzido pela infiltração das águas de chuva ficam submetidos às variações geoquímicas ocorridas na fase sólida ao longo do tempo de exposição. Dentre as variações possíveis de ocorrer, destaca-se a oxidação dos sulfetos e da matéria orgânica.

Segundo Brannon & Myers (1994) as operações de dragagem, quer hidráulicas ou mecânicas, não são capazes de fornecer a quantidade de oxigênio necessária para suprir a demanda de sedimentos dragados altamente poluídos. No entanto, a disposição em terra do sedimento em estudo apresentou uma característica particular. O material foi temporariamente colocado sobre sítios localizados às margens das lagoas para escoamento do excesso de água por um período de cerca de 6 meses. Durante esse tempo, devido à granulometria do material, observou-se intensa ocorrência de trincas na parte superficial devida ao ressecamento. Após esse tempo, o sedimento foi removido com retroescavadeira e empilhado para posterior transporte ou reaproveitamento na terraplenagem local. Durante o empilhamento, as camadas mais profundas ficaram expostas ao ar, promovendo uma secagem praticamente homogênea. Dessa forma, para o estudo da liberação de contaminantes do sedimento dragado das lagoas em questão, é importante que se avalie os possíveis efeitos da oxidação do material como um todo e não apenas da crosta superficial.

3. ACIDEZ x LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS E OXIDAÇÃO DOS SULFETOS DE Fe COMO PROCESSO GERADOR DE ACIDEZ

3.1 Introdução

Quando de origem antrópica, os metais pesados formam um grupo de contaminantes freqüentemente encontrado nos aterros de resíduos sólidos e efluentes líquidos industriais. Essas substâncias são decorrentes, em geral, das operações de refino de minérios, das águas que percolam as pilhas de estéril, das indústrias químicas, eletroquímicas e outras. Segundo Yong et al., (1992), a concentração desses elementos em aterros urbanos municipais pode chegar a 100 mg/Kg e variar entre 100 e 10.000 mg/L nas águas de lixiviação de resíduos de mineração ou em efluentes líquidos industriais.

De uma maneira geral, os metais pesados apresentam grande afinidade de ligação (ocorrência de reações químicas) com os constituintes sólidos dos solos e sedimentos. Entretanto, devido ao grande número de variáveis envolvidas na retenção/liberação desses elementos e aos seus efeitos potencialmentes tóxicos para o organismo humano, a falta de conhecimento e controle das situações nas quais os metais assumem maior mobilidade pode ocasionar sérios riscos ao meio ambiente.

Como exemplo cita-se o estudo realizado no Tenesse com relação ao ^{60}Co. Células de monitoração colocadas em depósitos de rejeitos radioativos (*Oak Ridge National Laboratory*) detectaram um sensível aumento na mobilidade do ^{60}Co, um metal de migração bastante lenta devido aos mecanismos de adsorção. Esse aumento foi atribuído à formação de complexos organo-metálicos com o EDTA, substância que vem sendo utilizada nos detergentes em detrimento aos fosfatos. Essas substâncias são prontamente solúveis nos sistemas de águas naturais e exibem elevada capacidade de complexação com os metais pesados, diminuindo a eficiência dos mecanismos de superfície atuantes na retenção (Fetter, 1993). Um outro exemplo relaciona-se ao estudo apresentado no presente trabalho. A disposição aleatória de sedimentos dragados pode promover variações ambientais de forma a aumentar a liberação dos metais pesados para a água intersticial. É com esse enfoque que são abordados, a seguir, aspectos genéricos do comportamento de

metais pesados em solos e sedimentos. São também descritas as reações de acidificação decorrentes da oxidação de sulfetos de Fe e ressaltados alguns aspectos relativos à influência da matéria orgânica na oxidação do sedimento dragado.

3.2 Metais pesados em solos e sedimentos - mecanismos de retenção

A disponibilidade dos metais pesados para os processos metabólicos ou para migração através dos poros do solo está diretamente relacionada às espécies químicas formadas. Quando os metais pesados penetram no meio aquático, quer pela descarga de efluentes industriais ou por fontes naturais, eles se distribuem em vários compartimentos dentro do ecossitema, representados na Fig. 3.1.

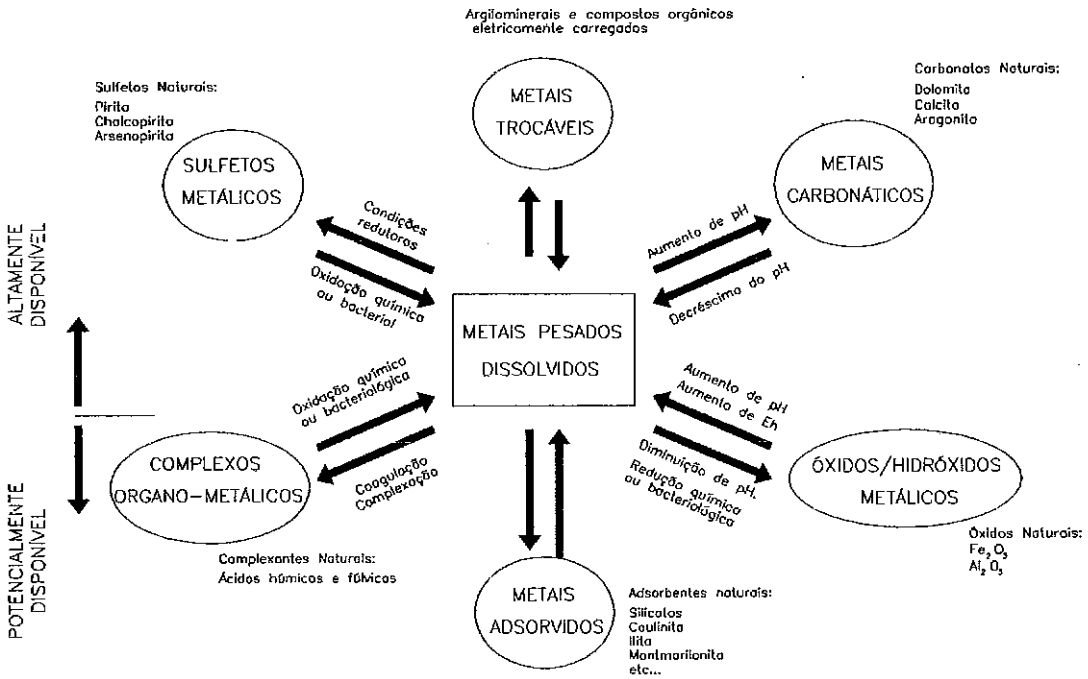


Fig. 3.1 - Ciclo geoquímico dos metais pesados nos sedimentos (Galvez-Cloutier, 1995)

Para caracterizar as diferentes espécies sólidas existentes, as associações metálicas são geralmente subdivididas em quatro grandes grupos (Gibbs, 1973):

1. Reações de sorção/dessorção
2. Co-precipitação em hidróxidos de Fe e Mn
3. Complexação pelas moléculas orgânicas
4. Incorporação aos minerais cristalizados

Os mecanismos de 1 a 3 são altamente dependentes do pH da solução e as espécies metálicas formadas (complexos ou precipitados) são de solubilidade variável em função das condições de pH e potencial redox atuantes.

Ainda que uma discussão detalhada a respeito das ligações químicas existentes entre os metais pesados e os sólidos do solo não seja apresentada aqui, é importante enfocar alguns aspectos que serão úteis no entendimento do comportamento dos metais pesados no sedimento dragado. Maiores detalhes são apresentados em Borma (1995).

3.2.1 Reações de sorção/dessorção

Por englobar fenômenos como troca catiônica (adsorção física) e adsorção específica (ou adsorção química), o termo sorção tem sido preferencialmente usado à adsorção para referir-se às reações aonde há um particionamento de solutos entre as fases líquida e sólida do sistema. As reações de sorção são, em geral, reações de superfície e não implicam na formação de uma nova substância. A dessorção é o fenômeno inverso, ou seja, a liberação de soluto para a água subterrânea.

Troca catiônica (adsorção física)

Por íons trocáveis entende-se o processo reversível sob o qual cátions e ânions são trocados entre as fases líquida e sólida ou entre duas fases sólidas em contato uma com a outra. Afim de manter a condição de eletroneutralidade, a superfície carregada eletricamente é balanceada por igual quantidade de carga oposta. Diz-se então que esses íons formam uma camada adsorvida à superfície das partículas sólidas. As ligações envolvidas nesse mecanismo são devidas à atração eletrostática entre os íons (Wiklander, 1967; Freeze & Cherry, 1979). Dos constituintes sólidos do solo, os siltes e as argilas, a matéria orgânica, os hidróxidos de Fe recém precipitados, os silicatos amorfos e as partículas coloidais são os principais responsáveis pelo mecanismo de troca catiônica.

Segundo Wiklander (1967) a existência de carga superficial positiva e negativa tem sido demonstrada experimentalmente. Dentre os fatores responsáveis pela ocorrência de carga negativa (adsorção de cátions) citam-se a substituição isomórfica e a ionização de grupos hidroxila, entre outros. A carga elétrica positiva (adsorção de ânions) pode-se originar a partir de hidróxidos de Fe, Mn e Al e de grupos octaédricos

expostos que atuam como bases, aceitando prótons da solução e adquirindo, portanto, carga elétrica positiva.

A natureza e a densidade da carga elétrica não são constantes e variam com o pH da solução. Para se compreender melhor como o pH pode influenciar na natureza da carga elétrica pode-se considerar o solo atuando como um ácido ou uma base. Os ácidos são substâncias com tendência a perder um próton e as bases, substâncias com tendência a ganhar um próton. Se a solução que envolve os sólidos for um ácido, os prótons perdidos são ligados ao mineral, resultando na formação de carga positiva na superfície e conseqüente adsorção de ânions. À medida que o pH vai aumentando, há um decréscimo na adição de prótons e conseqüente diminuição na carga elétrica positiva. A carga líquida passa por um ponto aonde ambas as cargas se igualam, originando o chamado ponto de carga zero (pH_o). A partir desse ponto a carga líquida passa a ser negativa, favorecendo a adsorção de cátions. Segundo Alloway (1995), os óxidos de Fe têm seu pH_o entre 7 e 10; os óxidos de Al entre 8 e 9,4 e os óxidos de Mn entre 1,6 e 4,6. Quando os óxidos apresentam-se misturados às argilas esses valores podem diminuir. Segundo Wiklander (1967), de uma maneira geral predomina a existência de carga elétrica negativa e conseqüente adsorção de cátions. Essa tendência talvez seja decorrente do maior número de análises em solos com valores de pH próximos à neutralidade e, possivelmente, abaixo do ponto de carga zero.

Na forma de cátions em solução os metais pesados competem com os outros cátions que formam a camada adsorvida (troca catiônica). Quando em meio ácido, os cátions metálicos (p.e. Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, etc.) competem também com os íons H^+ em solução. Adicionalmente, a depender dos constuintes presentes, pode haver a inversão da natureza da carga elétrica, favorecendo a adição de ânions. Esse é um dos motivos pelos quais, para valores de pH ácidos, não se espera que haja uma retenção efetiva dos metais pesados aos sólidos.

A capacidade de adsorção de cátions, ou capacidade de troca catiônica (CTC) depende da densidade de carga negativa na superfície e, portanto, do pH. A capacidade de troca catiônica é definida como o "excesso de íons contáveis na zona adjacente à superfície carregada ou camada que pode ser trocada por outros íons" e é normalmente expressa pelo número de cátions (em miliequivalentes) que podem ser trocados em uma amostra seca de 100g. O valor obtido em laboratório normalmente refere-se a um dado valor do pH, em geral 7,0 (Freeze & Cherry, 1979).

Um esquema demonstrativo da troca de cátions (Pb^{2+} e Na^{+}) é apresentado na Fig. 3.2. A carga elétrica na superfície é neutralizada por quantidade equivalente de íons de carga oposta. Quando surge, em solução, um íon de maior afinidade pela carga elétrica negativa, os cátions são trocados, mantendo-se a equivalência, em termos de quantidade, entre as cargas negativas e positivas (Yong et al., 1992).

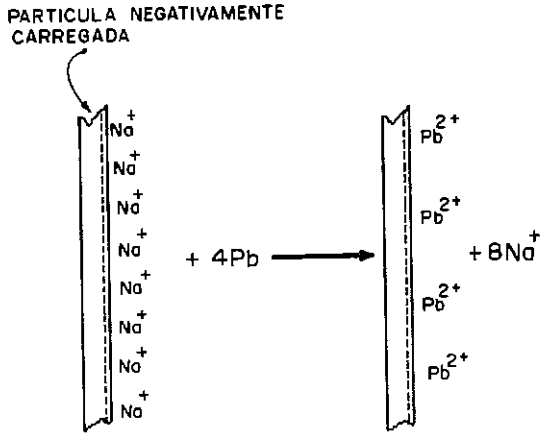


Fig. 3.2 - Exemplo demonstrativo do mecanismo de troca catiônica (Yong et al., 1992)

Adsorção específica (ou adsorção química)

A adsorção química difere da adsorção física com relação ao tipo de ligação envolvida e à correspondente energia de ligação. Enquanto que na adsorção física estão envolvidas forças de atração eletrostática, na adsorção química prevalecem as ligações covalentes, o que implica em íons adsorvidos com maior afinidade do que o fariam por troca catiônica (Yong et al., 1992; Fetter, 1993).

Segundo Alloway (1995), a capacidade de adsorção específica de hidróxidos amorfos de Fe e Al em relação ao Zn é da ordem de 7 e 26 vezes, respectivamente, maior que a CTC, para pH igual a 7,6. Isso quer dizer que, mesmo para valores de pH nos quais não se espera uma elevada CTC, ou seja, no ponto de carga zero, os metais podem ser retidos por meio de adsorção específica. A adsorção química também é dependente do pH e está relacionada à hidrólise de íons metálicos. Os metais com maior habilidade para formar hidróxidos ($M^{2+} + H_2O \Rightarrow MOH^{+} + H^{+}$) são os preferencialmente retidos por adsorção específica.

3.2.2 Precipitação/solubilização

Dentre os processos que influenciam o transporte de solutos através dos solos, a precipitação/solubilização de sólidos são dois dos mais importantes em termos do comportamento de contaminantes na água subterrânea. Através desses mecanismos, quantidades elevadas de massa podem ser transferidas entre a água dos poros e os sólidos minerais. Por exemplo, grandes quantidades de soluto podem estar presentes na água intersticial devido à dissolução de minerais ao longo da trajetória de fluxo (na condição de subsaturação). Por outro lado, a precipitação, em condições de supersaturação, remove muitos dos metais presentes na pluma contaminante, fazendo com que o sistema tenda ao equilíbrio químico (Domenico & Schwartz, 1990).

Quando ocorre a precipitação, há uma transferência de solutos da fase líquida para a fase sólida através da formação de uma nova substância sob a forma de sólido solúvel. Essa substância pode se formar na superfície dos sólidos existentes ou na água dos poros, sendo necessárias, nesse último caso, concentrações suficientemente elevadas de solutos (Yong et al., 1992). Um exemplo da formação de precipitados de Pb na água dos poros é apresentado na Fig. 3.3.

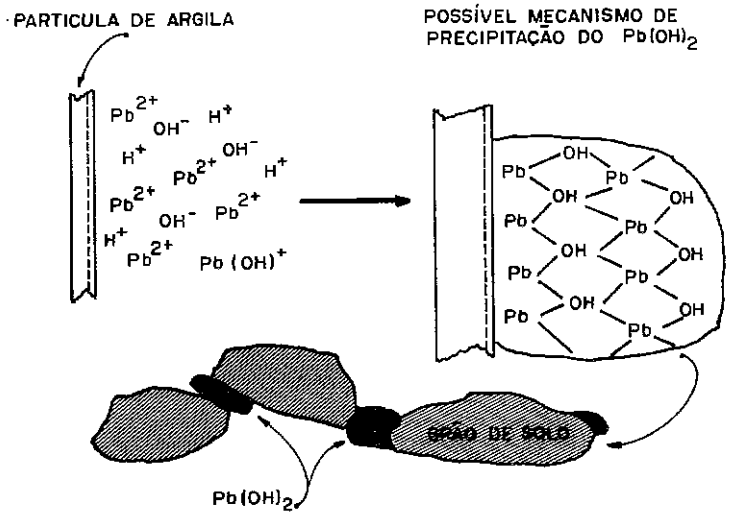


Fig. 3.3 - Esquema representativo da precipitação do Pb (Yong et al., 1992)

Uma vez que a sorção e a precipitação estão relacionadas à remoção de substâncias da solução - ou por meio de acúmulo na interface solo-solução por sorção ou através da formação de uma nova fase sólida, por precipitação - a distinção entre

esses dois mecanismos não é sempre óbvia. Segundo Sposito (1984) isso decorre do fato de que as ligações químicas formadas em ambas as reações são similares e também porque os precipitados podem ser sólidos não homogêneos restritos a uma fina camada superficial externa. O pH do solo e da água dos poros e a concentração do soluto são fatores importantes para ocorrência da precipitação.

Na Fig. 3.4 estão apresentados, de forma genérica, resultados obtidos a partir de ensaios de adsorção de Pb em solos argilosos (Galvez, 1989). As regiões indicam os mecanismos dominantes de retenção/liberação em função do pH: a adsorção máxima do Pb ocorre para pH próximo ao ponto de carga zero (pH_o). Quando o pH excede o pH de precipitação do composto (pH_p), o Pb passa a ser retido sob a forma de hidróxido de Pb precipitado ($Pb(OH)_2$). Como as quantidades retidas/liberadas dependem não somente do pH mas também da concentração do metal, os íons em excesso permanecem em solução na forma de Pb^{2+}, $PbOH^+$, $PbCl^+$, etc.

Nos sistemas aquáticos naturais os metais pesados podem se precipitar em hidróxidos, sulfetos e carbonatos assim como em cloretos, sulfatos, bicarbonatos, entre outros. Enquanto esses últimos apresentam tendência a serem prontamente solúveis em sistemas de águas naturais, os carbonatos, hidróxidos e sulfetos só se dissolvem com muita dificuldade. Os sulfetos de Pb, Cu e Hg, por exemplo, só são solúveis em ácidos oxidantes, como por exemplo o ácido nítrico (HNO_3). Em geral, esses precipitados são altamente capazes de capturar os metais pesados da solução (Förstner & Wittman, 1979).

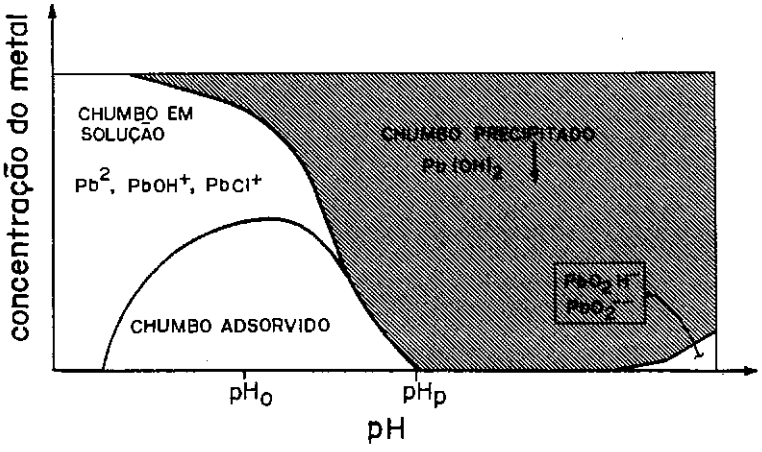


Fig. 3.4 - Adsorção e precipitação do Pb como uma função do pH (adaptado de Galvez, 1989)

3.2.3 Complexação orgânica

Segundo Domenico & Schwartz (1990), desde que se começou a estudar o comportamento de contaminantes na água subterrânea tem-se compreendido que a complexação facilita o transporte de metais potencialmente tóxicos tais como o Cd, Cr, Cu, Pb, entre outros e pode ainda causar efeitos sobre as reações de superfície (em geral, diminuindo a sorção).

A complexação é uma reação química formada pela combinação de cátions e ânions e, às vezes, moléculas. Na complexação dos metais pesados com ligantes (orgânicos ou inorgânicos), o átomo central constitui-se, em geral, em um dos vários metais constantes da tabela periódica. Os ligantes inorgânicos incluem muitas das espécies comumente encontradas em sistemas de águas naturais (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-} etc.). Os ligantes podem também ser moléculas orgânicas, de origem natural ou introduzidas através das soluções percoladas, tais como o ETA e EDTA. Em geral os complexos formados com ligantes inorgânicos são mais fracos do que os complexos formados com ligantes orgânicos (Fetter, 1993; Domenico & Schwartz, 1990).

Um exemplo de complexo organo-metálico é apresentado na Fig. 3.5. Observa-se que o composto orgânico (no caso, a matéria orgânica) envolve o cátion metálico de forma a torná-lo pouco disponível para as reações de troca. Adicionalmente, como a matéria orgânica é solúvel em determinadas condições nos sistemas de águas naturais, o cátion metálico, sob a forma de um complexo organo-metálico solúvel, pode migrar através dos poros do solo atingindo os aquíferos subterrâneos.

Os agentes complexantes orgânicos encontrados na natureza são os ácidos húmicos e fúlvicos, que contêm grupos funcionais capazes de formar quelatos. Segundo Rashid (1971), da capacidade total de ligação dos metais pesados com os ácidos, pode-se estimar que cerca de 1/3 seja devida à capacidade de troca catiônica sendo o restante devida à complexação. Os ácidos fúlvicos desempenham importante papel no transporte de metais pesados em água devido ao seu baixo peso molecular, grande número de grupos funcionais e grande solubilidade em relação aos ácidos húmicos. Por outro lado, a fração húmica também assume papel importante no transporte e retenção de metais em sedimentos devido à grande quantidade presente. Dentre os fatores que influenciam a quantidade de íons metálicos ligados às substâncias húmicas citam-se o pH, resistência iônica, peso molecular e tipo de grupo

funcional. Para qualquer valor de pH e resistência iônica, os cátions trivalentes são ligados em maior quantidade que os divalentes. Para esses últimos, os cátions que formam complexos coordenados, por exemplo Cu, são ligados em maior extensão que aqueles fracamente coordenados (por exemplo Ca, Mg) (Stevenson, 1985).

De acordo com Grim (1968) a matéria orgânica pode estar presente nos solos como partículas discretas de qualquer tamanho, desde pedaços visíveis a olho nú até partículas de dimensão coloidal e também como moléculas orgânicas adsorvidas na superfície das partículas de argila ou intercaladas entre as camadas lamelares dos silicatos. A maior parte das substâncias húmicas nos solos e sedimentos ocorre como formas insolúveis. As formas sob as quais a matéria orgânica interage com as partículas sólidas podem ser (Stevenson, 1985):

1. como complexos macromoleculares insolúveis;
2. como complexos macromoleculares associados a cátions di- e trivalentes, tais como Ca^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+};
3. em combinação com os minerais argílicos (argila-metal-humus) através de ligações químicas diversas, tais como, ligações de hidrogênio, forças de van der Waal's, etc.

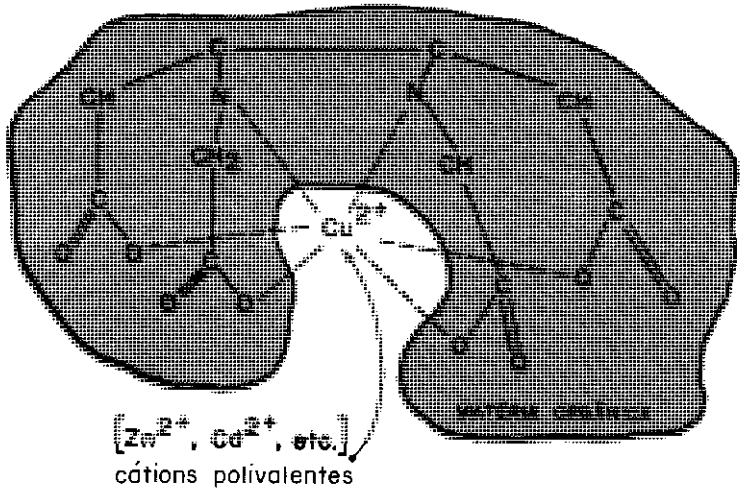


Fig. 3.5 - Esquema da complexação entre íons metálicos e substâncias orgânicas (Yong et al., 1992)

O mecanismo (1) é particularmente importante em turfas e outros sedimentos ricos em matéria orgânica, onde os minerais argílicos e os complexos metálicos estão presentes em pequenas quantidades em relação aos componentes húmicos. As reações do tipo (2) ocorrem em solos formados sob condições climáticas e biológicas

específicas, tais como as dos trópicos. Nesses solos, os minerais argílicos podem estar revestidos por hidróxidos de Fe, Al e Mn, de forma que os complexos orgânicos passam a estar ligados aos cátions di e trivalentes. Na maior parte dos solos argilosos, entretanto, o material húmico ocorre em associações com os argilominerais, provavelmente sob a forma de complexos argila-metal-humus (tipo 3). As argilas e os colóides orgânicos são negativamente carregados e os cátions metálicos polivalentes servem para neutralizar a carga, formando uma espécie de ponte que os mantém interligados. Um exemplo esquemático desses complexos é apresentado na Fig. 3.6. Dentre os cátions mais importantes nas ligações entre as substâncias húmicas e os minerais argílicos estão o Ca^{2+}, Fe^{3+} e Al^{3+}, sendo que os últimos formam ligações mais estáveis que o Ca^{2+}. A proporção da superfície de argila coberta pelas substâncias orgânicas depende do teor de matéria orgânica e do tipo e quantidade de argila. Segundo Stevenson (1985), em solos contendo quantidades excepcionais de matéria orgânica, praticamente toda a argila pode estar coberta por uma fina camada de material orgânico.

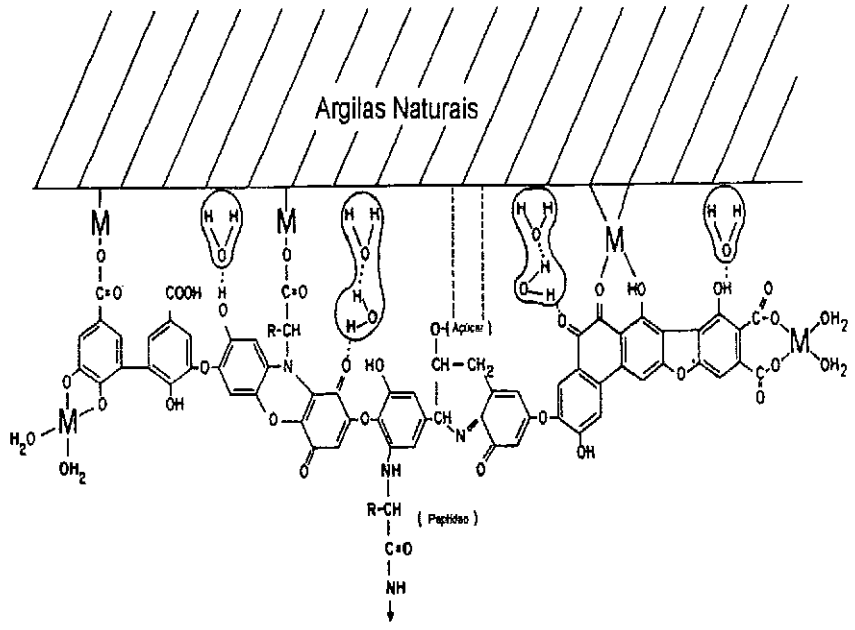


Fig. 3.6 - Diagrama esquemático dos complexos argila-húmus em solos (Stevenson & Ardakani, 1972)

3.3 Especiação x extração seqüencial

Segundo Förstner (1987), o termo "especiação" tem sido usado de maneira vaga, tanto para referir-se às espécies metálicas formadas a partir das ligações com

os constituintes sólidos dos solos e sedimentos como para descrever um procedimento de ensaio usado na determinação desses compostos em laboratório. No presente trabalho, o procedimento do ensaio será referido como extração seqüencial (ES).

O ensaio de extração seqüencial consiste, por meio do uso de reagentes adequados, em se determinar as associações metálicas preponderantes em solos e sedimentos. Segundo Förstner (1987) a grande vantagem do método reside na possibilidade de previsão, em termos qualitativos, da mobilização de certas frações do elemento para a fase dissolvida. Na geotecnia ambiental os ensaios de extração seqüencial têm sido usados para investigar os mecanismos atuantes na retenção de metais pesados em solos para efeito de utilização como barreira isolante em aterros sanitários ou industriais.

O método consiste na aplicação seqüencial de reagentes, em geral ácidos fracos, agentes redutores, agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos fortes. A seqüência de aplicação dos reagentes não é procedimento padrão, podendo diferir em função do método adotado. No presente trabalho adotou-se, por ser bastante difundido nos estudos geoquímicos e, mais recentemente, na geotecnia ambiental, o método proposto por Tessier et al., (1979). Os resultados de extração seqüencial, de uma maneira geral, classificam os compostos metálicos em:

1. formas trocáveis - metais ligados por troca catiônica aos argilominerais, matéria orgânica, etc.
2. fração carbonática - metais associados aos minerais carbonáticos
3. fração redutível - metais associados aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn
4. fração oxidável - metais associados aos sulfetos e matéria orgânica
5. fração residual - metais incorporados aos retículos cristalinos dos minerais

Em geral, há uma tendência dos metais incorporados aos retículos cristalinos dos minerais estarem ligados aos sólidos de maneira mais estável do que os metais introduzidos por meio das atividades antrópicas. Esses últimos podem se tornar disponíveis para migração pelos poros e assimilação pelas plantas em caso de disposição sobre o solo ou assimilação pela biota quando em ambientes aquáticos. Dessa forma, a fração representada pela soma dos metais liberados nos quatro primeiros passos é comumente denominada "fração potencialmente móvel". A mobilidade pode se dar por um aumento na acidez, formação de complexos solúveis ou variações nas condições redox, conforme apresentado a seguir.

3.4 Fatores responsáveis pela liberação de metais pesados

Segundo Förstner & Wittmann (1979) e outros, dentre os fatores responsáveis pela remobilização dos metais pesados a partir dos sedimentos e possível aumento na concentração em solução, quatro são de maior interesse:

1. **diminuição do pH** - conduz à dissolução dos hidróxidos e carbonatos e aumenta a desorção dos cátions metálicos devido à competição com o H^+;

2. **complexação orgânica** - os agentes complexantes, naturais ou sintéticos, podem formar complexos solúveis e de elevada estabilidade com os metais pesados, impossibilitando à sua adsorção à superfície das partículas sólidas. Sob a forma de complexos organo-metálicos solúveis, os metais pesados ficam disponíveis para migração pelos poros dos solos e sedimentos;

3. **competição entre cátions** - por exemplo, em situações onde se tem elevada concentração de sais, os cátions alcalino e alcalino-terrosos podem competir com os íons metálicos para os locais disponíveis para troca catiônica. Da mesma forma um aumento na concentração do mesmo cátion pode aumentar essa competição, aumentando a probabilidade de se ter íons metálicos em solução;

4. **variação nas condições redox** - um aumento ou diminuição na concentração de O_2 nos sistemas naturais ou submetidos à ação antrópica pode provocar a liberação de metais pesados - por exemplo, em situações nas quais há um decréscimo no potencial de oxigenação do sistema, os hidróxidos de Fe e Mn podem ser total ou parcialmente dissolvidos, liberando os metais incorporados (e.g. eutroficação dos sistemas lagunares). Por outro lado, em sistemas com maior tendência à oxigenação, como no caso da disposição de sedimentos dragados anaeróbios sobre o solo, a oxidação da matéria orgânica e sulfetos pode, através de uma cadeia de interações, liberar os metais associados.

A diminuição do pH em decorrência de variações nas condições redox e os efeitos da acidificação sobre a liberação dos metais pesados serão descritos com maior detalhe nos parágrafos a seguir.

3.5 Variações no estado de oxidação como mecanismo gerador de acidez

As reações redox ou reações de oxidação-redução envolvem a transferência de elétrons. Como não pode haver elétrons livres, essas reações ocorrem sempre aos pares, de forma que enquanto uma substância é oxidada (doador de elétron) uma outra substância é reduzida (receptor de elétron). Em geral as reações que envolvem a transferência de elétrons são extremamente lentas, podendo ser catalisadas pela ação de microorganismos. A despeito da atuação de bactérias catalisadoras, as reações redox são suficientemente lentas para serem analisadas sob o ponto de vista da cinética química (Domenico & Schwartz, 1990).

Quando os solos são submetidos a variações no seu estado redox os elementos mais afetados são S, C, N, O, Fe e Mn. A Fig. 3.7 mostra uma seqüência de reações redox para elementos de importância significativa nas águas subterrâneas (Stumm e Morgan (1981). A seqüência é construída de forma a abranger condições que vão de altamente oxidadas a altamente reduzidas para um pH de 7. Alguns exemplos dos pares de reações de oxidação-redução e suas respectivas energias são apresentados na tabela inserida nessa figura.

Dentre os sistemas particularmente sensíveis à variação nas condições redox destacam-se, para efeito do tema abordado no presente trabalho, aqueles ricos em enxofre (S). Segundo Domenico & Schwartz (1990) pode-se admitir que o enxofre total em um dado sistema atue na forma de 4 espécies possíveis: SO_4^{2-}; H_2S; HS^- e S^{2-}, onde a primeira forma ocorre como S(+IV) (oxidada) e as três últimas como S(-II) (formas reduzidas). Nos ambientes óxicos, a espécie dominante está sob a forma de sulfatos (SO_4^{2-}). Quando o sulfato é reduzido (pelo desenvolvimento de ambientes anóxicos) as outras espécies passam a predominar. A relação existente entre H_2S; HS^- e S^{2-} é fixada a partir de reações de equilíbrio.

Em ambientes ricos em Fe os sulfatos vão se precipitando como sulfetos de Fe (p.e. FeS, FeS_2, etc.). Segundo Casas & Crecelius (1994), os sulfetos de Fe amorfos (FeS), também chamados sulfetos ácidos voláteis, formados a partir da ligação do enxofre e Fe em ambientes aquáticos anóxicos, são altamente responsáveis pela retenção de metais pesados na fase sólida. No equilíbrio, o íon metálico Me^{2+} desloca o íon Fe formando sulfetos metálicos insolúveis (MeS) e íon ferroso em solução (Fe^{2+}), cuja reação global é representada por:

$$Me^{2+} + FeS_{(s)} \Rightarrow MeS_{(s)} + Fe^{2+}$$

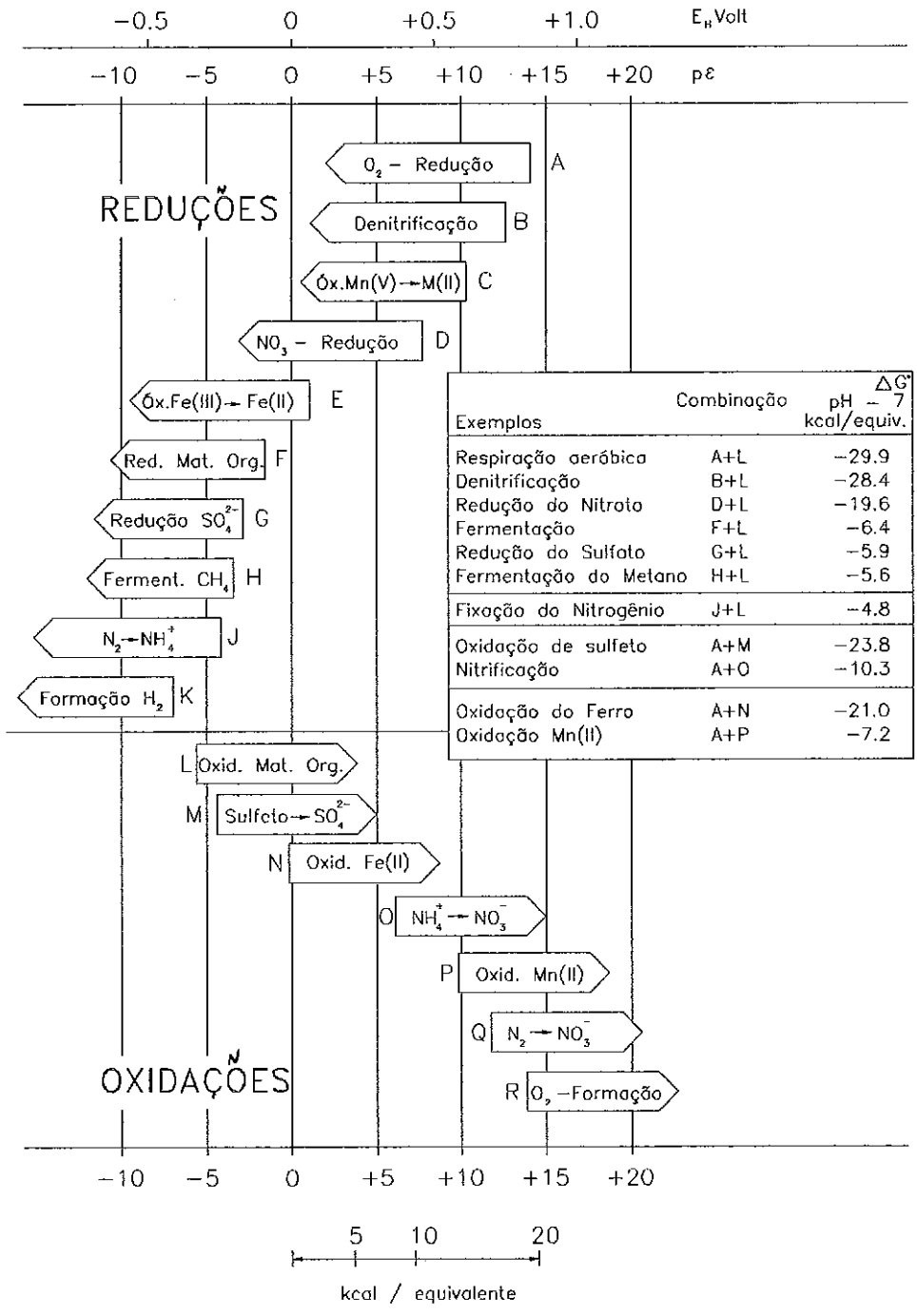


Fig. 3.7 - Seqüência de processos redox em sistemas naturais para pH igual a 7 (Stumm & Morgan, 1981)

As equações estequiométricas de algumas das reações apresentadas na Fig. 3.7 estão apresentadas na Tab. 3.1 (Freeze & Cherry, 1979).

Tab. 3.1 - Exemplos de processos inorgânicos que consomem oxigênio dissolvido na água subterrânea (Freeze & Cherry, 1979)

Processo	Reação
oxidação do sulfeto de hidrogênio	$O_2 + 1/2HS^- = ½\ SO_4^{2-} + 1/2H^+$
oxidação do Fe	$¼\ O_2 + Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+} + ½\ H_2O$
nitrificação	$O_2 + ½\ NH_4^+ = ½\ NO_3^- + H^+ + ½\ H$
oxidação do manganês	$O_2 + 2Mn^{2+} + 2H_2O = 2MnO_{2(s)} + 4H^+$
oxidação do sulfeto de Fe	$15/4\ O_2 + FeS_{2(s)} + 7/2\ H_2O = Fe(OH)_{3(s)} + 2SO_4^{2-} + 4H^+$

Pode-se observar que a maior parte dessas reações libera íons H^+ de forma a acidificar o meio. O pH pode ou não decrescer dependendo do tipo de mineral presente e conseqüente capacidade tampão do sistema. A oxidação do sulfeto de Fe é detalhada no item a seguir.

3.5.1 Oxidação do sulfeto de Fe x ocorrência de drenagem ácida

Para se compreender de que forma a existência de sulfetos de Fe no sedimento dragado pode se relacionar à liberação de metais pesados, foram utilizados os conceitos relativos à oxidação dos sulfetos de Fe aplicados comumente aos estudos da formação de drenagem ácida a partir dos rejeitos de mineração.

No caso particular das áreas de mineração, os problemas de drenagem ácida decorrem do fluxo advectivo ou difusivo de O_2 através de jazidas naturais ou em rejeitos de mineração ricos em sulfetos. Zonas parcialmente saturadas e sujeitas à variação sazonal do nível d'água ficam preferencialmente expostas ao fluxo difusivo de O_2. Por serem reações extremamente lentas, o efeito de acidificação pode não ser observado nos estágios iniciais e até muito tempo depois de iniciado o processo de oxidação.

Embora a pirita seja um dos minerais sulfídicos mais amplamente citados nos estudos de oxidação, várias outras espécies são freqüentemente encontradas nos rejeitos de mineração. As espécies mais comuns e os produtos resultantes das reações de oxidação estão apresentadas na Tab. 3.2.

Tab. 3.2 - Sumário dos sulfetos de Fe mais comuns e seus produtos de oxidação (modificado de Hutchinson & Ellison, 1991)

Mineral	Composição	Produtos aquosos obtidos com a oxidação completa[1]	Minerais secundários possíveis de serem formados a pH neutro e após a completa oxidação e neutralização[2]
Pirita	FeS_2	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos; gipsita
Marcasita	FeS_2	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos; gipsita
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$(4)	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos; gipsita
Mackinavita	FeS	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos; gipsita
Amorfo	FeS	Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos; gipsita
Chalcopirita	$CuFeS_2$	Cu^{2+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos, hidróxidos de cobre e carbonatos; gipsita
Chalcocita	Cu_2S	Cu^{2+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de cobre e carbonatos; gipsita
Bornita	Cu_5FeS_4	Cu^{2+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos, hidróxidos de cobre e carbonatos; gipsita
Arsenopirita	FeAsS	Fe^{3+}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe e sulfatos; arsenatos de Fe e cálcio; gipsita
Molibdenita	MoS_2	MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Fe, sulfatos, molibdatos, óxidos de molibdenium; gipsita
Spharelita	ZnS	Zn^{2+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de Zn e carbonatos; gipsita
Galena	PbS	Pb^{2+}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de chumbo, carbonatos, sulfatos; gipsita
Cobaltita	CoAsS	Co^{2+}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, H^+	hidróxidos de cobalto, carbonatos; arsenatos de Fe e cálcio; gipsita

[1] Espécies intermediárias tais como o íon ferroso (Fe^{2+}) e $S_2O_3^{2-}$ podem também ser importantes;
[2] Dependendo da química global da água, outros minerais podem ser formados com, ou ao invés, dos minerais listados

Observa-se, a partir dessa tabela, que os minerais sulfídicos têm em comum a tendência à produção de sulfatos (SO_4^{2-}) e íons H^+. Para exemplificar os mecanismos de oxidação do sulfeto de Fe serão usadas as equações relativas à pirita (FeS_2). O processo global de oxidação da pirita é descrito pela equação 3.1 (Hutchinson & Ellison, 1991).

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O = Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad 3.1$$

Essa equação descreve o processo simultâneo de oxidação do S e do Fe^{2+} sem considerar o tempo envolvido. Na realidade, a oxidação do sulfeto de ferro acontece em vários passos, de acordo com as variações que vão ocorrendo no meio durante o processo e em função do tipo de agente oxidante, conforme esquema apresentado na Tab. 3.3 (Kleinmann et al. (1981)):

Tab. 3.3 - Estágios do processo de oxidação da pirita (Kleinmann et al., 1981)

reações envolvidas na oxidação da pirita	
1	$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$
2	$4Fe^{2+} + 10H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3 + 8H^+$
3	$2Fe^{2+} + O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O$
4	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$
estágios de oxidação da pirita	
estágio 1	reação 1 se desenvolve em meio abiótico ou por ação de bactéria; reação 2 se desenvolve em meio abiótico e é mais lenta à medida em que o pH decresce. **Condições químicas**: pH acima de ~4,5; alto teor de sulfato e baixa concentração de ferro; pouca ou nenhuma acidez.
estágio 2	reação 1 se desenvolve em meio abiótico ou por ação de bactéria; reação 2 se desenvolve a uma velocidade determinada principalmente pela ação da bactéria T. *ferrooxidans*. **Condições químicas:** pH variando entre 2,5 e 4,5; alto teor de sulfato; acidez; acréscimo na concentração de ferro total, baixa relação Fe^{3+}/Fe^{2+}.
estágio 3	reação 3 se desenvolve a uma velocidade determinada pela ação da bactéria T. *ferrooxidans*; reação 4 se desenvolve a uma velocidade determinada principalmente pela velocidade da reação 3. **Condições químicas:** pH abaixo de ~2,5; alto teor de sulfato, acidez, elevado teor de ferro total e elevada relação Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Oxidação da pirita pelo oxigênio dissolvido (oxidação direta)

A oxidação direta pela reação com água e oxigênio é desenvolvida segundo as equações 1 a 3 na Tab. 3.3, equações essas que, segundo Hutchison & Ellison (1991), se tornaram clássicas na explanação do processo.

Na reação 1 o enxofre é oxidado de S_2^{2-} a SO_4^{2-}, liberando 7 elétrons por átomo de enxofre oxidado enquanto o Fe^{2+} permanece não oxidado. Existem compostos de enxofre intermediários liberados ao longo do processo de oxidação da pirita, entretanto, segundo Goldhaber's (1983) em Robertson (1994) esses intermediários decaem rapidamente por oxidação a sulfato quando a pirita é removida.

Oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (oxidação indireta)

Em casos onde todo o oxigênio do sistema é consumido, a oxidação do sulfeto pode ocorrer através da presença do ion férrico (Fe^{3+}) em solução (reação 4).

Entretanto, o Fe^{3+} só existe no meio devido à oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio (reação 3). Se a reação ocorre em meio ácido então haverá quantidade suficiente de Fe^{3+} em solução para reagir com a pirita. Quando o pH é menos ácido (em geral maior que 3,5 - 4,0) o Fe^{3+} se precipita a FeOOH ou $Fe(OH)_3$ (reação 2). As reações (1) a (4) podem ocorrer simultaneamente na natureza de tal forma que a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} pode ser observada na água dos poros de rejeitos de mineração.

3.5.2 Cinética da oxidação dos sulfetos de Fe

Através do consumo de O_2

Os efeitos dos diferentes parâmetros na velocidade de oxidação da pirita pelo O_2 têm sido extensivamente estudados. Pesquisas têm demonstrado que, para pH em torno da neutralidade, a velocidade varia segundo uma função de 1a. ordem com a área superficial, enfatizando a importância do tamanho da partícula na cinética da reação. Pequenas variações do pH em torno da neutralidade exercem pouca influência sobre a velocidade, ao passo que a presença de microorganismos específicos (p.e. *Thiobacillus ferrooxidans*) pode aumentar a velocidade consideravelmente (Nicholson et al., 1988).

Uma outra variável que interfere sobremaneira na velocidade de oxidação é a concentração de oxigênio na superfície da pirita. Ensaios rápidos (da ordem de horas a dias), realizados por Nicholson et al. (1988), evidenciaram que a concentração de O_2 no sistema exerce efeito considerável sobre a velocidade da reação. A relação entre a concentração de O_2 e a velocidade de oxidação da pirita para pH em torno da neutralidade está representada na Fig. 3.8.

Observa-se que há um aumento da velocidade de oxidação à medida em que se aumenta a concentração de O_2, atingindo um máximo para o qual o acréscimo na concentração de O_2 não resulta em acréscimo na velocidade. Segundo Nicholson et al. (1988), essa velocidade corresponderia ao estágio de saturação de toda a superfície da pirita com O_2. e o aumento da velocidade em função do aumento na concentração de O_2 poderia pode ser relacionado ao comportamento representado por uma equação semelhante à da isoterma de Langmuir:

$$R = R_m KC/(1+C) \qquad 3.2$$

Onde:

R = velocidade de oxidação

R_m = velocidade máxima atingida quando toda a superfície da pirita está saturada de O_2 (= 5,05 x 10^{-8} mol/hora.g)

K = constante de adsorção do O_2 para a pirita (1,36 m^3/mol)

C = concentração do oxigênio

À exceção do R_m, o termo à direita equivale à isoterma de sorção de Langmuir. A reação controladora da velocidade é considerada como sendo uma reação de decomposição superficial.

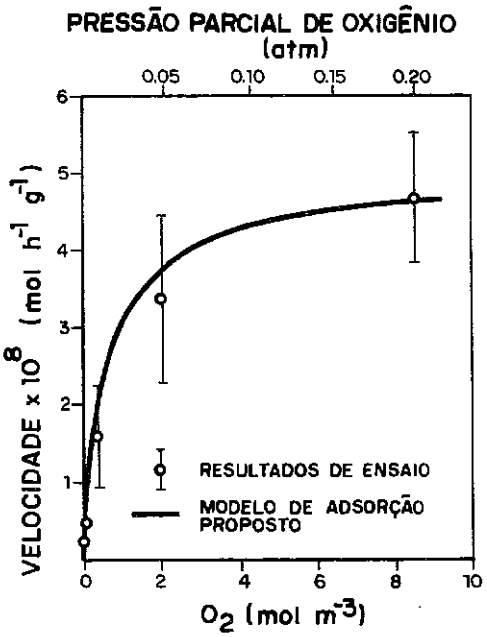


Fig. 3.8 - Velocidade de oxidação da pirita como uma função da concentração de oxigênio para pH em torno de 7,0 (Nicholson et al., 1988)

A Fig. 3.8 representa o comportamento da velocidade de adsorção do O_2 nos primeiros estágios do processo e envolve tempos relativamente curtos (da ordem de horas a dias). Experimentos mais longos, da ordem de 1 ano ou mais demonstraram que, para valores de pH próximos à neutralidade, a velocidade de oxidação decresce significativamente com o tempo devido à colmatação superficial da pirita com precipitados de FeOOH ou $Fe(OH)_3$. Essa camada de $Fe(OH)_3$ tem espessura crescente e atua como uma barreira para a difusão do O_2 causando um contínuo decréscimo na velocidade de oxidação (Nicholson et al., 1990).

Baseada na concentração de Fe^{3+}

Conforme exposto anteriormente, a oxidação do sulfeto de Fe pode também se dar pela presença do íon férrico (Fe^{3+}) em solução (Eq. 4 na Tab. 3.3). Segundo Singer & Stumm (1970) essa é uma reação rápida desde que exista Fe^{3+} em concentração suficiente para que a reação ocorra. Quando todo o Fe^{3+} presente no sistema é consumido, a velocidade de oxidação decresce e passa a ser dependente da velocidade de produção desse íon, representada pela equação 3 na Tab. 3.3. Considerando que a solubilidade do Fe^{3+} decresce segundo uma função de 3ª ordem com o aumento do pH, a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} é particularmente importante para baixos valores de pH. A influência do pH na velocidade da reação, segundo Singer & Stumm (1970), está representada na Fig. 3.9.

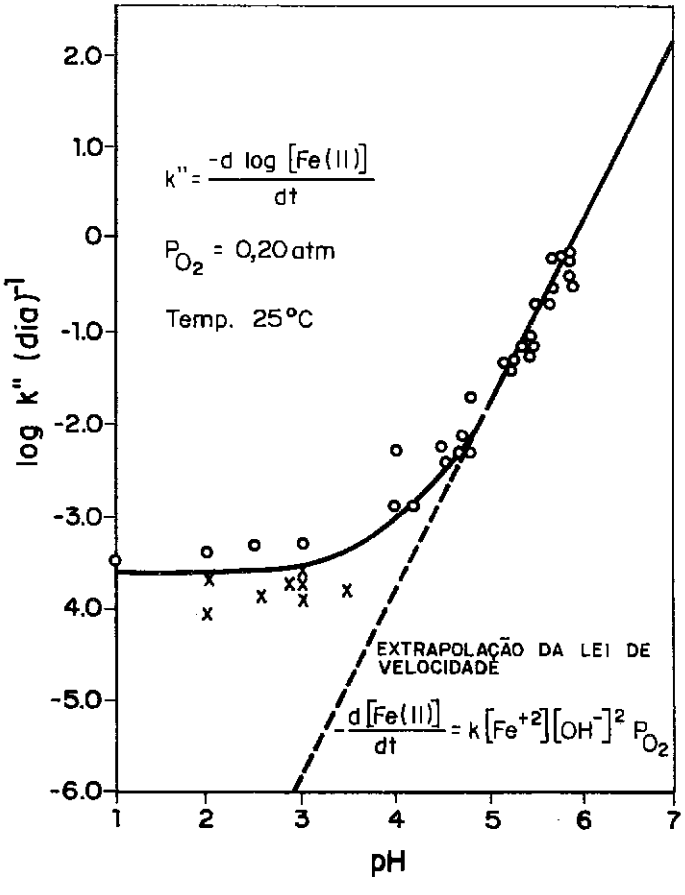


Fig. 3.9 - Velocidade de oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) como uma função do pH (Singer & Stumm, 1970)

Para pH acima de 4, a velocidade de oxidação do Fe^{2+} aumenta rapidamente com o pH, mas o Fe^{3+} produzido não está disponível devido a tendência à precipitação. Para pH abaixo de 4,5, a velocidade de oxidação é mais lenta e independe do valor do pH. Assim sendo, a velocidade de produção do Fe^{2+} atua como

passo controlador da velocidade de oxidação pelo Fe^{3+}. Como o Fe^{3+} é consumido rapidamente, para determinadas situações baixas concentrações desse íon podem estar presentes no local aonde se desencadeiam essas reações.

As bactérias oxidantes do Fe (p.e. *Thiobacillus ferrooxidans*) são capazes de aumentar a velocidade de oxidação do Fe^{2+} em mais de cinco vezes a ordem de magnitude observadas nos sistemas puramente inorgânicos (Nordstrom, 1982 em Apello & Postma, 1994). Entretanto, em função do exposto acima, essa catálise só será efetiva para baixos valores de pH.

3.6 Conceitos de velocidade intrínseca e velocidade global de oxidação

Para efeito de modelagem matemática da oxidação em pilhas de estéril, Ritchie (1994) introduziu os conceitos de 'velocidade intrínseca de oxidação' (IOR - *intrinsic oxidation rate*) e 'velocidade global de oxidação' (GOR - *global oxidation rate*). A velocidade intrínseca de oxidação é governada pelas reações de quebra das ligações Fe-S e S-S e depende da concentração de oxigênio nos poros, granulometria das partículas, superfície específica do mineral a ser oxidado, presença de bactérias, temperatura, concentração do íon férrico, pH e outros. A velocidade global de oxidação equivale, por sua vez, à velocidade de oxidação do material reativo dentro da pilha e está relacionada à velocidade intrínseca e aos mecanismos de transporte de O_2 gasoso, função principalmente da granulometria e grau de saturação do material. Os principais mecanismos de transporte do O_2 para dentro da pilha são:

- por meio do oxigênio dissolvido na água de chuva
- transporte advectivo através dos poros preenchidos com ar
- transporte difusivo através de poros preenchidos com ar

Segundo Ritchie (1994), uma vez que a concentração de oxigênio dissolvido na água é de 8,26 mg O_2/L, para uma temperatura de 25°C, a quantidade de O_2 introduzida pela água de chuva é muito pequena, sendo esse mecanismo de menor importância na maioria das situações. O transporte advectivo, pode ser decorrente de gradientes de pressão originados pela ação do vento sobre a pilha, mecanismo esse ainda não quantificado. Dessa forma, a difusão é o mecanismo de transporte de O_2 mais significativo na maioria das situações de disposição de rejeitos de mineração sobre o solo.

3.6.1 Difusão do O_2 como mecanismo controlador da velocidade de oxidação

O fluxo difusivo de O_2 gasoso que atravessa a superfície de uma pilha de estéril pode ser expresso pela 1a. Lei de Fick:

$$F(t) = -\theta_a D_e \frac{\delta C(t)}{\delta z} \qquad 3.3$$

onde:

- F (t) = fluxo de massa de O_2 [$ML^{-2}T^{-1}$]
- θ_a = porosidade ao ar [L^3/L^3]
- D_e = coeficiente de difusão efetivo [L^2T^{-1}]
- C (t) = concentração a um tempo t [ML^{-3}]
- z = profundidade do solo

A porosidade ao ar é dada pela expressão (Yanful, 1993):

$$\theta_a = \theta_t (1 - S) \qquad 3.4$$

onde: θ_t = porosidade total
S = grau de saturação

Através da equação 3.4 observa-se que a porosidade ao ar está relacionada ao grau de saturação do material. Isso ocorre porque, tendo a água uma capacidade máxima de armazenamento de O_2 para determinadas condições de temperatura e pressão, ela bloqueia a passagem do O_2 gasoso pelos poros do solo, diminuindo a difusão do gás para dentro da massa. Embora a equação 3.3 apresente o efeito da porosidade ao ar num termo separado, algumas abordagens incluem o efeito da saturação no próprio coeficiente de difusão. Como por exemplo, Reardon & Moddle (1985) apresentam uma fórmula para o cálculo do coeficiente de difusão do O_2 como uma função do grau de saturação do rejeito:

$$D = \tau D_a^{\circ} (1-S)^{\alpha} + \tau S D_w^{\circ}/H \qquad 3.5$$

onde:

- D_a° = coeficiente de difusão do oxigênio no ar
- D_w° = coeficiente de difusão do oxigênio na água

H = constante de Henry modificada

τ e α = parâmetros de ajuste obtidos por regressão linear de dados de ensaio

Através de ensaios de difusão em solos pouco reativos (ou seja, com poucas substâncias capazes de consumir O_2), Yanful (1993) observou que há um decréscimo no coeficiente de difusão com o aumento do grau de saturação da amostra, com os maiores decréscimos ocorrendo entre os limites de saturação de 85 - 95%. O coeficiente de difusão determinado para esses graus de saturação em comparação com outros coeficientes obtidos na literatura estão apresentados na Tab. 3.6.

Devido à acentuada diminuição do coeficiente de difusão do O_2 na água, o fluxo de O_2 gasoso dentro da pilha de estéril fica relacionado ao grau de saturação no campo. Para efeito de diminuição dos efeitos da drenagem ácida, em geral são projetadas coberturas com material argiloso que funcionam como barreiras de retenção para o O_2 ao mesmo tempo em que diminuem o fluxo de água para dentro do material reativo. Maior é a eficiência da cobertura quanto maior o grau de saturação que puder ser mantido ao longo do tempo. A qualidade de materiais argilosos destinados à cobertura de pilhas de rejeitos ricos em sulfetos de Fe tem sido objeto de estudo na área de geotecnia ambiental. Cita-se como exemplos os trabalhos de Yanful (1993); Yanful et al. (1993); Rowe et al. (1993) e outros.

Tab. 3.6 - Exemplos de coeficientes de difusão do O_2

meio	coef. de difusão do O_2 (m^2/s)	Referência
ar (25°C)	$1,8 \times 10^{-5}$	Elberling et al. (1994)
água (25°C)	$2,2 \times 10^{-9}$	
solo silto arenoso (S = 85 - 95%) usado para cobertura de rejeito de mineração em Heath Steele Mines, Canadá	$8,0 \times 10^{-8}$	Yanful (1993)
solos naturais com elevado teor de umidade natural	$1,2 - 1,75 \times 10^{-7}$	Papendick & Runkles (1965)
pilha de rejeito típica	$5,0 \times 10^{-6}$	Ritchie (1994)

3.7 A matéria orgânica sob o ponto de vista das reações redox

Tendo em vista que a introdução de O_2 gasoso pode ser um fator condicionante para a velocidade de oxidação do sulfeto de Fe, faz-se necessária a

identificação de outras substâncias que venham a competir com os sulfetos para o consumo de O_2. Na Tab. 3.1 foram apresentados alguns dos constituintes inorgânicos, presentes nos sistemas subterrâneos naturais, capazes de competir entre si para o consumo de O_2. Além desses, a matéria orgânica também é um componente altamente capaz de consumir o O_2 disponível durante o processo de oxidação. Devido à elevada concentração de matéria orgânica no sedimento dragado das lagoas de Jacarepaguá, algumas considerações sobre o seu comportamento com relação às reações redox são apresentadas a seguir.

Nos sistemas naturais, a matéria orgânica pode atuar como agente oxidante ou agente redutor, dependendo das condições de oxigenação do sistema.

3.7.1 A matéria orgânica nos sistemas aerados

Nos sistemas aerados, a oxidação da matéria orgânica ocorre em presença do O_2 (gasoso ou dissolvido na água) segundo a reação representada pela Eq. 3.6. Tomou-se como exemplo de composto orgânico um carbohidrato simples (CH_2O) que atua como doador de elétrons. Inúmeros outros compostos orgânicos tais como os polisacarídeos, sacarídeos, ácidos graxos, amino-ácidos e fenóis podem atuar como doadores de elétrons dentro do sistema de águas subterrâneas.

$$O_{2(g)} + CH_2O = CO_{2(g)} + H_2O \qquad 3.6$$

Observa-se através dessa equação que a oxidação da matéria orgânica é uma fonte de produção de CO_2 gasoso. O CO_2 se dissolve prontamente na água dos poros (Eq. 3.7) ou se combina com a água produzindo $H_2CO_{3(aq)}$ (Eq. 3.8) (Freeze & Cherry, 1979):

$$CO_{2(g)} + H_2O \Leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O \qquad 3.7$$

$$CO_{2(g)} + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \qquad 3.8$$

O $H_2CO_{3(aq)}$, também conhecido como ácido carbônico, é um ácido fraco freqüentemente encontrado em sistemas de águas subterrâneas, podendo inclusive

ser um dos constituintes responsáveis pela leve acidez observada (pH em torno de 6,0) nos solos tropicais, ricos em matéria orgânica. Como o H_2CO_3 é considerado um ácido fraco se comparado ao H^+, a acidez gerada pela oxidação da matéria orgânica pode ser bem menor se comparada à acidez gerada pela oxidação do sulfeto de Fe. Nesse sentido, a matéria orgânica contribui, ainda que levemente, para uma maior acidificação das águas percoladas pelo sedimento.

Um outro aspecto relativo ao comportamento da matéria orgânica está relacionado à sua competição com o sulfeto de Fe pelo consumo de O_2. Como o fluxo de O_2 é um dos condicionantes da velocidade do processo, a matéria orgânica deve atuar de forma a retardar a velocidade do processo.

3.7.2 A matéria orgânica nos sistemas menos aerados

Outra das influências relacionadas à presença de matéria orgânica no sedimento dragado é o fato de que, em ambientes com deficiência de oxigênio, a matéria orgânica pode atuar como agente oxidante. Dentre as substâncias que podem ser reduzidas por meio da oxidação da matéria orgânica, os sulfatos e o íon férrico (Fe^{3+}) são citados nos estudos relativos à qualidade da água subterrânea.

Na ausência de O_2, o sulfato presente na água intersticial pode ser reduzido a sulfeto usando a matéria orgânica como agente oxidante (admite-se que esse seja um dos mecanismos responsáveis pela produção de sulfetos dentro do sistema lagunar em estudo). Usando o CH_2O como uma representação simplificada da matéria orgânica, a reação global pode ser representada por (JØrgensen, 1982):

$$2CH_2O + SO_4^{2-} \Rightarrow 2HCO_3^- + H_2S \qquad 3.9$$

Um esquema representativo da formação de sulfeto de Fe a partir da redução do sulfato é apresentado na Fig. 3.10. Dessa forma, nas regiões menos aeradas do sedimento dragado, a matéria orgânica pode atuar de forma a precipitar o sulfato liberado nas zonas mais aeradas. Assim como nas reações de oxidação do sulfeto, a redução do sulfato é catalisada pela ação das bactérias. Nesse caso atuam as chamadas bactérias redutoras de sulfato (BRS).

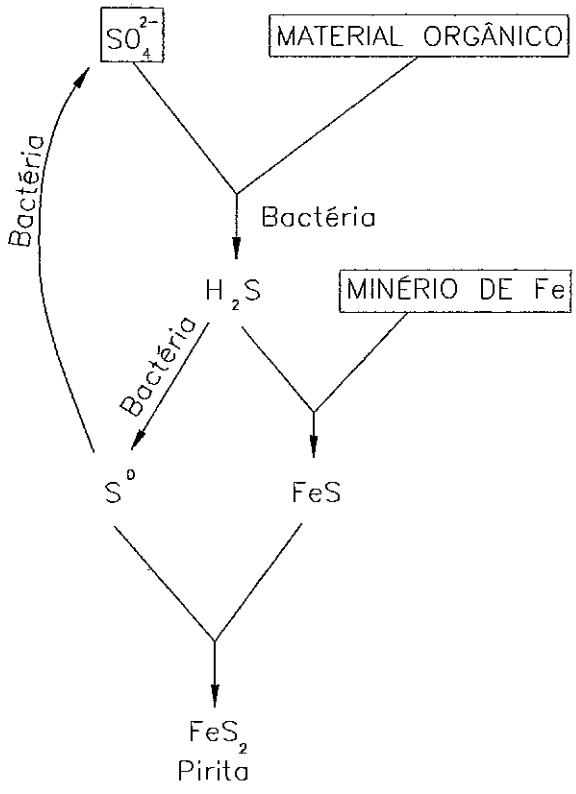


Fig. 3.10 - Trajetórias de formação da pirita (Berner, 1981)

Em ambientes menos aerados, a matéria orgânica pode atuar como agente oxidante não só na redução do sulfato, mas também na redução do íon férrico (transformando Fe^{3+} em Fe^{2+}), interferindo assim na velocidade de oxidação do sulfeto de Fe (Paul Brown, comunicação pessoal). A equação de redução do Fe^{3+} pela matéria orgânica pode ser representada por (Domenico & Schwartz, 1990):

$$1/4CH_2O + 1/2Fe(OH)_3 + 2H^+ = 1/4CO_{2(aq)} + Fe^{2+} + 11/4H_2O \quad 3.10$$

Assim, os aspectos relativos ao comportamento da matéria orgânica podem ser relacionados à oxidação do sedimento dragado da forma resumida a seguir. Quando o sedimento fica disposto a uma maior aeração, a oxidação da matéria orgânica pode contribuir para um pequeno aumento na acidificação. Em contrapartida, nessas situações ela compete com os sulfetos de Fe para o consumo de O_2 de forma que, ao longo da profundidade (mas dentro da zona parcialmente saturada), a matéria orgânica passa a interferir na velocidade do processo de acidificação de forma a retardá-lo.

Por outro lado, nas regiões onde não foi promovida a secagem, geralmente nas camadas mais profundas do sedimento disposto, a matéria orgânica pode atuar de forma a re-precipitar os sulfatos liberados da parte mais aerada, reduzindo o aporte desses íons para a fundação. O conhecimento da cinética de cada processo em comparação com a velocidade de fluxo da água dentro do sedimento permitiria uma análise mais precisa da resultante do processo, em termos quantitativos. Entretanto, uma modelagem nesse sentido é bastante complexa, levando-se em conta todos os aspectos envolvidos. No presente trabalho avaliou-se a cinética da oxidação do sulfeto de Fe admitindo-se que todo o sedimento tenha se oxidado.

3.8 Variações no pH

De acordo com o exposto no item 3.2 o pH atua nas reações de retenção/liberação de metais pesados da seguinte forma: de uma maneira geral tem-se, para valores elevados do pH a predominância das reações de precipitação (precipitação como hidróxidos ou carbonatos). À medida em que o pH decresce, a precipitação torna-se menos importante (os precipitados se redissolvem liberando os íons metálicos) e a troca catiônica passa a ser o mecanismo dominante na retenção de íons metálicos. Em geral há um aumento na capacidade de retenção com o aumento do pH - esse efeito é mais pronunciado quando o pH excede o pH de precipitação dos íons metálicos e os hidróxidos metálicos são formados. Nos ambientes ácidos predominam as espécies iônicas simples (por exemplo, Pb^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+}), disponíveis para assimilação biológica e/ou migração através dos poros do solo. Isso ocorre porque, de uma maneira geral, a diminuição do pH conduz à dissolução dos carbonatos e hidróxidos ao mesmo tempo em que aumenta a dessorção dos cátions metálicos devido à competição com os íons H^+ (Förstner & Witmann, 1979; Förstner, 1987; Yong et al. (1993a,b) entre outros).

3.8.1 Resistência à variação do pH

Conforme exposto anteriormente, variações no pH das soluções que envolvem os sólidos dos solos e sedimentos podem provocar variações significativas no comportamento retenção/liberação de cátions metálicos presentes no sistema. Devido ao fato de que os solos naturais consistem na mistura de minerais argílicos, quantidades variáveis de outros fragmentos mineralógicos, hidróxidos e matéria

orgânica, existe uma resposta diferente de cada solo à variação do pH e conseqüente liberação/retenção de metais pesados.

A oxidação de sulfetos de Fe não implica necessariamente na formação imediata de águas ácidas. Embora as reações de oxidação produzam íons H^+, a acidez pode ser retardada ou até mesmo inibida pela reação com outros componentes no sistema. Segundo Hutchinson & Ellison (1991), a dissolução dos carbonatos e a decomposição dos aluminosilicatos são importantes grupos de reações que atuam de forma a inibir ou retardar a produção de acidez em sedimentos ricos em sulfetos.

Reações com carbonatos

A presença de carbonatos é um dos principais fatores responsáveis pela resistência à diminuição do pH, ou capacidade tampão. Dentre os minerais carbonáticos mais comumente encontrados nas pilhas de estéril citam-se a calcita e a dolomita. Os ácidos produzidos na pilha de estéril são consumidos nos processos de dissolução desses minerais, representados pelas reações globais 3.11 e 3.12 (Ritchie, 1994):

Calcita: $CaCO_3 + H_2SO_4 \Rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$ 3.11

Dolomita: $CaMg(CO_3)_2 + 2H_2SO_4 \Rightarrow CaSO_4 + MgSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$ 3.12

Segundo Ritchie (1994), uma das propriedades importantes relacionadas à dissolução dos carbonatos em pilhas de estéril é o fato dessas reações serem relativamente rápidas quando comparadas à velocidade de oxidação dos sulfetos. Nesses casos, nas regiões de elevada concentração desses minerais, a acidez gerada é rapidamente consumida. Uma outra característica importante é que, devido à sua capacidade de tamponamento, os carbonatos mantêm os valores de pH da água dos poros em torno na neutralidade. Esse aspecto exerce um controle importante sobre a solubilidade dos metais pesados, em geral mais acentuada para valores de pH abaixo de 4,5.

Reações com aluminosilicatos e outros silicatos

Algumas características dos aluminosilicatos fazem com que os produtos de sua degradação sejam capazes de consumir ácidos. São elas:

- em contato com água elas tendem a produzir um pH alcalino;
- em contato com ácidos, elas tendem a degradar, consumindo íons hidrogênio e produzindo minerais argílicos;
- alguns silicatos, notadamente os aluminosilicatos tais como a mica, minerais argílicos, etc., são capazes de remover o íon hidrogênio da solução por meio de reações de troca.

Devido ao fato de serem mais lentos que as reações de dissolução dos minerais carbonáticos, esses processos são menos efetivos que os sistemas carbonáticos descritos anteriormente. Entretanto, se a geração de ácidos for um processo bastante lento, o efeito pode ser significativo devido à massa líquida de minerais silicatos presente em qualquer rejeito de mineração ou ambiente natural (Williams et al., 1982).

As reações de consumo de acidez pelos aluminosilicatos são representadas abaixo pelas reações com feldspato de cálcio e feldspato de potássio (Lapakko, 1987 e Williams et al., 1982).

$$2\,K\,AlSi_3O_8 + 2H^+ + 2H_2O = Al_2SI_2O_5\,(OH)_4 + 4\,SiO_2 + 2K^+ \qquad 3.13$$

e

$$CaAlSi_2O_8 + 2H^+ + 2H_2O = Al_2SI_2O_5\,(OH)_4 + Ca^{2+} \qquad 3.14$$

Em ambos os casos, o cátion (cálcio ou potássio) é liberado para a solução e um mineral rico em alumínio é produzido. A velocidade desse processo é relativamente lenta e ocorre nos seguintes estágios:

- Uma reação de troca inicial na superfície do mineral. Os íons hidrogênio em solução são trocados por íons alcalinos (K, Na, etc.) a partir da fase sólida;
- dissolução e quebra da estrutura original produzindo um argilomineral

A habilidade dos silicatos de consumir ácidos tem implicações na interpretação de ensaios para determinação do potencial de acidez (balanço ácido-base). Para sistemas nos quais a produção de ácidos é lenta, a decomposição dos silicatos e conseqüente consumo de acidez pode exercer controle efetivo. Entretanto, para os testes rápidos efetuados para determinação do potencial de acidez, esse potencial geralmente não é incorporado na habilidade de neutralização de acidez (Hutchinson & Ellison, 1991).

4. O SISTEMA LAGUNAR DE JACAREPAGUÁ

4.1 Introdução

Situada no litoral sul do Estado do Rio de Janeiro, a Baixada de Jacarepaguá é uma planície costeira com área aproximada de 102 km^2, dos quais cerca de 89 km^2 correspondem a terra firme e 13 km^2 são ocupados por lagunas. A planície ocupa a faixa compreendida entre uma cadeia de montanhas rochosas (a oeste, Maciço da Pedra Branca e a leste, Maciço da Tijuca) e o Oceano Atlântico.

Sob o aspecto geomorfológico, a área emersa da Planície Costeira de Jacarepaguá evidencia quatro tipos distintos de feições: uma região montanhosa formada por rochas do embasamento cristalino (Maciços da Tijuca e Pedra Branca), com cotas de até 1025 m. Uma região de transição entre as montanhas e a planície, denominada clinoplano periférico, com cotas variando de 3 a 14m e exibindo inclinação suave para o centro da Baixada de Jacarepaguá. Por fim a planície, essencialmente formada por areias marinhas e lagunares associadas aos depósitos de argila orgânica com turfa. Caracterizando pelo menos dois eventos transregressivos do mar, a região apresenta duas restingas emersas que dividem a planície em duas partes: uma de maior extensão, limitada pela restinga interna, que abriga as lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca e outra limitada pela restinga externa, que abriga a Lagoa de Marapendi (Roncarati e Neves, 1976; Cabral, 1983).

O sistema hídrico da Baixada de Jacarepaguá é caracterizado por rios estreitos, de elevada energia hidrodinâmica na região montanhosa e com queda brusca de energia ao atingirem a planície. As quatro lagunas atualmente existentes formam dois grandes corpos d'água contínuos: um compreendido pelas lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca e outro compreendido pela lagoa de Marapendi (Fig. 4.1). Dos 32 rios que compõem a bacia hidrográfica, 29 desaguam no sistema formado pelas lagoas de Jacarepaguá, Camorim e Tijuca. A Lagoa de Marapendi não recebe aporte direto de nenhum rio e comunica-se com o sistema Jacarepaguá-Camorim-Tijuca por um canal artificial (Canal de Marapendi) existente entre ela e a Lagoa da Tijuca. Embora existam divergências não completamente explicadas entre os autores pesquisados com relação à área total do espelho d'água (7,64 km^2 segundo Fernandes (1991); 8,29 km^2 segundo Marques (1990) e 9,30 km^2 segundo

levantamento da SERLA de 1977 (Zee, 1992) poderia-se inferir, ainda que grosseiramente, uma tendência à diminuição do espelho d'água com o passar dos anos, como resultado do assoreamento natural e antrópico evidenciado na região. Zee (1992) observa uma perda de área superficial de 4,8 km^2 para 3,2 km^2 no sistema Marapendi-Lagoinha no período 1965-1991 de tal forma que a Lagoinha atualmente é definida não como uma lagoa mas como uma zona alagadiça, quase totalmente coberta por vegetação lacustre.

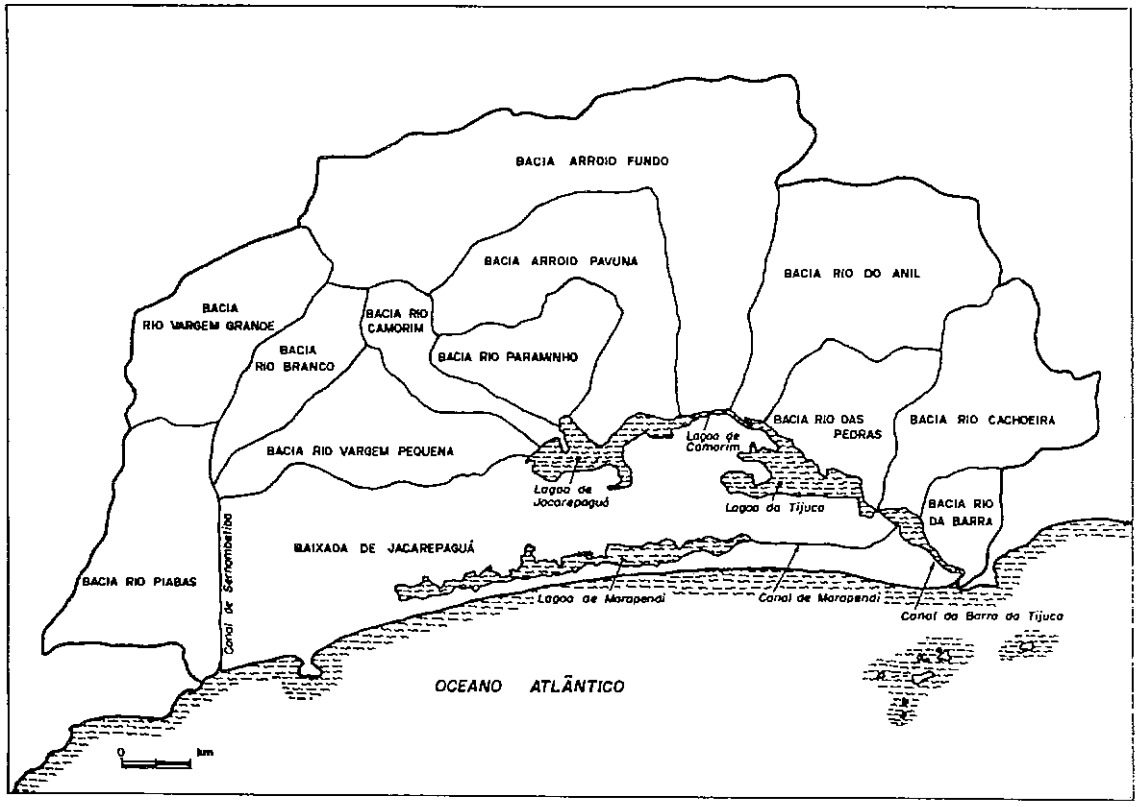


Fig. 4.1 - Bacias fluviais - Maciços da Tijuca e Pedra Branca - Baixada de Jacarepaguá (adaptado de Marques, 1990)

Como a comunicação com o mar do sistema Jacarepaguá-Camorim-Tijuca é feita através do canal da Barra da Tijuca, localizado na lagoa da Tijuca, a salinidade apresenta valores decrescentes em direção à lagoa de Jacarepaguá. Segundo Medeiros (1982) haveria um gradiente salino crescendo exponencialmente em direção ao Canal da Barra da Tijuca.

Fernandes (1991) apresenta valores de salinidade da ordem de 2% no interior da Lagoa de Jacarepaguá, atingindo níveis da ordem de 9% na Lagoa de Camorim. O pH no ambiente lagunar (da ordem de 7,2) é ligeiramente superior ao pH no ambiente fluvial (6,7). Segundo o referido autor, esses valores são pontuais e não podem ser considerados representativos das lagoas como um todo. Da mesma forma, os valores de salinidade são resultantes de um maior ou menor nível de precipitação pluviométrica, que determina um maior ou menor aporte de água doce para as lagoas e da penetração de água do mar por ação das marés (Veiga e Fernandes, 1981).

4.2 Aspectos ambientais

Tendo em vista que o presente trabalho se desenvolve sobre o tema da contaminação de sedimentos de fundo por metais pesados provenientes, na sua maioria, de despejos líquidos industriais, maior enfoque será dado ao sistema lagunar Jacarepaguá-Camorim-Tijuca em detrimento à Lagoa de Marapendi. Conforme apresentado na Fig. 4.1 (Marques, 1990), o sistema Jacarepaguá-Camorim-Tijuca recebe aportes de água e sedimento das sub-bacias localizadas predominantemente na margem norte além de uma parcela de contribuição por percolação subterrânea e descarga de efluentes industriais (Marques, 1990; Zee, 1992, COPPETEC, 1996).

A Baixada de Jacarepaguá vem sofrendo desde a década de 60 um acelerado processo de ocupação urbana e industrial. Segundo Marques (1990), as regiões de Campos, Santa Cruz e Baixada de Jacarepaguá representam a quase totalidade dos 42% de possibilidade de crescimento da cidade, perfazendo uma área de 82 km^2. A despeito da existência de um plano urbanizador que norteia a ocupação da região, o crescimento industrial e populacional repercute diretamente sobre a qualidade ambiental e se reflete na degradação dos corpos d'água, que sofrem com o assoreamento acelerado e descarga de efluentes industriais e domésticos.

Independentemente do processo de ocupação, as regiões de baixada por si só se constituem em sistemas precários em termos da manutenção dos corpos d'água. O assoreamento natural é significativo, pois alia-se ao transporte eólico do material arenoso que compõe as restingas, a gradual diminuição da energia hidrodinâmica do corpo hídrico receptor em função do isolamento provocado pela própria formação das restingas. O resultado é uma elevada taxa de sedimentação dentro das lagunas

recém-formadas, transformando-as em zonas alagadiças e finalmente em bolsões de argila mole e material orgânico comumente encontrados nas regiões de baixada.

A contínua regressão das áreas lagunares da Baixada de Jacarepaguá é provocada não somente pelo assoreamento natural, mas também pela atuação de fatores antropogênicos. O desmatamento das regiões circunvizinhas à bacia hidrográfica contribuinte e o excessivo aporte de esgotos domésticos provenientes dos grandes conjuntos habitacionais, *shopping centers*, etc. têm influência direta sobre o assoreamento. O excesso de nutrientes provoca o crescimento vegetal acelerado (taboas e gramíneas), que ocupa as partes mais rasas, propiciando maior retenção dos sedimentos. Ao morrerem, os restos vegetais formam novos depósitos sedimentares que permitem a fixação de vegetais cada vez mais para o interior, de forma que as lagoas são invadidas das margens para o centro podendo, a longo prazo, resultar na sua extinção. A curto prazo o assoreamento acarreta enchentes cada vez mais freqüentes, como reflexo das más condições de drenagem do sistema hídrico.

Além do sistema lagunar, os rios que compõem a bacia hidrográfica também vêm sofrendo os impactos do crescimento urbano e industrial. A falta de um sistema eficiente de coleta e tratamento de esgotos deixou os principais rios, ou aqueles que atravessam as regiões mais densamente habitadas, em completo estado de degradação. A FEEMA (1984) aponta como mais críticos o Rio do Anil, Arroio Fundo, Arroio Pavuna, Pavuninha, Camorim e Marinho. Nesses foram observados baixos valores de OD, altos índices de DBO e valores significativamente altos para os nutrientes N e P.

Segundo relatório da FEEMA (1984), estima-se que seja despejada, através do Arroio Fundo, Rio do Anil e Arroio Pavuna, uma carga de material orgânico equivalente a cerca de 11.000 Kg/dia de DBO no sistema lagunar. Este parâmetro apresenta índices, em amostras coletadas nas lagoas, da ordem de 140 mg/l. Esses dados caracterizam carga de material orgânico excessivamente alta e bem superior à capacidade de depuração do sistema. Esses lançamentos, somados aos materiais produzidos nas lagoas, são responsáveis pelo aumento excessivo de material sedimentada e contribuem para os processos de assoreamento e eutrofização (Fernandes, 1991).

Apesar do número relativamente grande de indústrias distribuídas ao longo da bacia (cerca de 239), a maioria se caracteriza por ser de médio e pequeno porte, o

que dificulta o controle por parte dos órgãos de proteção do meio ambiente. O regime de produção muitas vezes é descontínuo, de forma que grandes quantidades de contaminantes podem ser lançadas em um curto espaço de tempo.

Finalmente, como resultado direto da ocupação urbana, as atividades agrícolas da região foram decaindo, a balneabilidade dos corpos hídricos, principalmente das lagoas, praticamente inexiste e a atividade pesqueira, muito difundida na região, vem diminuindo em conseqüência da crescente mortandade de peixes provocada pelo excesso de nutrientes.

4.3 Metais pesados no ambiente lagunar e nos principais rios da bacia hidrográfica contribuinte

4.3.1 Fundamentos

Nos sistemas aquáticos a carga total de metais pesados depende não somente das características geológicas da bacia de drenagem, como também da atividade humana nela presente. Rios que atravessam áreas densamente habitadas (principalmente quando se trata de ocupação desordenada) ou que servem como destino para o despejo de efluentes líquidos industriais têm sua carga de metais pesados fortemente influenciada pela ação antrópica. Dentro desse contexto, os efluentes domésticos e as águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e defensivos agrícolas, e ainda as atividades de mineração também se constituem em fonte não natural de metais que, em geral, têm como destino os ambientes costeiros.

No transporte através dos rios, os metais pesados podem estar na forma dissolvida ou ligada ao material particulado em suspensão. A granulometria das partículas, aliada à velocidade de fluxo, determina a distância a ser percorrida. À medida em que a velocidade de fluxo diminui as partículas mais grossas vão sedimentando, enquanto que as partículas mais finas, com baixa velocidade de sedimentação, são transportadas a grandes distâncias, terminando por depositar-se nos ambientes aquáticos costeiros.

A distribuição dos elementos na forma dissolvida ou ligada ao material particulado em suspensão é função do tipo de elemento e da carga total lançada nos rios (Lacerda, 1983). Assim, rios que recebem grandes quantidades de rejeitos industriais apresentam, na maioria dos casos, grandes concentrações de metais na fase dissolvida enquanto rios sem contribuição antrópica apresentam a maior parte da carga total de metais pesados associada ao material particulado em suspensão. Por exemplo, para o Cádmio, cuja fonte é eminentemente antrópica, a fração dissolvida pode representar 70% ou mais da carga total (Esteves, 1988).

Segundo Rebello et al. (1986) a perturbação do ciclo natural dos elementos-traço pela descarga de poluentes em ambientes estuáricos tem sido extensivamente estudada nos últimos anos (Goldberg et al., 1977; Duinker e Nolting, 1978; Suess, 1978; Galloway, 1979; Windom et al., 1983; Fletcher et al., 1983). Entretanto, os mecanismos de transporte e deposição desses metais são ainda pouco conhecidos, principalmente em se tratando de estuários tropicais, onde a quantidade de resultados confiáveis é bastante reduzida.

Numa análise bastante simplificada, os metais provenientes de fontes naturais (associados ao material particulado em suspensão) em geral acabam por depositar-se no próprio rio durante o percurso. Entretanto, os metais na forma dissolvida (provenientes, na sua maioria, de fontes antropogênicas) atingem os estuários onde, sob condições físicas e geoquímicas diferentes (pH, temperatura, salinidade, estado de oxidação, velocidade de fluxo, etc.), sedimentam-se. Depois da sedimentação existe uma forte tendência dos metais ficarem aderidos aos sedimentos de fundo mas também é possível que variações ambientais outras possam induzir o seu desprendimento para a água intersticial e dessa de volta para a coluna d'água (remobilização). A possibilidade de re-suspensão dos sedimentos aliada à atividade biológica intensa que se desenvolve nesse tipo de ambiente fazem dos estuários sistemas extremamente complexos (Caçônia, 1984).

Dentro dos sistemas aquáticos, quatro compartimentos abióticos distintos podem ser considerados: a coluna d'água, a água intersticial, os sedimentos em suspensão e os sedimentos de fundo. A dinâmica de metais entre os compartimentos é regulada por uma série de fatores, que vão desde as associações geoquímicas descritas anteriormente até a atividade biológica presente (Förstner, 1979; Esteves, 1988 e outros). Segundo Leal (1988), essa dinâmica varia de sistema para sistema, não sendo possível estabelecer um modelo único.

A detecção da poluição por metais pesados em sistemas aquáticos divide-se em metais pesados no sedimento de fundo, coluna d'água e organismos vivos. Uma elevada concentração na coluna d'água reflete a poluição recente, que pode ser de caráter contínuo ou descontínuo e, nesse último caso, nem sempre é possível detectá-la. As concentrações de metais nos sedimentos, em geral muito maiores que na coluna d'água, detectam as entradas históricas de poluentes ao longo do tempo, constituindo-se, portanto, na primeira etapa de avaliação da poluição em ecossistemas aquáticos (Caçônia, 1984). A contaminação de ambientes aquáticos pode ainda ser detectada através da análise de organismos vivos, de origem animal ou vegetal. Para o presente estudo abordou-se apenas a contaminação por metais pesados nos sedimentos de fundo. É importante salientar que o completo entendimento do estado de degradação de um determinado local exige o conhecimento dos processos de transferência desses metais para os vários compartimentos ambientais envolvidos no sistema em análise.

Embora seja possível avaliar-se cada processo geoquímico isoladamente, é extremamente complexa a compreensão e quantificação dos mecanismos atuantes em um sistema. Isso é decorrente, entre outros fatores, do elevado número de interações possíveis e do caráter dinâmico das associações físico-químicas existentes. Trabalhos de geoquímica do ambiente lagunar têm sido realizados visando a determinação do nível de concentração de metais pesados e as interações entre cada ambiente envolvido no sistema, as possíveis fontes desses elementos, a especiação e a susceptibilidade do sistema às possíveis variações geoquímicas decorrentes de variações ambientais.

Para o presente trabalho, a compreensão dos principais mecanismos atuantes no sistema hídrico como um todo e principalmente da especiação dos metais no sedimento de fundo constitui-se numa ferramenta importante. Esse conhecimento possibilita uma análise mais aprofundada do comportamento do sedimento perante as variações impostas pelas operações de dragagem e a possível generalização de alguns comportamentos para outros sistemas semelhantes.

4.3.2 Modelo de aporte e distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo

A distribuição espacial de metais pesados nos sedimentos de fundo do sistema hídrico da Baixada de Jacarepaguá está associada não somente ao lançamento de

efluentes líquidos industriais como também às variações sazonais do regime de fluxo e vazão dos rios e das lagoas.

Estudos geoquímicos realizados na década de 80 e início dos anos 90 evidenciaram que o aporte de metais para o sistema lagunar compreendido por Jacarepaguá, Camorim e Tijuca se dá principalmente pela descarga de efluentes industriais em alguns poucos rios pertencentes às sub-bacias que drenam áreas de maior concentração urbana e industrial. São eles o Arroio Pavuna, Arroio Fundo e Rio do Anil. As indústrias químicas e metalúrgicas foram apontadas como as principais responsáveis pela descarga de metais pesados de origem antrópica no sistema (Azevedo, 1987; Barcellos, 1988; Fernandes, 1991 e outros).

Levando-se em conta os pontos aonde desembocam esses rios (Fig. 4.1) fica evidente que a região que se encontra sob maior impacto ambiental, não somente pelo aporte de metal pesado mas também pelo despejo de esgotos e assoreamento acelerado, é aquela compreendida entre os rios Arroio Pavuna, na lagoa de Jacarepaguá e o Arroio Fundo, na lagoa de Camorim. Essa área abrange praticamente toda a extensão da lagoa de Camorim que, pela sua conformação física, é a parte mais susceptível do sistema à elevada taxa de sedimentação. A rigor, a assim chamada lagoa de Camorim assemelha-se mais a um canal de ligação entre as lagoas de Jacarepaguá e Tijuca do que a uma lagoa propriamente dita. A despeito de suas dimensões, ela representa um papel crucial na sobrevivência do sistema lagunar em estudo.

Para melhor compreensão da distribuição espacial de metais pesados no sistema hídrico deve-se levar em conta o regime de circulação das águas, fortemente condicionado pela topografia e clima da região. Devido ao tamanho relativamente pequeno das sub-bacias e à diminuição acentuada da velocidade de fluxo dos rios na região de baixada, sob condições de chuvas intensas os cursos d'água assumem caráter torrencial. Isso se reflete diretamente sobre a concentração de metais nos sedimentos de fundo em função da época de amostragem. Devido ainda às condições de circulação de águas, os efeitos das variações sazonais sobre as concentrações nos sedimentos são mais pronunciadas nos rios que nas lagoas (Barcellos et al., 1988; Fernandes, 1991).

Tomando como exemplo o comportamento do Arroio Pavuna, Barcellos et al. (1988) observaram que existe a tendência ao decréscimo na concentração de metais pesados nos sedimentos de fundo com o aumento da vazão dos rios em épocas de

chuva. O modelo teórico de deposição seria: na estação seca o fluxo de águas é lento e há uma tendência dos metais se depositarem próximo às respectivas fontes de origem. Na estação chuvosa, à medida em que a velocidade de fluxo aumenta, os sedimentos mais superficiais (em geral os mais contaminados) vão sendo carreados em direção às lagoas o que resultaria na 'lavagem' gradativa dos sedimentos em pontos próximos aos lançamentos. Tendo observado comportamentos distintos para os diferentes metais analisados, Fernandes (1991) complementa o modelo de deposição levando em conta o caráter intermitente em que operam as indústrias locais. Assim, o aumento de concentração da época chuvosa para a seca é uma função direta do volume despejado pelas indústrias e não somente do regime de fluxo dos rios.

Ao atingir as lagoas, a velocidade de fluxo é consideravelmente reduzida e os metais distribuem-se em maior concentração nas áreas de influência da desembocadura dos principais rios. Segundo esse mecanismo, em condições de ocorrência de chuvas catastróficas como as observadas em Fevereiro de 1996, seria de se esperar que, na tendência de escoamento para o mar, o fluxo de metais em direção à lagoa da Tijuca fosse aumentado. Os resultados apresentados por COPPETEC (1996) confirmam essa hipótese.

Segundo Azevedo et al. (1988), dentre os metais analisados, a presença de Cd, Cu, Zn e Ni foi detectada no Arroio Pavuna e Cr e Cu no Rio do Anil. Fernandes (1991) aponta um enriquecimento de Pb e Zn no Arroio Fundo e de Cd, Cu e Ni no Arroio Pavuna em relação aos *backgrounds* locais, sendo o Zn o elemento mais disseminado tanto no ambiente lagunar como no fluvial.

Comparando as concentrações de metais entre o sistema lagunar e fluvial Fernandes (1991) registrou valores equivalentes de Fe, Cr e Zn nos dois ambientes. Segundo o referido autor, o Fe e o Cr são elementos fortemente vinculados à matriz geológica dos sedimentos e o Zn demonstrou ser o metal de origem antrópica mais homogeneamente difundido em ambos os sistemas. O Mn se apresentou em maior concentração no ambiente fluvial, fato esse provavelmente associado às condições anóxicas mais acentuadas no ambiente lagunar. Tais condições favoreceriam a redução do Mn(IV) a Mn(II) e sua conseqüente dissolução na coluna d'água, reduzindo a concentração no sedimento. O Cu foi o metal que se mostrou mais fortemente enriquecido no ambiente fluvial em comparação com o lagunar, seguido pelo Pb. O Ni apresentou comportamento inverso.

Admitindo-se um modelo de deposição de sedimentos e conhecendo-se as taxas de sedimentação nas áreas de interesse é possível, a partir de perfis coletados sob a forma de testemunhos de sondagem, fazer-se uma estimativa da evolução cronológica do aporte de contaminantes. Embora possam haver enriquecimentos em função de processos diagenéticos que propiciam a difusão de elementos para diferentes camadas ao longo de um dado perfil vertical, os aumentos verificados nas camadas mais superiores estão geralmente associados à ação antrópica (Ridgway & Price, 1987 em Fernandes, 1991).

Trabalhando com perfis de amostragem de até 50 cm, Fernandes (1991) aponta, para o sedimento em estudo, o Pb, o Cu e o Zn como elementos que exibiram maior contraste entre as concentrações das camadas superiores em relação às mais inferiores (36 cm), especialmente no ponto de amostragem localizado na área de influência do Arroio Pavuna.

4.3.3 Distribuição geoquímica dos metais pesados no ambiente lagunar

Levando em conta que a concentração total dos metais pesados em sedimentos de fundo não fornece, por si só, dados suficientes para avaliação do estado de degradação de um dado sistema, os ensaios de lixiviação com HCl 0,5 N (Agemian e Chau, 1977) e extração seqüencial seletiva (Tessier, 1979 e outros) são comumente adotados. Apesar das suas limitações, tais ensaios são usados para fornececer indicativos das associações metálicas preponderantes (extração seqüencial) e da fração de metais relativa às atividades antrópicas (fração potencialmente móvel).

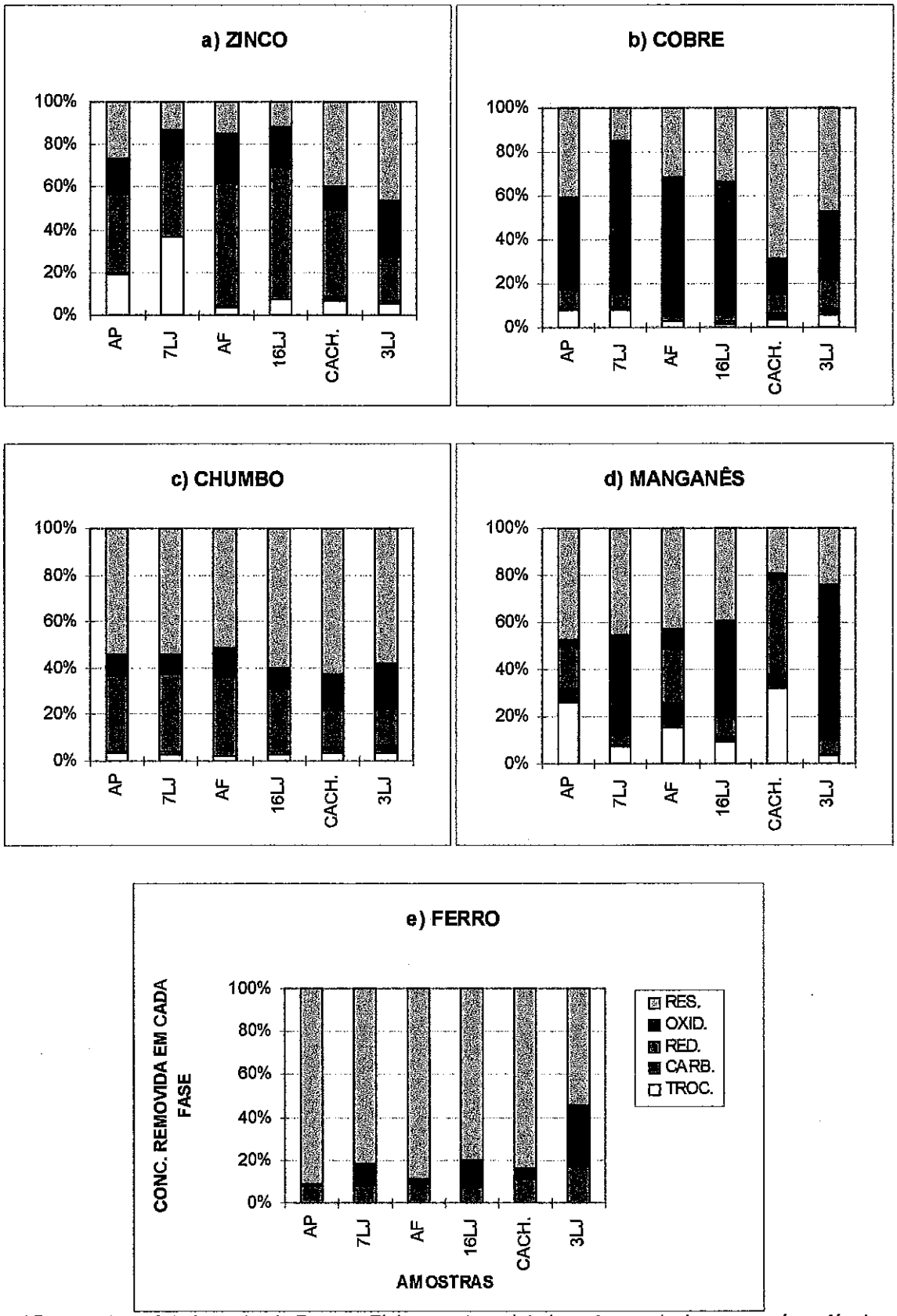
Com base nos ensaios realizados nos sedimentos das lagoas em estudo, Fernandes (1991) coloca que a extração com HCl 0,5 N em comparação com a fração móvel obtida através dos ensaios de extração seqüencial (soma das quatro primeiras frações) é eficiente apenas para o Zn. O tratamento com HCl exibiu uma tendência em superestimar os valores móveis para o Pb e em subestimar o conteúdo potencialmente móvel em relação ao Cr. Segundo Chester & Voutsinou (1981) o ácido clorídrico libera os metais traço em suportes orgânicos e inorgânicos associados à fase não-residual porém não são adequados em sedimentos com altos teores de sulfetos. Dessa forma, resume-se a seguir apenas os resultados dos ensaios de extração seqüencial.

A distribuição percentual de cada fase geoquímica na concentração total dos sedimentos determinada por Fernandes (1991) está apresentada na Fig. 4.2. Segundo o referido autor os resultados dessa distribuição revelam que, em pontos livres da atuação da descarga de efluentes industriais (pontos 3LJ e CACH. na Fig. 4.2), existe a preponderância dos metais associados à fase residual, à exceção do Mn no ponto CACH. Além da fase residual, respondem pela retenção dos metais, tanto no ambiente lagunar como no fluvial, as frações oxidáveis e redutíveis, embora em menor grau. As frações trocáveis foram bem menos significativas a as carbonáticas desprezíveis, novamente com exceção do Mn no ponto fluvial praticamente livre da ação antrópica (pto. CACH.). A ausência de metais associados à fase carbonática é atribuída como reflexo da penetração pouco eficaz das águas oceânicas na Lagoa de Jacarepaguá e até mesmo na Lagoa de Camorim, não garantindo assim o suprimento necessário de ânions para que essa fase consista em um suporte efetivo para retenção de metais.

Em linhas gerais, as frações oxidáveis e redutíveis são as principais responsáveis pela retenção de metais nesses sedimentos, seguidas da fração residual. Os metais presentes na fase residual seriam aqueles associados aos silicatos detríticos, sulfetos resistentes e material orgânico refratário, sendo quimicamente estáveis no ambiente aquático e, portanto, biologicamente inativos (Tessier et al., 1979). Devido à importância que essas três fases desempenham no presente estudo, uma análise mais detalhada da distribuição dos elementos Pb, Cu e Zn em cada uma delas é apresentada a seguir.

Fração redutível (ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn)

A influência dos óxidos/hidróxidos de Fe e Mn na retenção de metais pesados em solos e sedimentos tem sido apontada por diversos autores (Lee, 1973; Stumm & Morgan, 1970; 1981; Förstner & Wittmann, 1979 entre outros). Em solos e materiais particulados dos sistemas aquáticos, os hidróxidos de Fe e Mn ocorrem comumente como cobertura de minerais e de partículas finamente dispersas. Eles podem estar presentes desde formas amorfas a muito cristalinas. As formas amorfas (recém formadas) são mais ativas por exibirem grandes áreas superficiais (Stumm e Morgan, 1970). Em geral, os metais pesados ficam aderidos aos hidróxidos por mecanismos de sorção ou coprecipitação.



AP - amostra coletada no Arroio Pavuna; 7LJ - amostra coletada na Lagoa de Jacarepaguá, na fóz do Arroio Pavuna; AF - Arroio Fundo; 16LJ - fóz do Arroio Fundo; CACH - Rio Cachoeira; 3LJ - fóz do Rio Cachoeira

Fig. 4.2 - Distribuição geoquímica dos metais em cada fase (Fernandes, 1991)

Segundo os resultados apresentados por Fernandes (1991), dentre os metais analisados o Zn foi o que exibiu maior afinidade de ligação com os hidróxidos, seguido do Pb, tanto no ambiente lagunar quanto no fluvial (Fig. 4.2a e 4.2c). O mecanismo de sorção dos metais pesados pelos hidróxidos usando como exemplo as interações do Pb^{2+} com os hidróxidos de Fe foi estudado por Hildebrand e Blum (1974) em Förstner & Wittmann (1979). O Pb fica acumulado na *Stern layer* da estrutura dos hidróxidos e os íons hidrogênio são deslocados de forma que o Pb^{2+} exibe grande afinidade com o grupo hidroxila dos cristais de FeO(OH).

O Fe apresentou menos de 10% associado a essa fase (Fig. 4.2e), valor esse que, devido à ordem de grandeza da concentração total, em termos absolutos assume proporções significativas. O comportamento foi semelhante para os ambientes lagunar e fluvial.

A concentração de Mn associada à fase redutível apresentou distinção pronunciada entre os ambientes lagunar e fluvial (Fig. 4.2d). Os valores percentuais no ambiente fluvial são cerca de três vezes maiores que os registrados nas estações lagunares. Esse comportamento é reflexo do desenvolvimento de condições redutoras mais pronunciadas no ambiente lagunar e também da sensibilidade do Mn às condições redutoras.

A diminuição da concentração de Mn associada à fração redutível no ambiente lagunar em comparação com a distribuição relativamente homogênea do Zn e Pb em ambos os ambientes pode ser um indicativo de que esses elementos estejam preferencialmente associados aos óxidos de Fe amorfos ou pouco cristalizados em detrimento aos óxidos de Mn. Fernandes (op. cit.) sugere essa afinidade pelos óxidos de Fe em função da rápida cinética de oxidação do Fe em relação ao Mn para valores de pH próximos à neutralidade.

Fração oxidável

A participação dos sulfetos na fração oxidável do ambiente lagunar pode ser demonstrada pela comparação da concentração de Fe e Mn nos ambientes lagunar e fluvial (Figs. 4.2d,e). Considerando que o teor de matéria orgânica é praticamente homogêneo ao longo dos pontos amostrados nos rios e nas lagoas, Fernandes (1991) coloca que a maior participação do Fe e Mn na fração oxidável do ambiente lagunar

pode ser um indício de que esteja havendo, além da participação da matéria orgânica, a retenção dos metais sob a forma de sulfetos metálicos. Levando-se em conta que, ainda que de forma débil, existe a penetração de águas oceânicas para dentro das lagoas, essa seria uma possível fonte de sulfatos para o ambiente lagunar. A matéria orgânica pode também contribuir no suprimento de enxofre e no suprimento energético para a atividade bacteriológica, capaz de reduzir o sulfato a sulfeto por meio da ação das bactérias redutoras de sulfato (Fig. 3.10). Como em meio redutor o Fe e Mn têm tendência a se encontrarem em solução, esses poderiam migrar até encontrar zonas mais oxidadas ou serem capturados sob a forma de sulfetos metálicos. Nesse último caso, se explicaria os valores observados na fração oxidável do ambiente lagunar. Esse comportamento foi observado para o Fe, o Mn e, em menor escala, para o Zn.

A fase oxidável se mostrou relevante na retenção do Cu (Fig. 4.2b), tanto no ambiente fluvial quanto no lagunar, traduzindo-se em um percentual médio de retenção na faixa dos 60%. Segundo Fernandes (1991) esse comportamento está em acordo com aquele descrito por Van Den Berg & Rebello (1986) para as águas da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. Nesse estuário a quase totalidade do Cu encontra-se sob a forma orgânica. O referido autor salienta que ambos os sistemas guardam relações estreitas no que tange à alta carga de material orgânico despejada.

A afinidade do Cu com a matéria orgânica tem sido reportada por diversos autores (Förstner & Wittmann, 1979; Mcknight et al.,1983; Huljev, 1986, entre outros). Os mecanismos atuantes podem se dar através da adsorção física ou química ou formação de complexos (quelação). Conforme descrito no Cap.3, a atuação de um ou outro mecanismo está fortemente vinculada ao pH. Segundo Fernandes (1991), além da matéria orgânica, os sulfetos também seriam responsáveis pela retenção do Cu na fração oxidável. Esse fato é verificado pelo ligeiro aumento observado para o ambiente lagunar em relação ao fluvial.

Ao contrário do Cu, o Pb (Fig. 4.2c) não se mostrou muito influenciado por essa fase (oxidável), acusando um valor percentual médio na faixa de 10%, sem diferenciação quanto ao tipo de ambiente. Fernandes (1991) estabelece 2 seqüências de afinidade pela fase oxidável em função do ambiente:

ambiente lagunar: $Cu > Mn > Ni > Zn > Cr > Fe \approx Pb$

ambiente fluvial: $Cu > Zn > Cr > Pb > Ni \approx Fe \approx Mn$

Segundo o referido autor, essa seqüência difere um pouco das seqüências apresentadas por outros autores, fato que poderia ser explicado pelas diferentes associações metálicas para um mesmo grupo de contaminantes. Em outras palavras, a ocorrência de sulfetos nesse sistema pode ter induzido comportamento um tanto diferente em relação à fração oxidável do que os sistemas aonde essa concentração é reduzida.

Segundo Slavek et al. (1982) em Fernandes (1991), nas ligações do Cd e Zn com o material húmico predominam as forças eletrostáticas enquanto que as ligações do Cu e Pb com o material húmico se dão por coordenação, sendo a associção do Cu mais forte que a do Pb. Isso foi observado pelo deslocamento do Cd e Zn pelos cátions NH_4^+, Na^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}.

Fração residual

Finalmente, a fase residual mostrou, de uma maneira geral, boa homogeneidade quanto às concentrações dos diferentes metais para os ambientes lagunar e fluvial. Dentre os elementos analisados o Zn apresentou os menores índices da fase residual em relação ao total, fornecendo uma média de 17% nos pontos relativos às áreas impactadas (Fig. 4.2a). No outro extremo encontram-se o Fe e Cr com um percentual da ordem de 85% para o primeiro e 70% para o segundo. Esse comportamento confere a esses metais uma disponibilidade reduzida para os processos biológicos que ocorrem no sistema aquático. Dentro da área considerada como de maior impacto ambiental, a fase residual contribui com cerca de 50% para o Ni, 56% para o Pb, 45% para o Mn e 30% para o Cu em relação ao total.

4.4 Classificação do sedimento de fundo com base na concentração total de metais pesados

As concentrações totais observadas no ambiente lagunar e fluvial em comparação com outros sistemas hídricos e com alguns dos valores sugeridos para efeito de regulamentação da disposição de sedimentos dragados (Cap. 2) são apresentadas na Tabs. 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tab. 4.1 - Comparação das concentrações nos sedimentos do sistema em estudo com outros sistemas hídricos

LOCAIS	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Fe	Ref.
	(mg/Kg)						(%)	
Jacarepaguá Amb. fluvial	84	89	44	120	328	325	5,7	Fernandes (1991)
Jacarepaguá Amb. lagunar	45	45	35	37	185	372	4,8	
R. Estrela - RJ	9,4	2112	-	1,8	-	-	-	Rebello et al. (1986)
R. Iguaçu - RJ	3382	120	-	67	-	-	-	
B. Guanabara RJ	-	-	-	-	119	1060	2,2	
B. Guanabara RJ	10-427	20-180	-	5 - 150	50 - 470	-	-	Caçonia (1984)
Aterro de Gramacho - RJ	-	90	-	19	130	285	4,5	Franco (1995)
B. Ribeira - Angra dos Reis[3]	31	7,7	11	28,5	83	-	-	Neto (1993)
B. Sepetiba RJ	24-121	2 - 166	-	65 - 83	18 - 795	123-788	-	
Est. R. Tinta Espanha	-	1400	-	1600	3100	-	-	
Est. Weser Alemanha	-	28	24	25 - 142	59 - 377	307-1042	2,95-4,25	
Golfo de Veneza Itália	10-254	30 - 44	5-41	5 - 84	48 - 870	-	0,7-6,7	Lacerda (1983)
Spencer Gulf Austrália	-	3 - 122	-	11-16667	2 - 5270	-	-	

Observa-se que, em termos de concentrações totais, os níveis encontrados no ambiente lagunar de Jacarepaguá, em comparação com outros ambientes estuáricos, não se apresentam como os mais críticos. Cabe ressaltar que a distribuição dos metais pesados em sedimentos é influenciada por uma série de fatores tais como a granulometria e teor de matéria orgânica, entre outros. Assim sendo, a comparação acima não é rigorosa, servindo apenas como indicativo.

Tab. 4.2 - Comparação das concentrações nos sedimentos do sistema em estudo com os valores limites

Critérios	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	(mg/Kg)				
OME (1990)	MEL-TEL	MEL-TEL	MEL-TEL	MEL-TEL	MEL-TEL
MEC/MENVIQ (1992)	SEM-SEN	SEM-SEN	SEM-SEN	SEM-SEN	SEM-SEN
MENVIQ (1990) (solos)	A-B	A-B	<A	A-B	A-B

OME- Ontario Ministry of Environment; MENVIQ - Min. Environ. du Quebéc
MEL - efeito mínimo; TEL - limite de tolerância
SEM - efeitos mínimos; SEN - efeitos tóxicos
A - é permitida a disposição em qualquer lugar; B - só é permitida a disposição em locais com o mesmo nível de contaminação

Comparando-se a concentração total média do ambiente lagunar com os critérios apresentados no Cap. 2 para disposição em corpos hídricos (OME, 1990 e MEC/MENVIQ, 1992) poderia-se avaliar, numa análise preliminar, que esses sedimentos apresentam níveis de contaminação que não restringem a disposição em corpos hídricos. Entretanto, conforme exposto anteriormente, esses critérios foram desenvolvidos para condições bastante específicas e a sua aplicação direta para outros casos pode não ser técnicamente válida.

A comparação com o critério que avalia a qualidade dos solos (MENVIQ, 1990) indica que o sedimento apresenta níveis de concentração muito baixos, de forma que a sua disposição deveria ser evitada apenas em locais residenciais ou de uso agrícola. Entretanto, a comparação com os valores limites para solos pode ser incoerente com os valores limites estipulados pelo mesmo critério para a água subterrânea. As concentrações, em mg/Kg referem-se à ordem de grandeza de ppm (parte por milhão) ao passo que as concentrações em μg/L referem-se à ordem de grandeza de ppb (parte por bilhão). Assim sendo, os valores estipulados para o solo são 1000 vezes maiores que os valores estipulados para a água subterrânea. Entende-se por isso que, se o solo em questão promover liberação de metais pesados maior que os limites máximos fixados pelo critério com relação à água subterrânea, a sua disposição passa a ser condicionada por esses valores, independentemente da concentração nos sólidos.

4.5 Conclusões do capítulo

Em função dos dados obtidos em relação à distribuição dos metais no ambiente lagunar optou-se por trabalhar com o Pb, Cu e Zn para efeito de avaliação da disposição sobre o solo. Isso porque, além de serem elementos de maior impacto no ambiente em estudo, eles apresentam associações diferentes com os diferentes sólidos do sedimento. O Zn apresentou-se mais disseminado no ambiente em estudo, exibindo maior afinidade com os hidróxidos, seguido da matéria orgânica e sulfetos. O Pb também mostrou afinidade pelos hidróxidos, seguido da matéria orgânica e sulfetos, com cerca de 50% associado à fração residual. O Cu por sua vez mostrou-se fortemente aderido à fração oxidável (matéria orgânica e sulfetos). Devido à provável ocorrência de sulfetos sugerida pelas variações encontradas entre o ambiente lagunar e fluvial e pela introdução de sulfatos pela água do mar, o Fe e Mn são analisados em

determinados ensaios do presente trabalho para facilitar a análise sob o ponto de vista da formação de hidróxidos e sulfetos.

A julgar apenas pela comparação da concentração total no ambiente lagunar de Jacapeguá apresentada na Tab. 4.1 com o critério MENVIQ (1990) proposto para solos, o sedimento não poderia ser classificado como contaminado. Entretanto, usando-se o mesmo critério para águas subterrâneas, observa-se que se o sedimento vier a liberar concentrações elevadas para a água dos poros (entenda-se por elevadas concentrações da ordem de ppb), independentemente da concentração nos sólidos, a sua disposição passa a ser restrita aos locais aonde não há risco de contaminação de aquíferos.

Adicionalmente, alguns métodos para avaliação da qualidade do sedimento para efeito de disposição sugerem que seja considerada a presença de substâncias adsorventes (p.e. o EqP - *Equilibrium partitioning approach*). Essas substâncias, no caso de metais pesados, seriam os sulfetos de Fe ou AVS (*acid volatile sulfides*). Conforme exposto no Cap. 3 do presente trabalho, além dos sulfetos, uma série de outros componentes presentes no sedimento dragado são responsáveis por essa retenção. Adicionalmente, a presença de sulfetos só é favorável em determinadas situações de disposição, mais especificamente para aquelas nas quais não se espera que haja oxidação do sedimento. Nas disposições que expõem o sedimento dragado à penetração de O_2, a presença de sulfetos pode ser altamente desfavorável, provocando a liberação dos metais retidos na fase sólida.

5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Introdução

O sedimento de fundo de parte do sistema lagunar Jacarepaguá-Camorim-Tijuca foi dragado, em 1996, com o objetivo de melhoria das condições de circulação de água e minimização do risco de enchentes na Baixada de Jacarepaguá, comuns nas épocas de grandes chuvas. A profundidade máxima de dragagem estipulada pela SERLA (Superintendência Estadual de Rios e Lagos) foi tal que a coluna d'água apresentasse uma altura média de 3,0 a 3,5m (valor típico de lagoas tropicais). Para esta profundidade a maior parte do sedimento removido consistiu de material lodoso, com elevada porcentagem de finos (siltes e argilas) e elevado teor de matéria orgânica. Este capítulo apresenta os resultados de ensaios de caracterização realizados em amostras do sedimento coletadas antes da dragagem.

5.2 Caracterização geotécnica e propriedades físico-químicas e mineralógicas do sedimento

Para avaliação do impacto ambiental gerado pela dragagem e estudo das características geotécnicas do sedimento para fins de aproveitamento como aterro foi realizado um convênio entre a COPPE e a Secretaria Municipal do Meio Ambiente - SMMA. As campanhas de amostragem realizadas durante o convênio consistiram de um total de 26 amostras coletadas em 13 pontos distintos. As investigações de campo e laboratório concentraram-se principalmente nas lagoas de Camorim e Tijuca por serem as áreas previstas para a operação emergencial de dragagem. A distribuição espacial dos pontos de coleta está apresentada na Fig. 5.1. Segundo resultados apresentados no Relatório COPPETEC (1996), das 26 amostras coletadas 20 foram em lodo argiloso com teor de matéria orgânica entre 15 e 30% e 6 em material arenoso com teor de matéria orgânica entre 2 e 5%. A análise do conjunto de ensaios de caracterização mostrou que existe uma variação nítida da granulometria com a localização da amostra dentro do sistema lagunar. Em geral as amostras de textura mais fina estão localizadas na Lagoa de Camorim e a porcentagem de areia

aumenta gradativamente em direção à Lagoa da Tijuca e Canal da Barra. Essa distribuição pode ter sido reflexo da grande quantidade de material proveniente da erosão e queda de algumas das encostas atingidas pela chuva torrencial ocorrida em Fevereiro de 1996. Também existe uma variação de granulometria ao longo de perfis verticais, pois as camadas mais profundas dos sedimentos constituem-se de material bastante arenoso. Pelo conjunto das características geotécnicas foram identificados quatro grandes grupos de sedimentos (COPPETEC, 1996), os quais são listados abaixo:

Tipo I Argilas orgânicas pouco siltosas a siltosas, pouco arenosas, cinza escuro, c/ muitos caramujos e algumas conchas, muito plásticas.

Tipo II Argilas e siltes orgânicos muito arenosos, cinza escuro, com caramujos e conchas, muito plásticos.

Tipo III Areias silto-argilosas ou argilo-siltosas, orgânicas, cinza escuro, plásticas a muito plásticas

Tipo IV Areias não plásticas, cinza escuro, com alguma matéria orgânica.

De modo geral, as amostras coletadas na Lagoa de Camorim são do Tipo I, na Lagoa da Tijuca, do Tipo II e no Canal de Marapendi e proximidades do Canal da Barra, do Tipo III ou IV, com poucas exceções (ver quadro 5.1).

Para realização do presente trabalho foram selecionados três pontos de amostragem distribuídos nas regiões próximas às desembocaduras dos rios considerados como os principais carreadores de metais pesados para as lagoas - Arroio Pavuna na Lagoa de Jacarepaguá e Arroio Fundo/Rio do Anil na Lagoa de Camorim. Duas amostras foram coletadas na campanha de amostragem realizada durante o convênio COPPE/SMMA. Uma delas situa-se na região de desembocadura do Arroio Pavuna (amostra 15) e a outra está localizada a cerca de 500 m da desembocadura do Arroio Fundo e Rio do Anil (amostra 13). Uma terceira amostra foi coletada *a posteriori* e situa-se exatamente na fóz do Arroio Fundo e Rio do Anil (Fig. 5.1). Para manter a seqüência de numeração adotada no projeto COPPETEC (1996), esta amostra foi identificada como amostra 25. Os índices A,B, etc. correspondem às coletas de sedimento ao longo de um mesmo perfil vertical.

Quadro 5.1 - Classificação dos sedimentos do sistema Lagunar de Jacarepaguá quanto à distribuição granulométria e teor de matéria orgânica (COPPETEC, 1996)

GRUPO	Nº	GRANULOMETRIA (%)			TMO (%)	LIMITES ATTERBERG (%)			DESCRIÇÃO
		AREIA	SILTE	ARG.		LL	LP	IP	
IA	15A	10	17	73	17,0	155	62	93	Argilas org. p^{co} siltosas a siltosas, p^{co} arenosas cinza escuro, c/ caramujos e algumas conchas, m^{to} plásticas.
(TMO	14A	9	30	61	15,7	192	62	130	
< 20%)	14B	16	18	66	14,5	144	58	86	
	12A	6	52	42	15,4	133	54	79	
	12B	5	48	47	16,8	131	51	80	
	13A	7	46	47	16,2	153	54	99	
	19A	5	41	54	17,3	186	57	129	
IB	11A	14	40	46	23,9	244	134	110	
(TMO	11B	14	1	85	21,6	187	98	89	
≥ 20%)	13B	13	33	54	21,3	228	80	148	
	19C	11	28	61	19,9	233	84	149	
IIA (TMO < 20%)	15B	24	13	63	17,9	141	59	82	Argilas e siltes orgânicos muito arenosos cinza escuro, c/ caramujos e conchas, m^{to} plásticos.
IIB	11C	40	19	41	20,7	275	151	124	
(TMO	11D	22	22	56	26,0	311	160	151	
≥ 20%)	18A	41	24	35	27,0	288	84	204	
	18B	40	26	24	28,3	243	73	170	
	18C	40	34	26	31,0	355	100	255	
	19B	23	22	55	29,8	278	130	148	
IIIA	20A	62	13	25	19,2	278	105	173	Areias silto-argilosas, orgânicas, plástics a m^{to} plásticas.
(TMO	20B	54	24	22	22,3	244	75	169	
≥ 10%)	24	56	24	20	15,1	161	58	103	
IIIB	22A	76	11	13	5,8	45	32	13	
(< 10%)	22B	78	12	10	4,1	73	25	48	
IV	10	95	1	4	-	NP	NP	NP	Areias não plásticas, cinza escuro.
(TMO	21	96	2	2	2,2	NP	NP	NP	
≥ 10%)	23	95	3	2	1,8	NP	NP	NP	

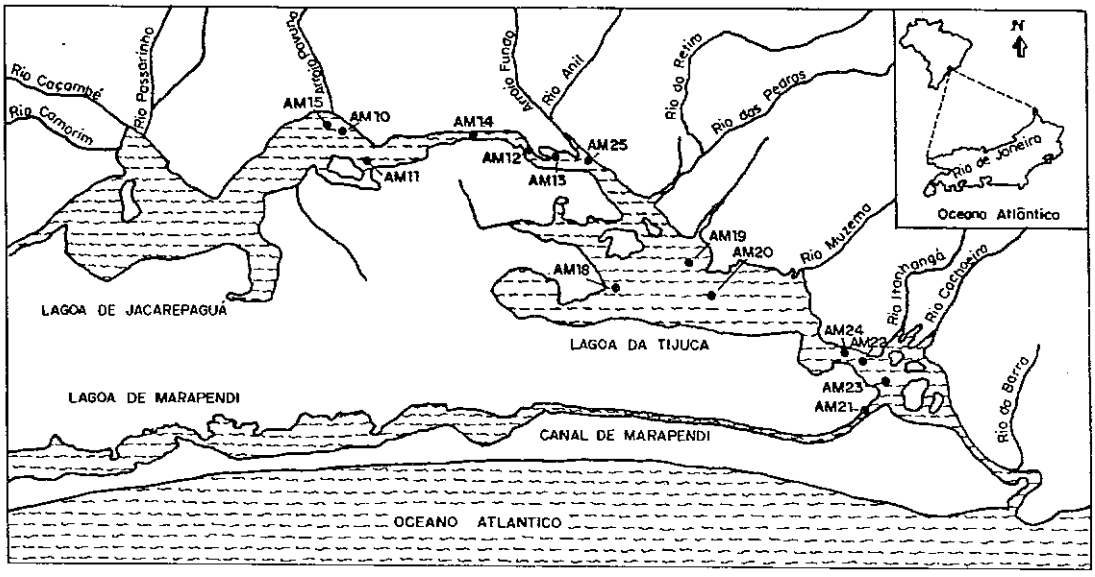


Fig. 5.1 - Localização das investigações de campo

Como a caracterização das amostras selecionadas para realização do presente trabalho englobou a determinação de parâmetros geotécnicos, análises físico-químicas, mineralógicas, determinação de compostos químicos especiais e elementos potencialmente contaminantes, diversos laboratórios foram envolvidos nas análises, conforme apresentado na Tab. 5.1.

Tab. 5.1 - Laboratórios envolvidos na caracterização do sedimento

Ensaio	Amostras	Laboratório
Caracterização geotécnica	13A, 15A e 25A	Geotecnia - COPPE/UFRJ
CTC, pH do solo	13A, 15A e 25A	Embrapa - RJ
Análises extras (C, S, SO_4)	13A, 15A, 25A	Actlabs Activation Labs., Canadá
Análises mineralógicas	13A, 15A, 25A	CETEM - Centro Tec. Mineral-RJ
Digestão total	13A, 15A	Univ. de Sherbrooke, Canadá
Digestão total	25A	Actlabs Activation Labs., Canadá
Extração seqüencial	13A	Univ. de Sherbrooke, Canadá
Extração seqüencial	15A, 25A	Geotecnia - COPPE/UFRJ
Isotermas	13A, 15A, 25A	Geotecnia - COPPE/UFRJ

A fase inicial dos ensaios de caracterização foi desenvolvida na Universidade de Sherbrooke, Québec, Canadá. Os ensaios complementares e a finalização da pesquisa de laboratório foi feita no laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ.

5.2.1 Forma de coleta e armazenamento

As amostras foram coletadas com auxílio de um barco (chata) durante 3 visitas ao local. Para tanto utilizou-se um amostrador tipo trado (Fotos 5.1 e 5.2) com 30 cm de altura e cerca de 15 cm de diâmetro acoplado a hastes de comprimento variável. Para cada coleta foram obtidos cerca de 8 a 12 Kg de sedimento. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno, identificadas e mantidas em geladeira de isopor com gelo durante a coleta. No laboratório, uma parte das amostras foi seca em estufa a 60°C no dia seguinte à coleta. Parte foi armazenada sob refrigeração a 4°C e o restante foi mantido em câmara úmida até o momento das análises. Essa divisão foi feita em função do tipo de ensaio previsto para cada amostra.

Embora o trado permitisse a retirada de um perfil de aproximadamente 30 cm, devido à excessiva quantidade de água a amostra era colocada completamente misturada nos sacos de polietileno. Em função do procedimento adotado na coleta, a água extraída dos poros não pode ser classificada, a rigor, como água intersticial, mas como uma mistura da água intersticial e água da lagoa em proporções não conhecidas.

As amostras secas em estufa no Brasil e as amostras úmidas, armazenadas em geladeira, foram transportadas para o Canadá na mesma semana da coleta. Para o transporte, que durou cerca de 30 horas, as amostras úmidas foram acondicionadas em geladeira de isopor. Após a chegada, as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C até o dia das análises.

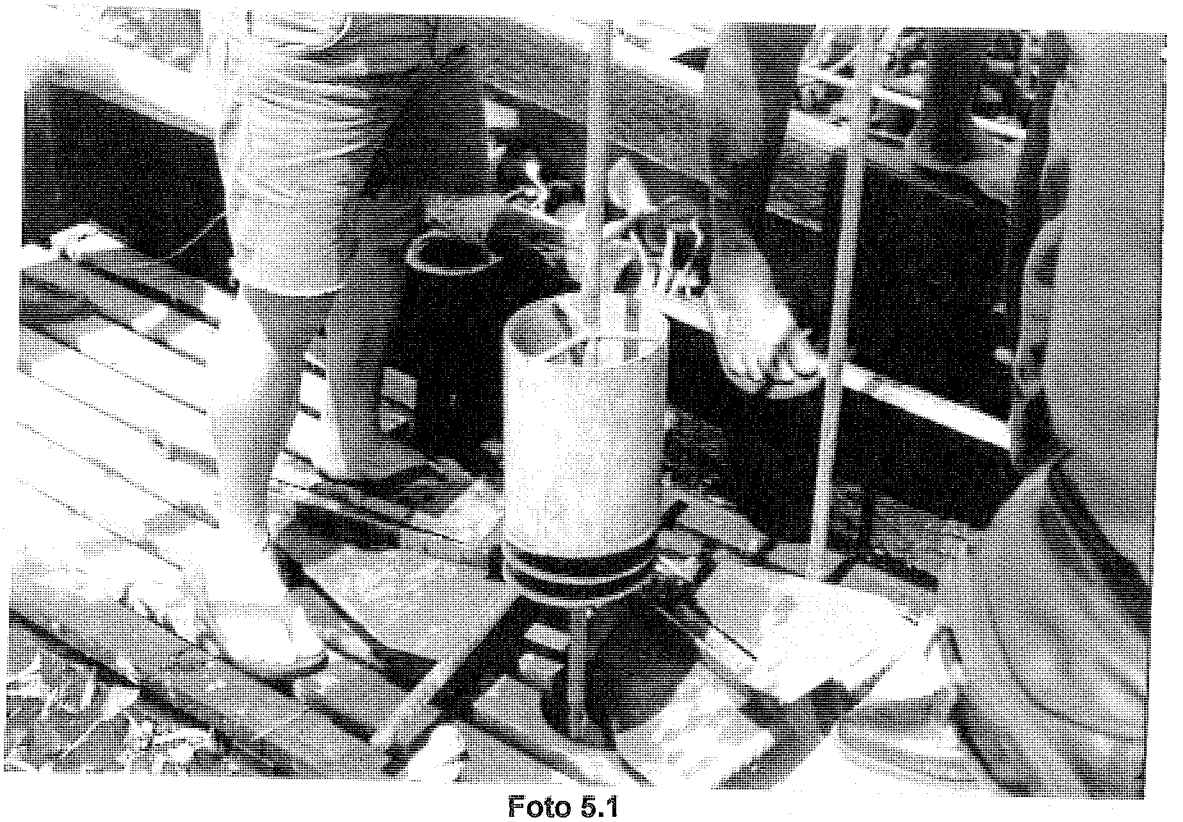


Foto 5.1

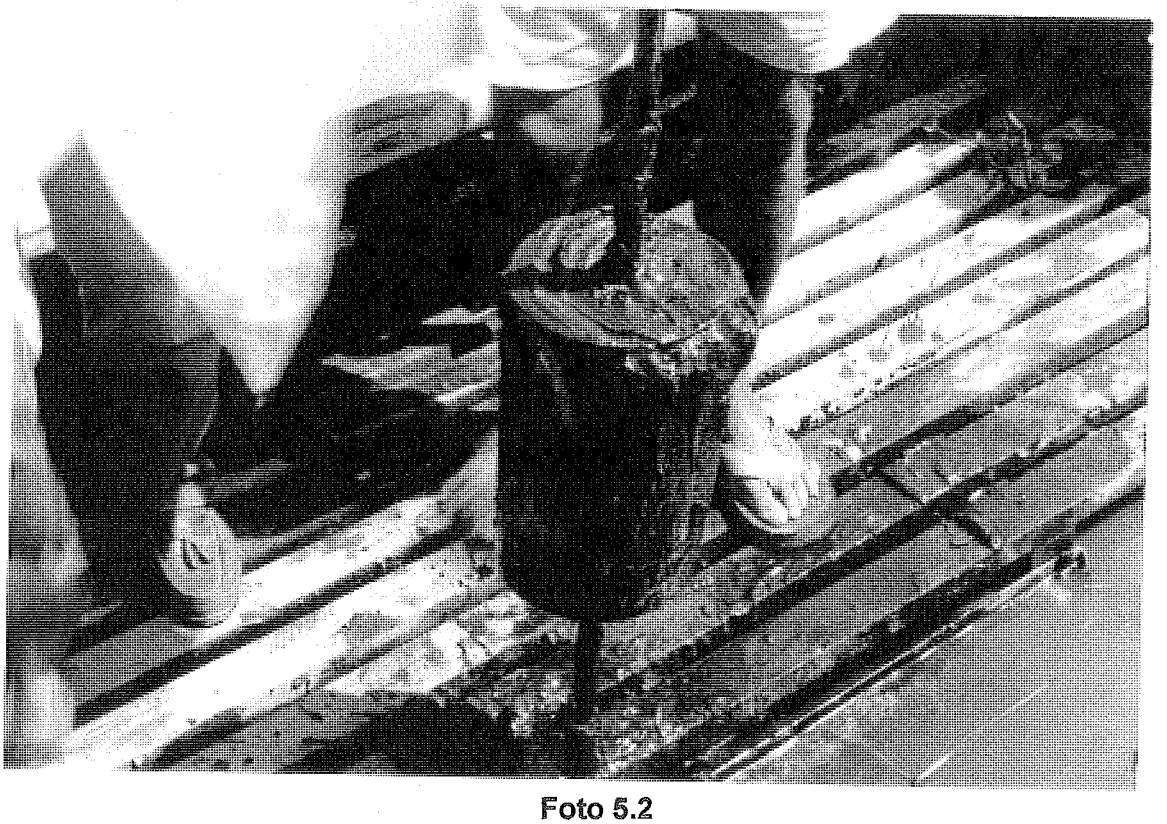


Foto 5.2

5.2.2 Caracterização geotécnica

Na Tab. 5.2 estão apresentados o teor de umidade natural, limites de Atterberg, densidade dos grãos, teor de matéria orgânica e o índice de plasticidade (IP) para as amostras 13A e B, 15A e B e 25A. A Tab. 5.3 apresenta os resultados das análises granulométricas feitas por peneiramento e sedimentação sem secagem prévia.

Tab. 5.2 - Resultados dos ensaios de caracterização geotécnica

AM.	PROF. (m)	G_s	w (%)	TMO (%)	W_L (%)	W_P (%)	IP (%)	LC (%)
13A	0,15 - 0,45	2,557	267	16,2	153	54	99	36
13B	1,15 - 1,45	2,442	361	21,3	228	80	148	-
15A	0,60 - 0,90	2,393	277	17,0	155	62	93	-
15B	1,90 - 2,10	2,515	275	17,9	141	59	82	-
25A	0,15-0,45	2,382	250	6,1	-	-	-	-

G_s - densidade real dos grãos; w - teor de umidade; LL - limite de liquidez; LP - limite de plasticidade; IP - índice de plasticidade; LC - limite de contração; TMO[1] - Teor de matéria orgânica

Tab. 5.3 - Distribuição granulométrica (ABNT)

AM.	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)	FINOS < 2 μm (%)	FINOS < 63 μm (%)
13A	7	46	47	37	95
13B	13	33	54	35	
15A	10	17	73	27	90
15B	24	13	63	52	
25A	21	41	38	30	79

O teor de umidade natural foi determinado em duplicata, com amostras de 30 a 40g de peso úmido cada, conforme procedimento descrito em Coutinho (1986). O peso seco foi medido após secagem em estufa a 105°C até atingir peso constante (cerca de 24 horas). Devido ao procedimento de coleta, os teores de umidade obtidos (na faixa de 200 a 370%) não refletem a situação real de campo. Esses valores são usados apenas como referência para os ensaios realizados em laboratório. O teor de matéria orgânica, determinado por titulação com dicromato de potássio, os limites de Atterberg, a densidade dos grãos e as análises granulométricas por sedimentação foram obtidos dos ensaios realizados pela COPPETEC (1996).

Observa-se, através dos dados apresentados na Tab. 5.2, que os teores de matéria orgânica das amostras 13A,B e 15A,B são da ordem de 15 - 22% e mais elevados que o teor de matéria orgânica da amostra 25A, da ordem de 6%. Essa diferença pode estar relacionada à localização da amostra 25A, uma vez que a desembocadura do Arroio Fundo/Rio do Anil, segundo dados de granulometria apresentados por COPPETEC (1996), foi uma das regiões mais sujeitas à descarga de material sólido das encostas. Os valores elevados do limite de liquidez (LL) e do índice de plasticidade (IP) em conjunto com os baixos valores da densidade dos grãos (G_s) estão coerentes com o teor de matéria orgânica obtido.

De acordo com o sistema LCPC de classificação dos solos orgânicos (Perrin, 1974; Magnan, 1980), um solo pode ser considerado pouco orgânico do ponto de vista geotécnico se o teor de matéria orgânica estiver compreendido na faixa de 3-10%. Para essa faixa, o comportamento mecânico do solo é determinado principalmente pelos seus componentes inorgânicos, embora a influência da matéria orgânica não possa ser negligenciada. Como se observa pelos resultados apresentados no relatório COPPETEC (1996), a maioria das amostras coletadas no sedimento das lagoas em estudo apresentam TMO acima dos 10% (Quadro 5.1). Segundo Cabral (1983), existe um aporte considerável de matéria orgânica proveniente de restos vegetais e madeiras que são carreados pelos rios. Entretanto, a grande quantidade de matéria orgânica encontrada pode também ser atribuída ao volume excessivo de esgotos despejado nessas lagoas.

Sob o ponto de vista da engenharia geotécnica, a presença de matéria orgânica nos solos pode ser responsável por elevada plasticidade, elevada retração, elevada compressibilidade, baixa condutividade hidráulica e baixa resistência (Mitchell, 1993). As partículas orgânicas podem aderir-se fortemente à superfície dos minerais, modificando as propriedades de ambos. Um dos muitos aspectos relevantes no comportamento da matéria orgânica em solos está relacionado à histerese durante a secagem. Para elevados teores de umidade, a matéria orgânica decomposta comporta-se como um sistema expansivo reversível. Para um determinado estágio durante a secagem, essa reversibilidade cessa e tem-se um pronunciado decréscimo nos limites de Atterberg que não é recuperado com a readição de água. Essa é a razão pela qual os solos orgânicos, para efeito de determinação das propriedades geotécnicas, devem ser ensaiados na umidade natural (Mitchell, 1993). Um outro aspecto refere-se à baixa densidade da matéria orgânica, que reduz consideravelmente o peso específico dos solos. Segundo Jackson (1967) em Barbosa (1994), um teor de 5% de matéria orgânica em peso poderia equivaler a cerca de 25%

em volume. Além desses, é sabido o caráter hidrofílico da matéria orgânica, que aumenta a capacidade de retenção de água aumentando a porosidade, plasticidade, reduzindo a resistência mecânica e aumentando os efeitos de compressão secundária.

5.2.3 Análises físico-químicas

Capacidade de troca catiônica (CTC) e cátions trocáveis

Segundo Black (1965), a CTC pode ser determinada pela soma das bases trocáveis ou através de métodos que forneçam o valor total, sem discriminação dos cátions envolvidos nas reações de troca. Em geral, ambas as determinações fornecem valores relativamente próximos. A CTC pela soma das bases trocáveis foi determinada na Embrapa-RJ utilizando-se o KCl 1N para extração do Ca, Mg e Al e KCl 0,05N + H_2SO_4 0,025N para extração do Na e K (procedimento padrão da Embrapa-RJ). Para efeito de comparação, para a amostra 13A, a CTC total foi determinada também pelo método do acetato de sódio conforme procedimento descrito em Black (1965). Na Tab. 5.4 estão apresentados os quantitativos das bases trocáveis e da CTC em meq/100g de sedimento seco, obtidos através das análises feitas pela Embrapa (RJ), bem como o teor de carbono orgânico total (COT)e o pH.

Tab. 5.4 - CTC pela soma das bases trocáveis (em meq/100g ou cmolc/Kg)

AM.	COT (%)	pH	Al	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	H+Al	CTC	CTC total
13A	6,3	7,0	< LD	< LD	24,9	30,3	2,1	< LD	57,3	55,0
13B	7,0	7,2	< LD	0,2	29,0	43,4	2,4	< LD	75,1	-
15A	5,6	7,3	< LD	10,3	16,1	15,7	1,1	< LD	43,2	-
25A	2,8	6,9	0,1	5,4	6,8	8,4	0,6	7,4	28,6	-

COT - carbono orgânico total; LD - limite de detecção

Como a presença de sais solúveis pode interferir nas medidas da CTC, para a determinação pelo método do acetato de sódio, as amostras foram previamente lavadas com água destilada para retirada do excesso de sais (Barbosa, 1994).

Segundo Stevenson (1985), de 25 a 90% da CTC dos solos de superfície pode ser atribuída à matéria orgânica. Em geral, quanto maior o grau de humificação, maior a CTC. Mesmo pequenas quantidades de matéria orgânica, em solos arenosos,

exercem um papel extremamente importante na retenção dos cátions. Na Tab. 5.5 estão apresentados alguns valores de CTC para os argilominerais puros e os ácidos húmicos e fúlvicos.

Tab. 5.5 - CTC para os argilominerais e ácidos orgânicos (Stevenson, 1985)

componente	CTC (meq/100g)
caulinita	3-5
ilita	30-40
montmorilonita	80-150
ácidos húmicos	485-870
ácidos fúlvicos	> 1400

Afim de se avaliar a influência da matéria orgânica na CTC do sedimento, efetuou-se a remoção da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os valores de CTC foram determinados pelo método do acetato de sódio (CTC total) e a variação obtida com e sem tratamento, para a amostra 13A, está apresentada na Tab. 5.6. Observa-se uma redução da CTC de 41,5% em relação à amostra integral para a amostra tratada com peróxido de hidrogênio.

Tab. 5.6 - CTC do sedimento submetido à tratamento para remoção da matéria orgânica

AMOSTRA	% < 2 μm	TMO (%)	variação na CTC (meq/100 Kg)	variação na CTC (%)
13A	37,0	16,2	de 55 a 32,2	41,5

Barbosa (1994) efetuou tratamento semelhante para a argila orgânica localizada sob o Aterro Metropolitano de Gramacho (Rio de Janeiro), tendo observado que a influência da matéria orgânica sobre a CTC foi inversamente proporcional às porcentagens de argila e de matéria orgânica das amostras analisadas: a maior diferença foi obtida para a a amostra com menor porcentagem de finos e menor teor de matéria orgânica (Tab. 5.7).

Tab. 5.7 - Influência da matéria orgânica sobre a CTC (Barbosa, 1994)

AMOSTRA	% < 2 μm	TMO (%)	variação na CTC (meq/100 Kg)	variação na CTC (%)
AM#4	49,6	3,3	de 41 a 30	26,8
AM#5	78,7	6,0	de 56 a 53	5,4

O comportamento observado por Barbosa (1994) pode estar relacionado ao fato de que a matéria orgânica forma uma espécie de cobertura nos minerais argílicos (Cap. 3). Assim sendo, quando se determina a CTC sem o tratamento com H_2O_2, possivelmente está-se determinando a CTC relativa, em grande parte, à matéria orgânica. Como nos solos mais arenosos uma pequena quantidade de matéria orgânica pode ser responsável por elevada CTC, quando se remove a matéria orgânica, deve-se esperar redução significativa. Em contrapartida, para os solos argilosos, a remoção da matéria orgânica dever expor a superfície dos argilominerais, de forma que, a depender do argilomineral predominante, a CTC pode não decrescer significativamente.

A diminuição na CTC para o sedimento de Jacarepaguá foi maior do que a diminuição apresentada pela amostra mais arenosa analisada por Barbosa (1994) (AM#4). Esse comportamento pode ser decorrente do fato que, no sedimento lagunar de Jacarepaguá, a caulinita é o argilomineral predominante (ver item 5.2.4) enquanto que na argila de Gramacho, a montmorilonita é o argilomineral predominante.

Observa-se, ainda a partir dos dados constantes na Tab. 5.4, que cerca de metade do complexo catiônico trocável é formado pelo íon Na^+. Essa distribuição aponta para a ocorrência de ambiente salino, no qual os íons Na^+ ocorrem em abundância. A quase totalidade da CTC é devida à soma dos cátions Na^+ e Mg^{2+}.

Para as amostras 13A e B tem-se uma concentração relativamente alta dos íons Na^+ sendo a concentração de Ca^{2+} praticamente inexistente. Já para as amostras 15A e 25A, tem-se valores relativamente próximos de Na^+ e Ca^{2+}. Segundo Mitchell (1993), a relação entre a quantidade de cátions monovalentes e divalentes exerce influência controladora no equilíbrio do arranjo das partículas. Normalmente, a substituição dos íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) por íons monovalentes (Na^+, K^+) no complexo trocável do solo causa uma redução nas forças de repulsão. Por outro lado, se os cátions divalentes são lixiviados, isso pode acarretar um aumento nas forças de repulsão e defloculação das partículas. Nos estudos relativos à resistência mecânica dos solos, a lixiviação de íons divalentes constitue-se num dos fatores responsáveis pela formação de argilas sensíveis. As argilas salinas têm tendência a um desenvolvimento da sensitividade quando lixiviadas com água doce (Mitchell, 1993).

Do ponto de vista da Agronomia, a relação entre os cátions Na^+ e Ca^{++} pode fornecer um indicativo da tendência à diminuição da permeabilidade do solo em estudo. Considerando que o efeito floculante do Ca^{2+} tende a contrabalançar os

efeitos dispersivos do Na^+, se o teor de Na^+ em relação Ca^{2+} excede a relação 3:1, o solo apresenta quebra e dispersão dos grãos. Esse comportamento pode ocasionar a diminuição da condutividade hidráulica, uma vez que os grãos de pequeno diâmetro resultantes da defloculação tendem a obstruir os poros do solo. Se a diminuição na permeabilidade ocorre logo nas camadas superiores do solo (devido ao carreamento dos cátions Ca^{2+} para as camadas mais profundas), outros problemas correlacionados podem surgir, tais como formação de crostas ressecadas, falta de aeração, etc. (Ayers & Westcot, 1985).

Óxidos e hidróxidos

Para determinação dos óxidos, as amostras foram enviadas ao Canadá (Actlabs-Activation Laboratories). As determinações foram feitas por meio do Espectroscópio de Fluorescência de Raios-X e os valores estão apresentados na Tab. 5.8.

Tab. 5.8 - Teor de óxidos e perda por ignição (PI)(Actlabs)

Composto	13A (%)	15A (%)	25A (%)
SiO_2	41,6	42,85	49,12
Al_2O_3	21,1	20,20	21,66
Fe_2O_3	7,26	5,19	6,89
MnO	0,03	0,04	0,04
MgO	1,06	0,80	1,04
CaO	0,67	1,52	0,73
Na_2O	1,17	0,87	1,05
K_2O	1,68	1,21	2,92
TiO_2	1,03	1,22	1,25
P_2O_5	0,27	0,32	0,33
PI	22,4	25,27	14,79
TOTAL	98,2	99,49	99,83

Segundo Marshall (1964) em Mitchell (1993) é improvável que existam solos que não contenham óxidos ou hidróxidos na forma coloidal. Os óxidos e hidróxidos de Al, Si e Fe são os mais freqüentemente encontrados e podem ocorrer sob a forma de gels ou precipitados sólidos envolvendo as partículas minerais. Podem também ocorrer como unidades cristalinas distintas, p.e., gibsita, hematita, magnetita, etc. ou ainda parcialmente cristalizados. Devido às características climáticas dos trópicos, em geral os hidróxidos amorfos são abundantes em solos tropicais e seu estudo vem

sendo objeto de pesquisas recentes na área da mecânica dos solos. Cita-se como exemplo a colmatação de drenos em obras de contenção (Mendonça e Ehrlich, 1997).

Os óxidos e hidróxidos também representam importante papel no comportamento químico dos solos e na dinâmica dos metais pesados. As condições redox exercem influência na quantidade de hidróxidos presente no solo e também na capacidade de adsorção de uma série de cátions e ânions. Em geral, a submersão sazonal ou decréscimo no índice de vazios de um determinado solo podem favorecer o desenvolvimento de condições redutoras (menos aeradas), conduzindo à dissolução dos hidróxidos e liberação dos cátions adsorvidos.

Conforme exposto no Cap. 4, a diminuição da concentração de Mn, associada à fração redutível no ambiente lagunar de Jacarepaguá, em comparação com a distribuição relativamente homogênea do Zn e Pb nos ambientes lagunar e fluvial, pode ser um indicativo de que esses elementos estejam preferencialmente associados aos óxidos de Fe amorfos ou pouco cristalizados em detrimento aos óxidos de Mn. Fernandes (1991) sugere essa afinidade pelos óxidos de Fe em função da rápida cinética de oxidação do Fe em relação à do Mn para valores de pH próximos à neutralidade. Os quantitativos apresentados na Tab. 5.8 com relação a ambos os óxidos pode ser mais um indício dessa tendência.

Teor de enxofre

Para determinação dos teores de enxofre não oxidado (S) e enxofre oxidado (SO_4) as amostras 13A, 15A e 25A foram enviadas a um laboratório comercial canadense (Actlabs-Activation Laboratories). As concentrações foram determinadas por espectrometria infravermelha com auxílio do equipamento LECO e estão apresentadas na Tab. 5.9.

Tab. 5.9 - Enxofre não oxidado (S) e enxofre oxidado (SO_4)

Elemento (%)	13A	15A	25A
S	2,46	2,09	0,701
SO_4	-	1,02	0,367

Observa-se que a amostra 25A possui cerca da metade dos teores medidos para as amostras 13A e 15A. Essa diferença da amostra 25A entre as amostras 13A e 15A já havia sido observada pelos teores de matéria orgânica e carbono orgânico total, apresentados nas Tabs. 5.2 e 5.4, respectivamente.

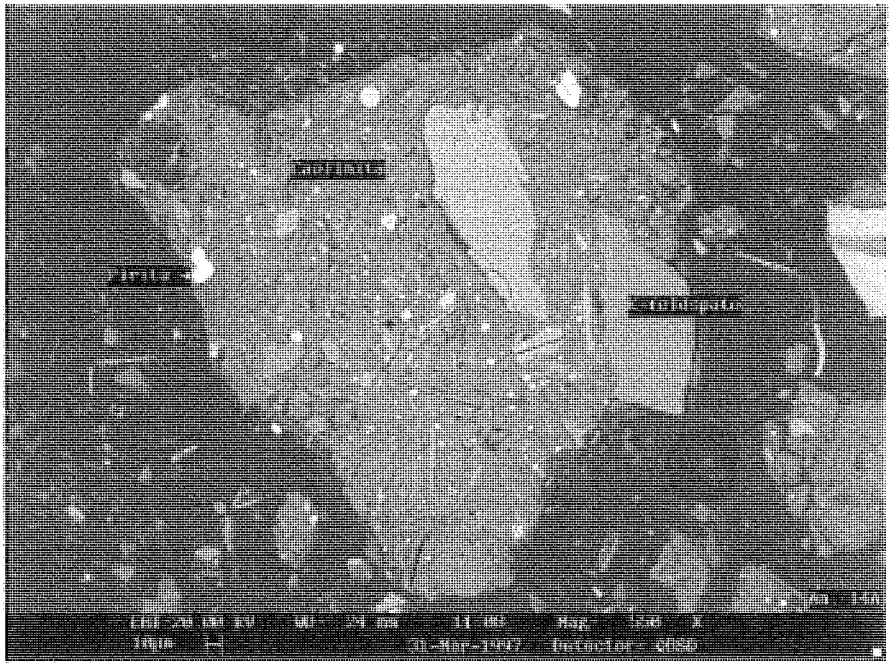
5.2.4 Análise mineralógica

Embora a mineralogia exerça papel fundamental no comportamento de solos com relação à plasticidade, expansibilidade, compressibilidade, resistência mecânica e condutividade hidráulica, a análise mineralógica não é um procedimento usual na caracterização geotécnica dos solos. Segundo Mitchell (1993), ainda que a maioria das propriedades mecânicas dos solos possa ser medida diretamente, elas não serão completamente entendidas sem que se leve em conta a composição e estrutura mineralógica dos solos. Com a evolução dos estudos ambientais relacionados à disposição de resíduos sólidos à partir da década de 80, a caracterização mineralógica passou a assumir um papel fundamental na prática da engenharia.

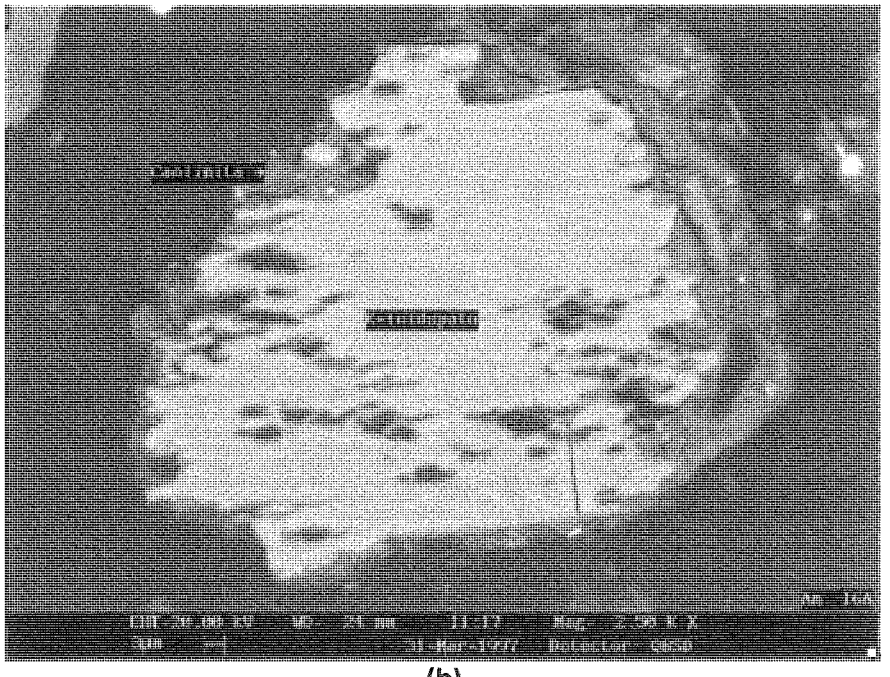
As amostras 13A, 15A e 25A foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com sistema de microanálise pontual por dispersão de energia (EDS - *Energy Dispersion System*). As análises mostraram que as amostras 13A e 15A (com elevado teor de matéria orgânica) são semelhantes, quanto à composição mineralógica, à amostra 25A (mais arenosa e com muito menos matéria orgânica e sulfetos de Fe). O sedimento é constituído basicamente por caulinita com baixa cristalinidade (relação base/altura do pico baixa). Ainda, quartzo, feldspatos tipo ortoclásio, biotita, ilmenita e magnetita em menor quantidade. Cátions como o Mg, Al, Si e K foram também observados na microanálise pontual por dispersão nas micas observadas no microscópio eletrônico. Grandes quantidades de sulfetos de ferro foram observadas nas três amostras, não tendo sido detectada a presença de minerais carbonáticos.

As Figs. 5.2 e 5.3 apresentam fotos da microscopia eletrônica, destacando a presença de caulinita, feldspatos de potássio e sulfetos de Fe. Nessas figuras o sulfeto de Fe está classificado como pirita mas, pelo tipo de análise efetuada, nada se pode garantir a esse respeito. Esses compostos serão sempre referidos, no decorrer deste trabalho, simplesmente como sulfetos de Fe. Na Fig. 5.4 estão apresentados os espectros representativos da microanálise do sedimento feita por EDS. O espectro (a)

é representativo da caulinita e o espectro (b), do sulfeto de Fe. Observa-se, na Fig. 5.4(b) um pico pronunciado de S, seguido do Fe. O pico relativamente baixo do O reflete o baixo estado de oxidação do composto.

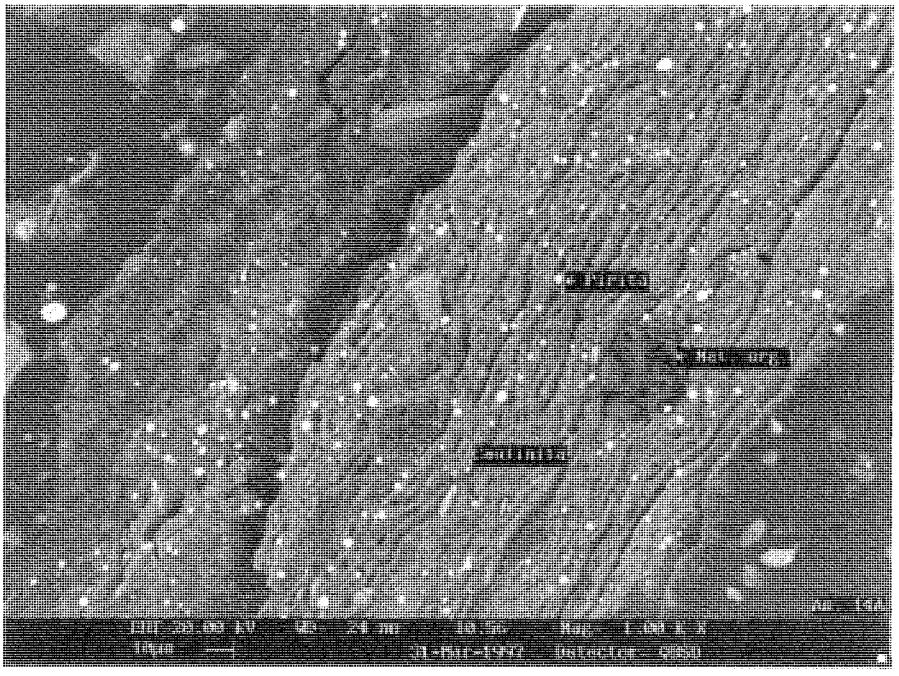


(a)

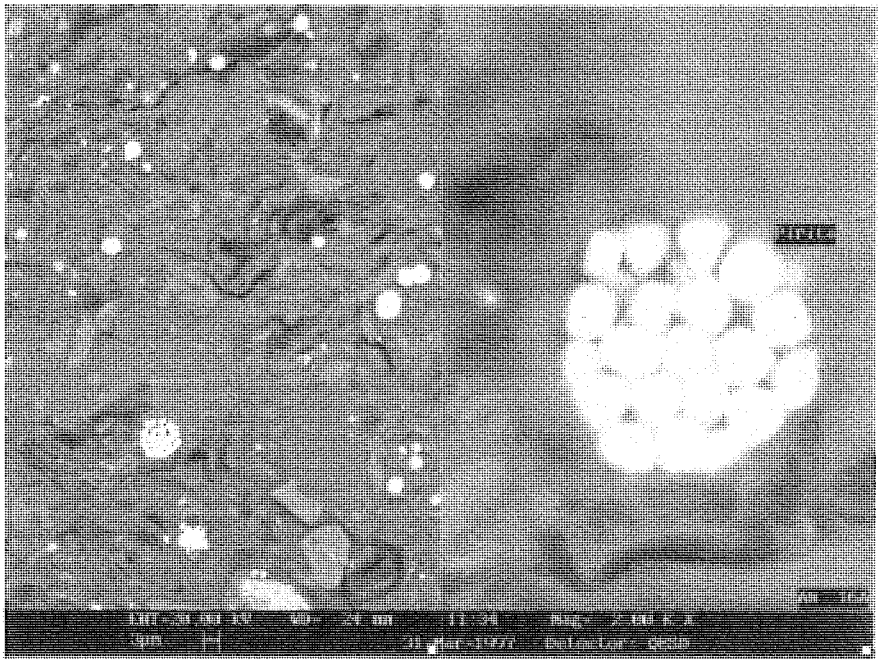


(b)

Fig. 5.2 - Foto da microscopia eletrônica do sedimento - ênfase à decomposição do feldspato de potássio (amostra 13A)

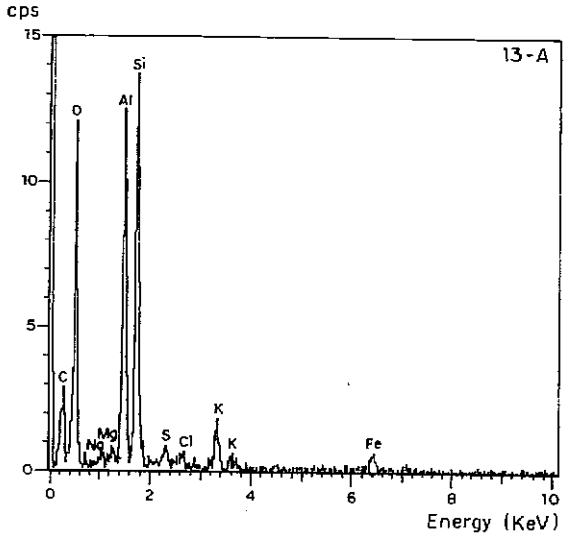


(a)

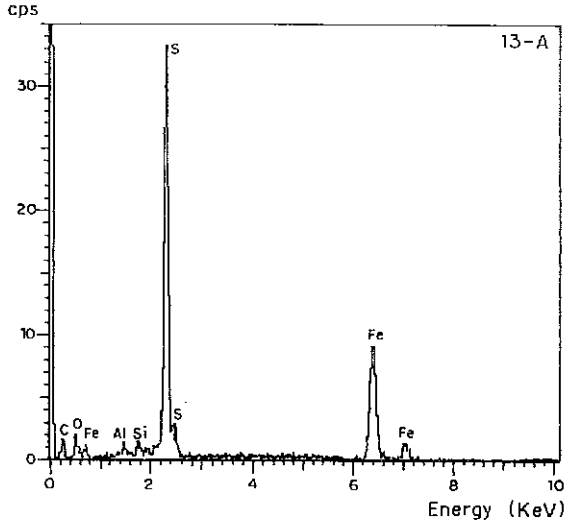


(b)

Fig. 5.3 - Foto da microscopia eletrônica do sedimento - ênfase à distribuição dos sulfetos de Fe (amostra 13A)



a) caulinita



b) sulfeto de Fe

Fig. 5.4 - Espectros da microanálise (análise pontual por Raio-X)

Segundo Yong et al. (1993b) e Farrah & Pickering (1976,1977) a caulinita, em comparação com a montmorilonita e ilita, exibe baixa capacidade de troca catiônica e, conseqüentemente, baixa retenção de íons metálicos. Com base no comportamento de sistemas aquáticos naturais, Förstner & Wittman (1979) colocam que a sorção dos metais pesados aos minerais argílicos é um mecanismo de menor importância se comparado a outros processos tais como precipitação e complexação. Adicionalmente, segundo os referidos autores, o papel significativo dos argilominerais na sorção de elementos-traço por solos e sedimentos está principalmente relacionado à sua atuação como substrato mecânico para a precipitação e a floculação de material orgânico e minerais secundários, componentes estes que exibem afinidade

particularmente elevada pelos elementos traço. De acordo com o exposto, a identificação do tipo de argilomineral presente tem maior importância para a análise do potencial de acidificação/neutralização do sedimento dragado (ver Caps. 3 e 6) do que sob o ponto de vista da retenção de metais pesados.

Outro aspecto de maior importância observado nas análises por MEV-DES refere-se à presença significativa de sulfetos de Fe nas três amostras. A elevada concentração de sulfetos de Fe evidenciada através da Fig. 5.3 pode ser traduzida em termos quantitativos pelos valores apresentados na Tab. 5.9. Para se ter uma idéia do que representam esses valores, Ritchie (1994) reporta-se a teores de S (enxofre não oxidado) da ordem de 2% em rejeitos de mineração fortemente responsáveis pela ocorrência de drenagem ácida.

O aporte de sulfato decorrente da penetração de água do mar ou de compostos orgânicos ricos em enxofre conduzem à hipótese de que o sulfeto tenha se formado no próprio local por ação de bactérias redutoras de sulfato. Pinto e Gonçalvez (1997) apresentam fotos obtidas do MEV de sulfetos formados no processo de tratamento anaeróbio de rejeitos com altas concentrações de sulfatos. Observa-se, através da Fig. 5.5 um aspecto muito semelhante desses sulfetos com aqueles identificados no presente trabalho.

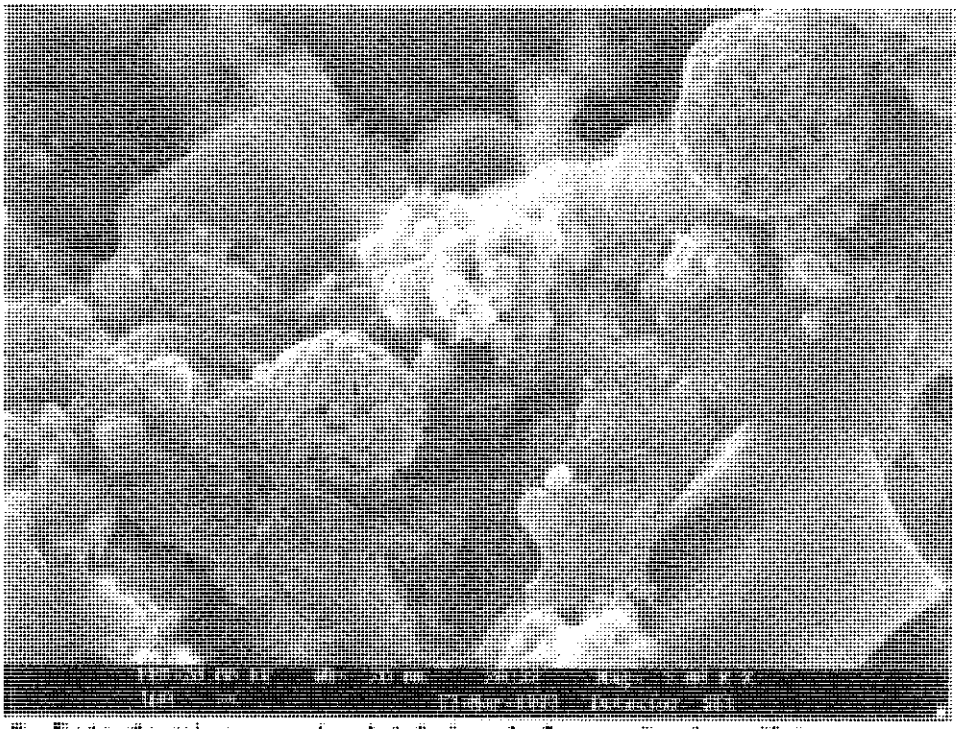


Fig. 5.5 - Foto da microscopia eletrônica da formação de sulfetos por ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS): (1) sulfeto de Fe; (2) sulfeto de Ni (Pinto & Gonçalvez, 1997)

5.3 Caracterização quanto à concentração de metais pesados, distribuição geoquímica e capacidade de retenção de íons metálicos

5.3.1 Concentração de metais pesados

Para determinação da concentração total de metais, amostras de 2 g de sedimento seco em estufa a 60°C foram tratadas, a quente, com uma mistura de ácidos concentrados (HNO_3 + $HClO_4$ + HF) conforme procedimento descrito em Yanful et al. (1988). As amostras foram analisadas em triplicata tendo-se preparado o 'branco analítico'. Os dados constantes da Tabela 5.10 correspondem à média aritmética e ao desvio padrão de todas as análises feitas para cada amostra, incluindo o valor relativo à digestão feita com *aqua-regia* pelo Actlabs. As leituras foram feitas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectrophotometer* - AAS) modelo Varian 1047.

Tab. 5.10 - Concentração total nos sólidos (média ± desvio padrão) em mg/Kg

AMOSTRA	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
13A	65 ± 11	85 ± 13	231± 39	4,7 %	200± 11
13B	51 ± 1	69 ± 10	181± 6	-	-
15A (AP)	42 ± 3	51 ± 7	105 ± 11	-	-
15B	63 ± 3	63 ± 5	238± 11	-	-
25A (AF)	62 ± 5	75 ± 3	196± 9	4,2 %	200± 9

Como as amostras de índice A,B referem-se a diferentes profundidades de coleta do sedimento ao longo de um mesmo perfil vertical, o aumento na concentração de Zn e Cu no ponto 15B (na profundidade de 1,15 a 1,45m) em relação ao ponto 15A (profundidade de 0,15 a 0,45m) pode ser explicado pela deposição de uma camada de material menos contaminado decorrente, provavelmente, da intensa chuva ocorrida nas vésperas da coleta.

Para os ensaios descritos a seguir trabalhou-se apenas com as amostras coletadas na camada superficial do sedimento (amostras 13A, 15A e 25A).

Para efeito de comparação, estão reproduzidas na Tabela 5.11 e Figura 5.6 as concentrações para três pontos distintos amostrados por Fernandes (1991). São eles o ponto 3LJ, situado na fóz do Rio Cachoeiro, na Lagoa de Jacarepaguá, considerado

como representativo de uma região de baixo impacto antropogênico; o ponto 7LJ, situado na fóz do Arroio Pavuna e o ponto 16LJ, localizado na fóz do Arroio Fundo. Em termos de localização, a amostra 7LJ pode ser comparada à amostra 15A do presente trabalho (referida como região AP) e a amostra 16LJ com a 25A (referida como região AF).

Tab. 5.11 - Concentração total nos sólidos (mg/Kg) (Fernandes, 1991)

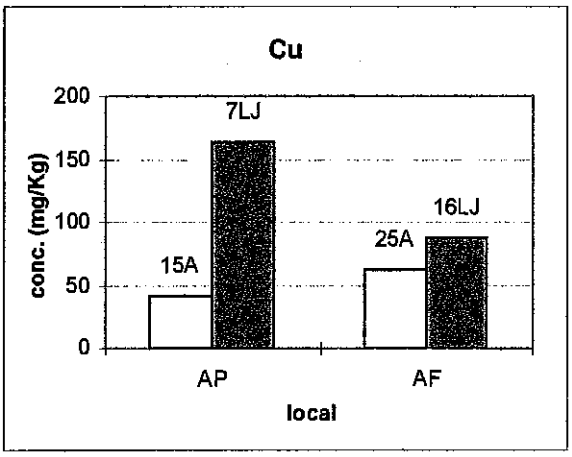
AMOSTRA	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
3LJ	25	41	121	4,3 %	320
7LJ (AP)	163	66	400	4,9 %	244
16LJ (AF)	87	60	507	4,8 %	270

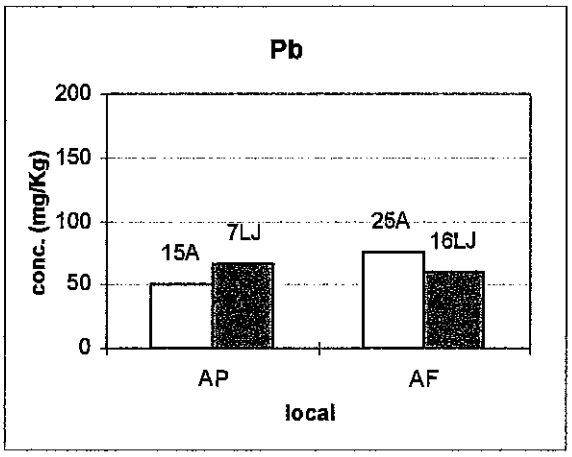
Peneiramento

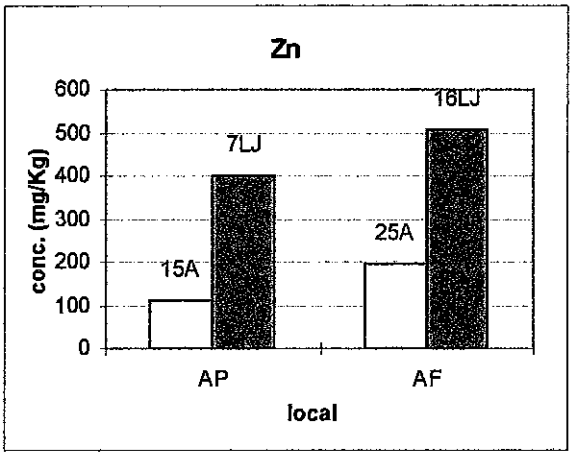
Para efeito de normalização dos procedimentos de ensaios relativos à determinação da concentração de metais pesados em sedimentos dragados, a OSLO Convention sugere que sejam feitas análises na fração menor que 63μm. Salomons & Förstner (1980) recomendam o peneiramento das amostras com água do próprio local de coleta, em peneiras de PVC e membrana de *nylon*. Como, no presente trabalho, o objetivo era avaliar o comportamento do sedimento dragado em diversos tipos de ensaios, optou-se, para maior facilidade na execução dos mesmos, pelo não peneiramento das amostras. Para efeito de comparação o peneiramento foi feito apenas para a amostra 25A, com menor teor de finos. As concentrações totais, com e sem peneiramento, estão apresentadas na Tabela 5.12.

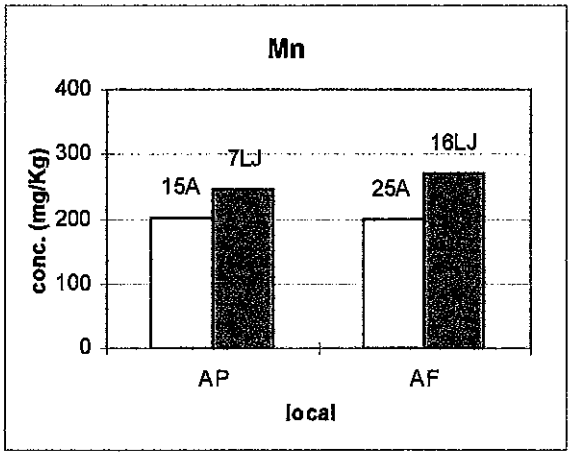
Tab. 5.12 - Comparação da concentração total para amostra peneirada (#63μm) e amostra não peneirada (mg/Kg)

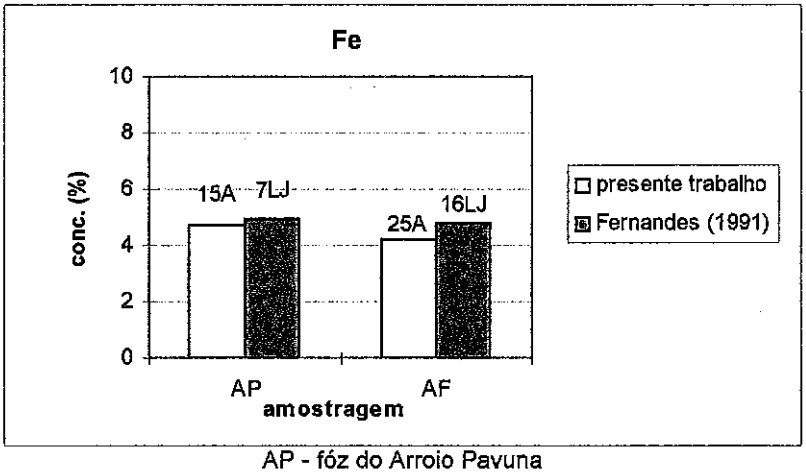
Elemento	limite de detecção	25A	25A #63μm	dif.
Cu	1.00	62	65	+ 3
Pb	5.00	75	63	- 12
Zn	1.00	196	213	+ 17











AP - fóz do Arroio Pavuna
AF - fóz do Arroio Fundo

Fig. 5.6 - Concentração total nos sólidos - dados do presente trabalho x dados Fernandes (1991)

Pelo fato dos metais se concentrarem principalmente na fração fina, seria de se esperar um aumento na concentração total para a amostra peneirada. Esse comportamento foi observado para o Cu e Zn. Dos elementos analisados, apenas o Pb exibiu uma variação pouco maior que o desvio padrão obtido, considerando todas

as amostras. Levando-se em conta que, das três amostras analisadas, a 25A é a que apresenta menor porcentagem de material passando na peneira 63 μm, pode-se admitir que o não peneiramento não tenha influido sobremaneira nos valores obtidos para a concentração total de metais pesados no sedimento em estudo.

5.3.2 Extração Seqüencial Seletiva

Para realização dessa pesquisa, os ensaios de extração sequencial (ES) foram efetuados em duas etapas. A primeira delas foi realizada na Universidade de Sherbrooke (UdeS), para a amostra 13A. Após a chegada, a amostra foi mantida sob refrigeração a 4°C até o dia das análises. A amostra foi seca em estufa a 60° e destorroada em gral de ágata. Os elementos analisados foram Pb, Cu e Zn por Espectrofotometria de Absorção Atômica usando equipamento Varian modelo 1047.

A segunda etapa foi realizada no Brasil, no Laboratório de Geotecnia da COPPE. Nessa fase foram ensaiadas as amostras 15A e 25A, secas em estufa a 60°C e destorroadas em gral de ágata. Os elementos analisados foram Pb, Cu, Zn, Mn e Fe por Espectrofotometria de Absorção Atômica no IRD (AAS modelo Varian 1047), e no CENPES (AAS Perkin Elmer modelos 5000/5500).

Para cada análise foi pesada uma alíquota equivalente a 1g de sedimento seco em estufa tendo-se adotado o procedimento proposto por Tessier et al. (1979)

Possíveis interferências do peneiramento ou não das amostras bem como de diferentes formas de secagem (amostras úmidas, secar ao ar ou em estufa) nos resultados dos ensaios de extração seqüencial foram também avaliadas. Os resultados estão apresentados no Apêndice 1. À exceção do Pb, observa-se boa concordância entre os resultados de extração seqüencial para os diferentes tratamentos citados.

A distribuição geoquímica das amostras ensaiadas no presente trabalho (13A, 15A e 25A) em comparação com os dados reportados por Fernandes (1991) em pontos relativamente próximos (7LJ e 16LJ) está apresentada na Figura 5.7. Os resultados obtidos são discutidos no item 5.4.

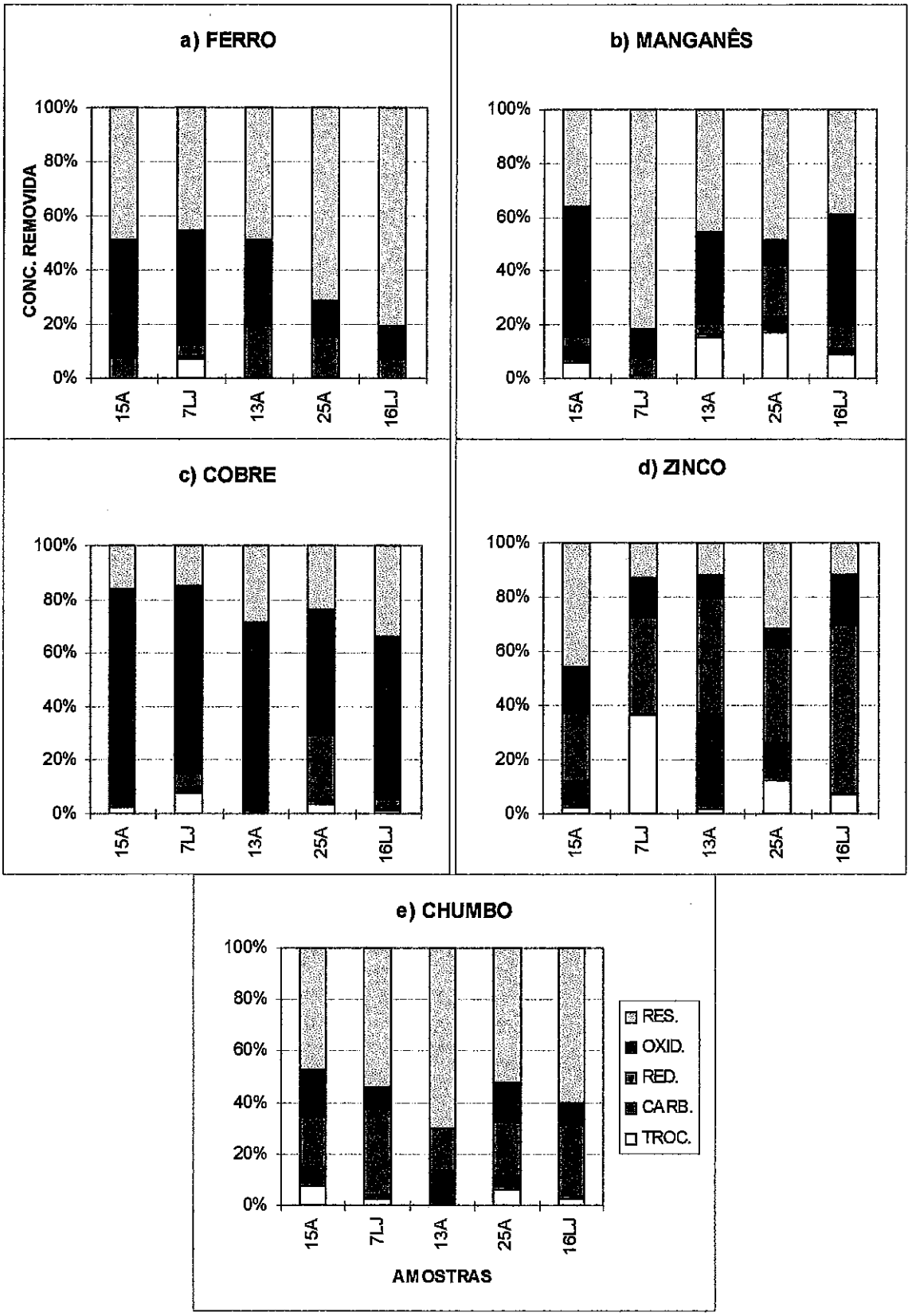


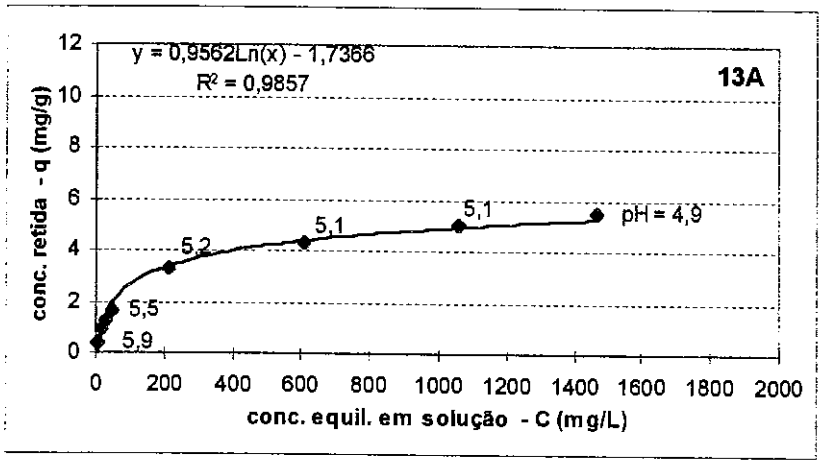
Fig. 5.7 - Distribuição geoquímica dos metais - amostras analisadas no presente trabalho x amostras Fernandes (1991)

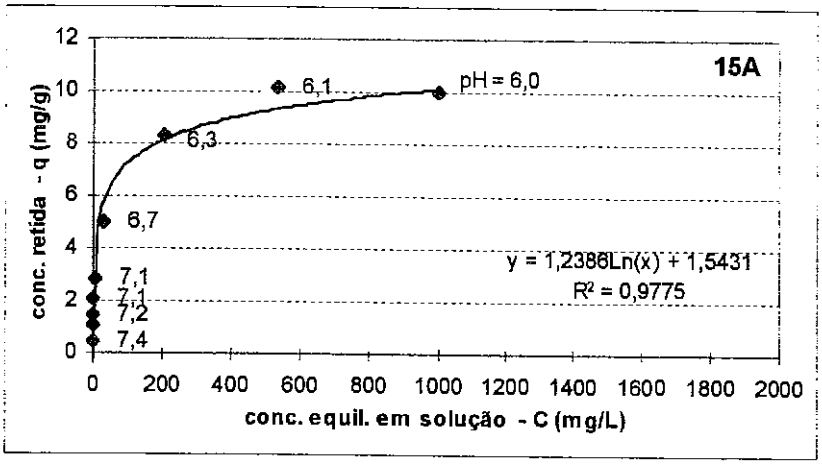
5.3.3 Isotermas de sorção

A adsorção de contaminantes durante o transporte através dos solos é um dos aspectos estudados nas especificações e/ou uso do solo como barreira isolante em aterros sanitários e industriais. Sob o nome de sorção englobam-se os fenômenos de superfície capazes de remover as substâncias da solução, transferindo-as para a fase sólida do sistema (adsorção física, adsorção específica e precipitação). Segundo Yong et al. (1992) não existe nenhum procedimento simples que forneça valores precisos sobre quanto o solo é capaz de sorver em um dado período de tempo, muito menos quantificar a relação sorção-tempo e o destino dos contaminantes em decorrência do transporte através dos solos. Entretanto, para efeito de modelagem, fazem-se necessárias algumas determinações que forneçam a ordem de grandeza associada à capacidade de sorção de solos destinados à aplicação em barreiras isolantes. Nesse sentido os ensaios mais comumente usados são os de equilíbrio em lote e os ensaios de coluna.

Segundo especificações da EPA (1987), os ensaios de batelada são conduzidos em suspensões de solo preparadas com solo seco ao ar, destorroado e misturado aos contaminantes em concentrações crescentes. As proporções sólido:solução variam de 1:4 a 1:500. Para o presentre trabalho foi adotada a proporção 1:10 (3g de solo seco ao: 30ml de contaminante). As suspensões foram agitadas durante 24h à temperatura ambiente (entre 25 e 32°C) e centrifugadas a 5000 rpm por 15 minutos. Para cada solução foi o medido o pH de equilíbrio após agitação.

As isotermas foram construídas com sedimento seco ao ar e destorroado. Os valores de pH foram acompanhados durante o ensaio e estão plotados para cada ponto na curva. As Figs. 5.8 a 5.10 apresentam as isotermas construídas para o Zn, Cu e Pb utilizando-se água destilada para preparação da solução. Para o Pb foram analisadas as três amostras (13A, 15A e 25A) enquanto que para o Cu e Zn foram analisadas apenas as amostras 13A e 25A. Os valores afixados acima de cada ponto referem-se ao pH de equilíbrio. Para efeito de comparação com o sedimento em estudo, na Fig. 5.11 estão apresentadas isotermas de sorção para o Pb e Cu determinadas por Yanful et al. (1988) para um solo rico em carbonatos. Discussões a respeito do sedimento em estudo com relação às isotermas de sorção são feitas no item 5.4.





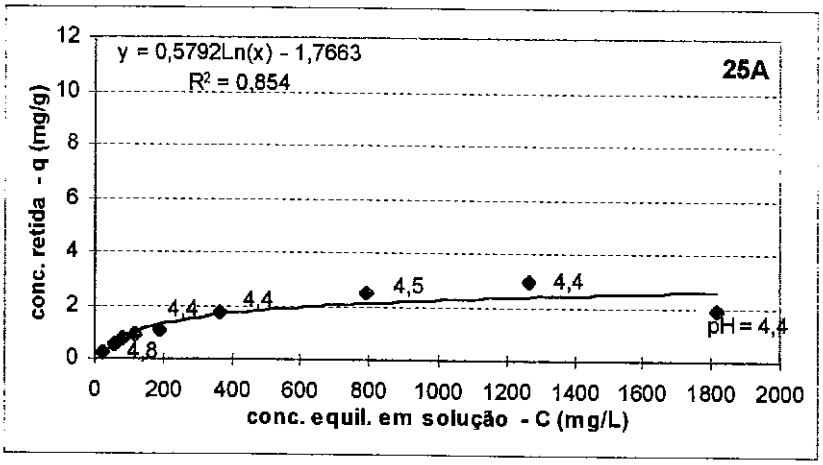
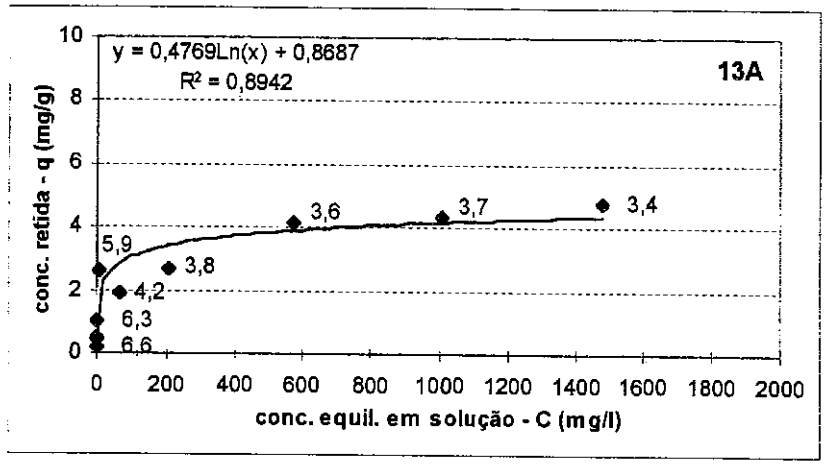


Fig. 5.8 - Isotermas para o Zinco (amostras, 13A, 15A e 25A)



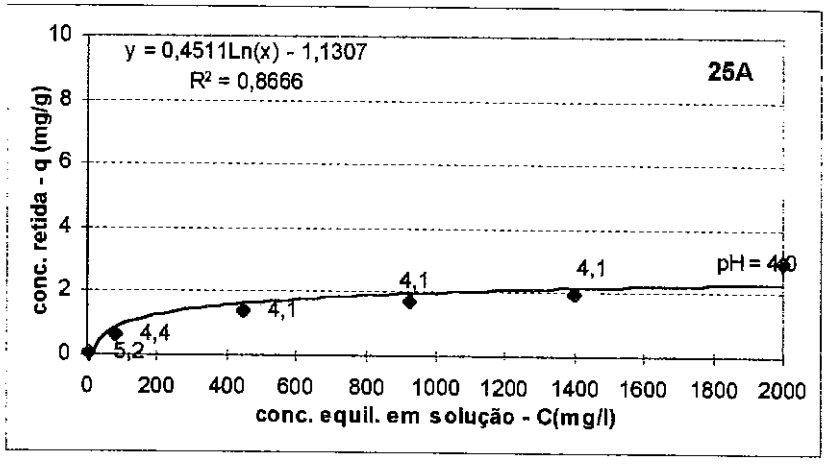
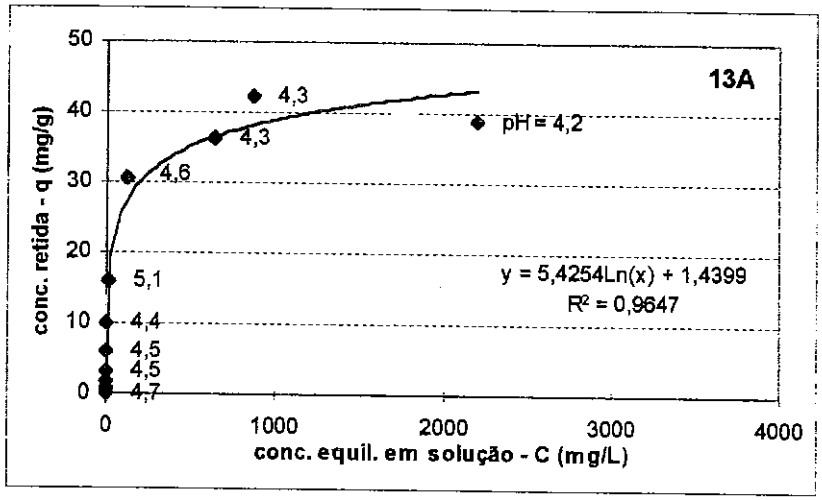


Fig. 5.9 - Isotermas para o Cobre - amostras 13A e 25A



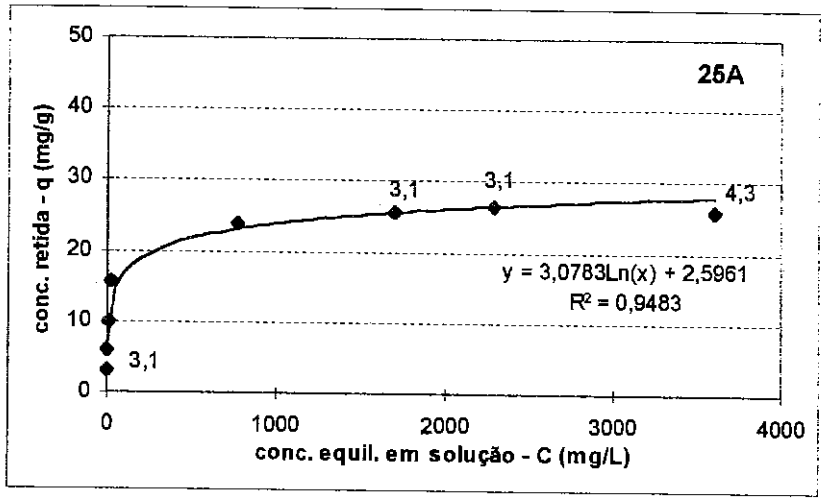
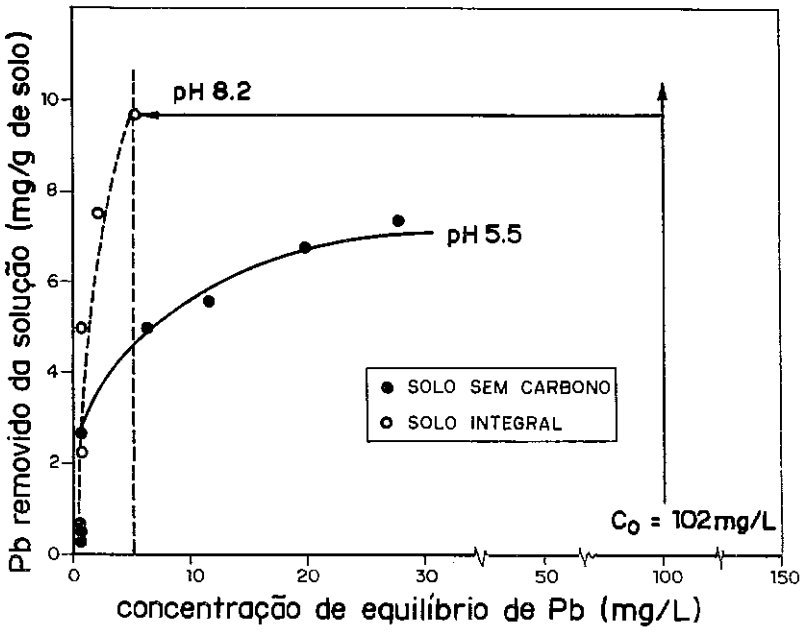


Fig. 5.10 - Isotermas para o Pb - amostras 13A e 25A



a) Massa de Pb removida de um chorume a 22°C *vs* concentração de equilíbrio (solo:solução 0,25g : 50 ml) (Yanful et al., 1988)

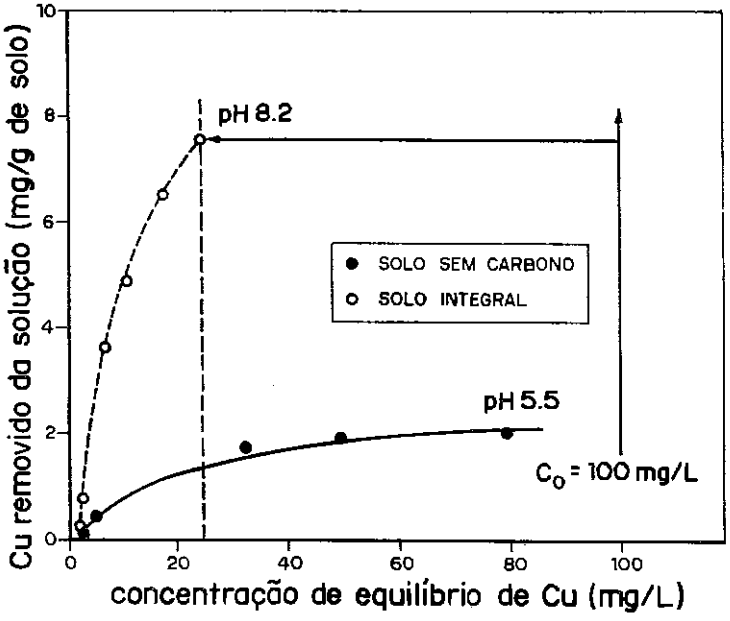


Fig. 5.11 (b) Massa de Cu removida de um chorume a 22°C *vs* concentração de equilíbrio (solo:solução 0,25g : 50 ml) (Yanful et al., 1988)

5.3.4 Contaminação em laboratório

Afim de que pudessem ser avaliados os possíveis efeitos da oxidação sobre a liberação de metais pesados para a solução em sedimentos com concentrações mais elevadas, procedeu-se, em laboratório, a contaminação com Pb, Cu e Zn das amostras 13A e 25A. Esses elementos foram selecionados por serem os mais enriquecidos no ambiente lagunar em estudo e apresentarem comportamento distinto em relação aos mecanismos de retenção: segundo os resultados reportados por Fernandes (1991), o Zn e o Pb são preferencialmente retidos pelos óxidos e hidróxidos ao passo que o Cu interage predominantemente com a matéria orgânica e sulfetos.

Para efeito de contaminação trabalhou-se com soluções preparadas com os sais ($Cu(NO_3)_2$; $Pb(NO_3)_2$ e $Zn(NO_3)_2$) desses elementos. As soluções foram aplicadas aos sedimentos em concentrações tais que resultassem nos seguintes níveis para os sólidos: 2000 mg/Kg para Cu e Zn e 6000 mg/Kg para o Pb. A concentração de Cu foi escolhida de forma a se ter valores próximos aos índices de contaminação detectados em alguns ambientes aquáticos contaminados. Segundo dados constantes da Tabela 4.1, o valor de 2000 mg/Kg de Cu, por exemplo, situa-se dentro da faixa encontrada por Rebello et al. (1986) no Rio Estrela, um dos principais afluentes da Baía de Guanabara. As concentrações de Zn e Pb foram obtidas de forma a se ter, em mol/L, valores equivalentes aos do Cu (6000 mg/L de Pb equivalem a 0,028 mol/L e 2000 mg/L de Cu e Zn, elementos de peso molecular bastante próximos, equivalem a 0,0315 mol/L e 0,0305 mol/L, respectivamente).

O procedimento adotado foi o seguinte: com base no teor de umidade das amostras armazenadas sob refrigeração avaliou-se o peso seco de uma certa quantidade de material. A partir desse peso foi calculada a quantidade de metal pesado (em mg) necessária para se atingir a concentração desejada. Foram então preparadas soluções em água destilada contendo os três elementos e acrescentadas ao solo úmido. O material foi deixado em repouso em câmara úmida por um período de 72 horas. Após esse período procedeu-se a centrifugação para retirada do excesso de líquido. Alíquotas do sobrenadante foram separadas para análise da concentração de Pb, Cu e Zn. Também para o material sólido foram separadas alíquotas para análise da concentração total desses elementos. O restante do material centrifugado foi armazenado sob refrigeração até a realização de ensaios específicos. O uso de água destilada e o controle do pH foram necessários para evitar a precipitação do elemento antes da aplicação ao sedimento. Esse método de contaminação é uma

adaptação do método proposto pela EPA (1987) para construção das isotermas, descrito no item anterior.

A Tabela 5.13 apresenta as concentrações determinadas por AAS para a solução contaminante inicial com os respectivos valores de pH e as concentrações resultantes nos sólidos após a contaminação. Apesar da diferença observada para o Pb, na amostra 25A, observa-se, de uma maneira geral, uma redução acentuada da concentração na solução após contato de 72 horas com o sedimento, reflexo da elevada capacidade de retenção em relação à concentração aplicada.

Tab. 5.13- Concentração na solução antes e depois da contaminação em laboratório

Elemento	13A		25A		pH
	solução contaminante (mg/L)	concentração total nos sólidos (mg/Kg)	solução contaminante (mg/L)	concentração total nos sólidos (mg/Kg)	
Cu	1800	1900	1900	1580	3,98
Pb	6100	5700	6200	4810	4,32
Zn	1900	1900	2017	1700	4,80

5.4 Discussão dos resultados

5.4.1 Com relação à concentração total de metais pesados

Por tratar-se de material de granulometria bastante fina (com porcentagens de 70 a 90% passando na peneira 63μm) não se observou diferença significativa entre a concentração de metais pesados medida nas amostras peneiradas e não peneiradas.

Através da Fig. 5.6 observa-se uma diminuição da concentração total das amostras coletadas em 1996 com relação às amostras coletadas em 1990/91. Diminuições mais acentuadas foram verificadas para o Zn, em ambas as regiões de amostragem e para o Cu, na área de desembocadura do Arroio Pavuna, na Lagoa de Jacarepaguá.

Avalia-se que essas diminuições sejam decorrentes de uma série de fatores, destacando-se, em primeira instância, as diferentes formas de coleta para ambos os trabalhos. Os valores apresentados por Fernandes (1991) referem-se à concentração nos primeiros 10-15 cm do sedimento de fundo ao passo que, em função do tipo de amostrador utilizado no presente trabalho, as amostras superficiais consistiram de uma mistura do material coletado nos primeiros 30cm. Uma outra possibilidade para essa diminuição pode ter sido um aporte de material menos contaminado, proveniente dos rios, em decorrência da chuva torrencial ocorrida nas vésperas da coleta de amostras para o presente trabalho. Como a contaminação do sedimento de fundo se dá pela deposição dos contaminantes na camada superficial, uma camada de 30 cm pode representar um perfil considerável de variação na concentração total. Avalia-se, dessa forma, que o procedimento de coleta deva ter sido o maior responsável pela variação encontrada. Para efeito de avaliação da contaminação do sedimento dragado, a análise dos primeiros 30 cm como camada superficial é bastante razoável, tendo em vista que a profundidade de dragagem é da ordem de metros e que o próprio processo implica em mistura do sedimento a diferentes profundidades.

A classificação do sedimento lagunar de Jacarepaguá em relação aos limites sugeridos por alguns dos critérios apresentados no Cap. 2 foi feita com base nos resultados de Fernandes (1991) e estão apresentadas no Cap. 4. Tendo em vista a tendência de diminuição da concentração para as amostras coletadas no presente trabalho em comparação com os resultados de Fernandes (1991), avalia-se que a classificação feita anteriormente é mais conservativa e permanece válida.

5.4.2 Com relação à distribuição geoquímica dos metais

Para a discussão das distribuições geoquímicas apresentadas na Fig. 5.7, os elementos foram analisados separadamente.

Ferro e Manganês

Conforme observado por Fernandes (1991), a preponderância da fração residual sobre as demais indica uma disponibilidade reduzida do Fe e Mn para os

processos biológicos, não se caracterizando, por esse motivo, o Fe e o Mn como elementos de forte impacto ambiental no sistema em estudo.

O Fe e o Mn, sob a forma de óxidos/hidróxidos exercem papel importante na retenção dos metais pesados em solos e sedimentos. Dessa forma, esses elementos são analisados no presente trabalho mais sob o ponto de vista da retenção dos metais em estudo (Pb, Cu e Zn) do que como contaminantes em potencial.

Através dos resultados apresentados na Fig. 5.7a, observa-se uma distribuição bastante semelhante para o Fe entre as amostras analisadas no presente trabalho (13A, 15A e 25A) e aquelas analisadas por Fernandes (1991) (7LJ e 16LJ). A fração residual foi responsável pela retenção de cerca de 80% do Fe nas amostras relativas ao Arroio Fundo (25A e 16LJ) e de cerca de 50% para as amostras relativas ao Arroio Pavuna (15A e 7LJ) e para a amostra 13A, embora essa última esteja localizada próxima ao Arroio Fundo. Em segundo lugar, a fração oxidável (fração associada à matéria orgânica e sulfetos) se mostrou relevante na retenção desse metal, principalmente para as amostras relativas ao Arroio Pavuna (15A e 7LJ) e 13A. A preponderância da fração oxidável sobre a redutível pode ser traduzida em termos de uma concentração maior de Fe associado aos sulfetos do que sob a forma de óxidos/hidróxidos.

Na Fig. 5.7b observa-se cerca de 50% do Mn retido na fração residual para as amostras relativas ao Arroio Fundo (13A, 25A), com boa concordância em relação à amostra 16LJ no que se refere à fração potencialmente móvel (equivalente à soma das quatro primeiras frações). Segundo Fernandes (1991), a preponderância da fração oxidável tanto para o Fe como para o Mn pode ser um indicativo de que o ambiente encontra-se sob condições anóxicas. Isso porque os hidróxidos de Fe e Mn dissolvem-se quando em meio redutor liberando metais que podem ser capturados sob a forma de sulfetos metálicos. Observa-se, entretanto, uma diminuição na porcentagem relativa à fração oxidável para a amostra 25A em relação à 16LJ, com correspondente aumento das frações trocável e redutível. Esse comportamento pode ser reflexo de um maior aporte do material do rio para esse ponto de coleta. Conforme observado por Fernandes (1991), o sedimento do rio apresenta-se em melhores condições de aeração que o lagunar, portanto com maior teor de óxidos/hidróxidos e menor teor de sulfetos. A diminuição da fração oxidável na amostra 25A em relação à amostra 16LJ foi observada não somente para o Mn, mas também para o Cu e, em menor escala, para o Zn.

Para as amostras relativas ao Arroio Pavuna (15A e 7LJ) observa-se um enriquecimento de 50% na fração oxidável da amostra 15A em relação à amostra 7LJ, com correspondente diminuição na fração residual.

Cobre

Segundo dados apresentados na Fig. 5.7c, a fase oxidável mostrou-se relevante na retenção do Cu. As amostras relativas ao Arroio Pavuna (15A e 7LJ) indicaram porcentagens de cerca de 80% desse elemento como sendo potencialmente móveis, prevalecendo as associações com a matéria orgânica e sulfetos. As amostras relativas ao Arroio Fundo (25A e 16LJ) exibiram uma concentração pouco menor da fração potencialmente móvel (em torno de 70%). Novamente, comparando-se a amostras 25A e 16LJ tem-se uma diminuição da fração oxidável e correspondente aumento nas frações redutível e trocável, tendo-se mantido constante a porcentagem relativa à concentração móvel total.

Zinco

De uma maneira geral, o Zn apresentou, segundo o que se observa na Fig. 5.7d, uma preponderância da fração associada aos óxidos e hidróxidos (fração redutível). Diferenças localizadas podem ser observadas entre as amostras analisadas em ambos os trabalhos: as amostras 15A e 25A, em comparação com as amostras 7LJ e 16LJ, exibiram uma diminuição da fração potencialmente móvel e um ligeiro aumento na fração carbonática.

A participação significativa da fração carbonática, observada principalmente para a amostra 13A é um resultado curioso, tendo em vista a baixa concentração de carbonatos nesse sedimento, apontada inicialmente por Fernandes (1991) e confirmada pela não observância no Microscópio Eletrônico de Varredura. Conforme será visto pelos resultados dos ensaios de lixiviação com ácido nítrico (HNO_3), apresentados no Cap. 6, o Zn mostrou-se bastante sensível à diminuição do pH, de modo que a introdução de reagente com pH igual a 5 para liberação dos metais associados à fração carbonática (ver Apêndice 1) pode ter resultado na dissolução de

alguns compostos formados com esse elemento, não necessariamente dos carbonatos.

Chumbo

Assim como o Zn, o Pb se mostrou principalmente retido pela fração óxidos/hidróxidos (Fig. 5.7e). Houve uma concordância relativamente boa entre as amostras 15A e 7LJ (Arroio Pavuna) e as amostras 25A e 16LJ (Arroio Fundo) no que se refere à fração potencialmente móvel, com cerca de 50% desse elemento associado à fração residual.

Comentários gerais

Segundo Yong et al. (1993), devido às interferências que podem surgir em decorrência da aplicação de um mesmo reagente a diversos tipos de solos/sedimentos, os resultados dos ensaios de extração seqüencial não devem ser usados para efeito de uma análise quantitativa do problema. Outrossim, esses resultados são úteis como indicativo da importância relativa de cada constituinte do solo na retenção dos metais pesados.

A comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho com os resultados apresentados por Fernandes (1991) tem como objetivo a verificação de possíveis alterações ocorridas no ambiente lagunar devido à chuva torrencial que antecedeu a coleta, ou de diferenças decorrentes do procedimento de coleta. Observa-se a mesma tendência de distribuição para os elementos analisados em ambos os trabalhos. As variações encontradas para a amostra 25A refletem um possível aporte de material do rio para as lagoas, comportamento que vem sendo apontado desde a variação na distribuição granulométrica para essa amostra em relação às demais.

De uma maneira simplificada, a associação dos metais à fase redutível (metais ligados aos óxidos e hidróxidos) pode ser um fator preocupante quando se tem um sistema com tendência à perda de oxigenação. Nesses casos pode-se esperar maior mobilização dos metais pesados retidos pelos óxidos e hidróxidos. Por outro lado, a associação dos metais à fase oxidável (metais ligados à matéria orgânica e sob a sulfetos metálicos) é susceptível a um aumento nas condições de oxigenação do ambiente como, por exemplo, a aeração do sedimento devido às operações de dragagem e disposição sobre o solo. Durante a mudança de condições anóxicas para condições óxicas um agravante pode ser observado quando se tem a presença marcante de sulfetos de Fe atuando na fração oxidável. Essas substâncias, ao se oxidarem, podem provocar uma diminuição do pH e liberação de metais associados também a outras fases.

A julgar pelos resultados apresentados na Fig. 5.7, em se tratando da disposição em terra do sedimento em estudo, o Cu seria o elemento mais susceptível à liberação quando da exposição do sedimento ao ar. Em seguida viria o Zn, não pela importância da fração oxidável, mas pela magnitude da fração potencialmente móvel. Por último, viria o Pb, que para as amostras 13A e 25A exibiu uma fração potencialmente móvel de cerca de 50%.

5.4.3 Com relação à capacidade de retenção do sedimento

Analisando-se as isotermas apresentadas nas Figuras 5.8 a 510, observa-se uma tendência de comportamento segundo a equação de Langmuir, para a qual as isotermas exibem um patamar que estaria relacionado à concentração máxima que o material é capaz de reter nas condições ensaiadas. Semelhantemente ao que foi reportado por Yanful et al. (1988), as isotermas são lineares apenas para baixas concentrações.

Segundo Guy & Chakrabarti (1975) em Förstner & Wittman (1979), a sorção dos metais Cu, Pb, Zn e Cd aos minerais argílicos comporta-se segundo a isoterma de Freundlich (que não exibe um patamar de concentração máxima), enquanto a sorção aos ácidos húmicos e hidróxidos de Fe e Mn seguem o modelo proposto por Langmuir. Adicionalmente, se a isoterma não exibe um valor máximo definido por um patamar isso pode ser indício de que o metal não ocupa locais específicos para troca de íons dentro da estrutura (Förstner & Wittman, 1979). Em experimento realizado

para o Zn, os referidos autores avaliaram que, em adição à sorção do Zn^{2+} nas camadas superficiais para neutralização do excesso de carga negativa, os íons podem ainda se difundir dentro do retículo mineral em quantidades infinitamente maiores, não se tendo, por esse motivo, a ocorrência de um patamar nas isotermas de sorção. Segundo Maguire et al. (1981) as diferentes concentrações para as quais fica estabelecido um patamar é reflexo do tipo de argilomineral e da concentração dos outros constituintes capazes de capturar os metais da solução para um valor específico do pH.

As isotermas obtidas para o Zn (Fig. 5.8) apontam para uma maior capacidade de retenção da 15A seguida da amostra 13A. Dentre as três amostras analisadas a 25A apresenta menor capacidade de sorção para esse elemento. As isotermas do Cu e Pb também refletem uma maior capacidade de retenção da amostra 13A em relação à amostra 25A (Figuras 5.9 e 5.10). Essa diferença de comportamento pode ser explicada pela maior porcentagem de matéria orgânica e sulfetos e maior concentração de finos das amostras 13A e 15A em relação à amostra 25A.

Com relação às concentrações máximas de Zn adsorvidas, a amostra 15A exibe um patamar a uma concentração de cerca de 10000 mg/Kg (10 mg/g). Em seguida tem-se a amostra 13A com um patamar a cerca de 4000 mg/Kg e, por último, a amostra 25A com uma concentração máxima retida na faixa dos 2000 mg/Kg. Para o Cu, os patamares para as amostras 13A e 25A equivalem às concentrações observadas para o Zn, ou seja, 4000 e 2000 mg/Kg, respectivamente. Para o Pb, as concentrações máximas retidas são cerca de 10 vezes maiores do que aquelas observadas para o Cu e Zn, com patamares a 40000 e 20000 mg/Kg para as amostras 13A e 25A, respectivamente.

Resultado semelhante foi observado por Yanful et al. (1988) a partir de ensaios de equilíbrio em lote para uma argila rica em carbonatos localizada sob o Aterro de Sarnia (Ontario, Canadá), apresentados na Fig. 5.11. Os ensaios foram realizados com soluções de Pb e Cu adicionadas a uma amostra de chorume do aterro e o solo foi submetido a um tratamento para remoção dos carbonatos. A partir dessas figuras observa-se uma adsorção cerca de 55% maior do Pb em relação ao Cu para o solo natural (sem remoção de carbonatos). Segundo os referidos autores, a menor remoção do Cu da solução contaminada para ambos os valores de pH foi atribuída à disponibilidade reduzida dos íons Cu^{2+} para precipitação ou para troca iônica devido à formação de complexos orgânicos mais estáveis com os diversos constituintes do chorume. Essa explicação não justifica as diferenças encontradas no presente

trabalho tendo em vista que as soluções foram preparadas em água destilada e não em percolados com outros íons ou material orgânico presentes. Uma possível explicação para esse comportamento poderia ser a grande afinidade do Pb em relação aos argilominerais.

Comparando-se os valores apresentados na Tab. 5.14 com os patamares evidenciados a partir das isotermas, observa-se que as concentrações locais estão bem abaixo da concentração máxima que o sedimento poderia suportar. Para a contaminação em laboratório, as concentrações de 2000 mg/Kg de Zn e Cu e 6000 mg/Kg de Pb estão abaixo do máximo adsorvido para a amostra 13A. Já para a amostra 25A, as concentrações de 2000 mg/Kg para o Zn e Cu estão no 'limite de tolerância' exibido pela amostra nos ensaios de equilíbrio em lote.

5.5 Conclusões do capítulo

- Dados de granulometria obtidos do relatório COPPETEC (1996) indicam que na camada superior dos sedimentos de fundo (cerca de 30 cm) das Lagoas de Camorim e Tijuca tem-se a predominância de material fino, com fração silte + argila da ordem de 90% ou mais. Maior porcentagem de areia é observada à medida em se aumenta a profundidade de coleta. Foi também identificada uma variação espacial da granulometria. As amostras de textura mais fina concentram-se na Lagoa de Camorim e a porcentagem de areia aumenta em direção à Lagoa da Tijuca. O teor de matéria orgânica parece estar relacionado à granulometria. As amostras argilosas apresentam teor de matéria orgânica na faixa de 15 a 30% enquanto as mais arenosas estão com valores na faixa de 2-5% em peso.

- Das três amostras selecionadas no presente trabalho (13A, 15A e 25A), duas são representativas do material de granulometria mais fina e teor de matéria orgânica na faixa de 17% (amostras 13A e 15A). A outra, amostra 25A, é mais arenosa e exibe teor de matéria orgânica de 6%.

- Para as amostras 13A e 15A a CTC está na faixa de 45-60 meq/100g ao passo que a CTC da amostra 25A foi bem menor e equivalente a 28,6 meq/100g. A quase totalidade da CTC é devida à soma de íons Na^+ e Mg^{2+} com predominância do íon Na^+,caracterizando ocorrência de ambiente salino. Para a amostra 13A observou-

se, através do tratamento com peróxido de hidrogênio, que cerca de 40% da CTC total deve-se à matéria orgânica.

- Análises mineralógicas mostraram que a maior parte do enxofre encontra-se associado ao Fe e ainda, que o composto apresenta-se com baixo grau de oxidação, sendo, portanto, caracterizado como sulfeto de Fe. As amostras 13A e 15A exibiram concentração de enxofre não oxidado acima de 2% enquanto que para a amostra 25A menos de 1% foi detectado. Essa diminuição no teor de enxofre da amostra 25A pode ser devida a um aporte de material proveniente dos rios. Segundo Fernandes (1991), no ambiente em questão há uma tendência de que a presença de sulfetos de Fe seja mais pronunciada nas lagoas do que nos rios.

- Embora a amostra 25A tenha apresentado proporções distintas de finos, matéria orgânica e sulfetos em relação às outras duas (13A e 15A), a observação no MEV mostrou que ela é semelhante às demais em termos de composição mineralógica, tendo a caulinita como argilomineral predominante.

- Observa-se uma diminuição da concentração total dos elementos Cu, Zn, Mn e Fe para as amostras coletadas no presente trabalho em relação aos dados apresentados por Fernandes (1991). O elemento de maior variação entre as duas épocas de amostragem foi o Zn. Essa diminuição pode ser devida a uma série de fatores, destacando-se, como principal, as diferentes formas de coleta em ambos os trabalhos. Em decorrência dessa diminuição, a classificação preliminar para efeito de disposição do sedimento dragado feita com base nos dados de Fernandes (1991) é mais conservativa.

- Os resultados da extração seqüencial apontam o Fe e o Mn como elementos associados principalmente à fração residual sendo, portanto, pouco disponíveis para os processos biogeoquímicos que ocorrem no solo e em ambientes aquáticos. A preponderância da fração oxidável sobre a redutível, para esses elementos, é um indício de ocorrência de ambiente redutor no ambiente lagunar em estudo, no qual o Fe estaria presente principalmente sob a forma de sulfetos de Fe do que sob a forma de óxidos/hidróxidos. O Cu apresentou um conteúdo na fração móvel de 70-80% do total, prevalecendo as ligações desse elemento com a matéria orgânica e sulfetos. O Zn e Pb apresentaram-se preferencialmente ligados aos óxidos e hidróxidos.

- As porcentagens da fração potencialmente móvel indicam que o Zn e o Cu são elementos de fonte eminentemente antrópica, e portanto mais disponíveis para liberação. O Pb, por sua vez, apresentou cerca de 50% associado à fração residual.

- Em comparação com os resultados apresentados por Fernandes (1991), observa-se, para a amostra 25A, uma diminuição na fração oxidável (matéria orgânica e sulfetos) e aumento na fração redutível (óxidos e hidróxidos) e trocável, para o Mn e Cu. Novamente esse comportamento pode ser indício de maior aporte do material do rio para a lagoa.

- As isotermas de sorção revelaram que as amostras de sedimento são capazes de reter concentrações da ordem de 10-20 vezes maiores que as observadas atualmente no ambiente lagunar. As isotermas apresentaram comportamento segundo o modelo de sorção proposto por Langmuir, para o qual o sedimento exibe patamares relativos à capacidade máxima de sorção de cada amostra. Para o Zn, a amostra 15A apresentou maior capacidade de retenção em relação às amostras 13A e 25A. O Cu e o Pb foram retidos em maior extensão pela amostra 13A em relação à 25A. A menor capacidade de sorção da amostra 25A pode estar relacionada à menor quantidade de finos dessa amostra aliada à menor concentração de sulfetos de Fe e matéria orgânica em comparação com as amostras 13A e 15A. O Pb foi retido em maior escala, se comparado ao Cu e Zn, tendo-se o patamar estabelecido para concentrações cerca de dez vezes maiores que as observadas para o Cu e Zn, nas amostras 13A e 25A. Esse aumento na retenção do Pb pode ser explicado pela grande afinidade desse elemento aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn.

5.6 Resumo das principais conclusões

A hipótese de formação de sulfetos de Fe no ambiente lagunar foi confirmada pelas análises químicas e mineralógicas. A diminuição da concentração de enxofre na amostra 25A em relação às demais em conjunto com as variações ocorridas nas demais propriedades pode ser indício de que a desembocadura do Arroio Fundo e Rio do Anil sofreu aporte não somente dos sedimentos dos rios mas também de material mais arenoso e provavelmente menos contaminado das encostas.

As amostras em geral exibem elevada CTC, devida principalmente à matéria orgânica. Esse comportamento, aliado à presença de sulfetos de Fe e óxidos/hidróxidos de Fe e Mn, confere ao sedimento elevada capacidade de retenção em relação ao Pb, Cu e Zn. Em geral, o Zn e o Pb se distribuem entre todas as fases sólidas, mas são retidos em maior extensão pelos óxidos/hidróxidos de Fe. O Cu, por sua vez, exibe forte afinidade pela matéria orgânica e também pelos sulfetos.

6. OXIDAÇÃO DO SEDIMENTO DRAGADO E LIBERAÇÃO DE CONTAMINANTES

6.1 Introdução

A elevada concentração de sulfeto de Fe, revelada por meio das análises químicas e mineralógicas, aliada à baixa concentração de carbonatos, chamou a atenção para uma possível acidificação das águas percoladas pelo sedimento dragado, decorrente de processos de oxidação. A reação de oxidação do sulfeto de Fe, apresentada inicialmente no Cap. 3, está reproduzida abaixo:

$$FeS_2 + \frac{15}{4}O_2 + \frac{7}{2}H_2O = Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad 6.1$$

Além dos efeitos da diminuição do pH sobre a liberação de metais pesados discutidos no Cap. 3, a própria acidificação e a liberação de sulfatos (SO_4^{2-}) para as águas de percolantes, durante a oxidação, podem também se constituir em risco para o meio ambiente, a depender do local selecionado para a disposição do sedimento.

Diferentemente das reações de equilíbrio químico (precipitação, complexação) as reações de oxidação geralmente são de longa duração. Dessa forma, os ensaios para avaliação da variação do pH e liberação de metais pesados em decorrência da oxidação, apresentados neste capítulo, foram divididos em ensaios estáticos e ensaios cinéticos. Através dos ensaios estáticos avaliou-se o potencial de acidificação do sedimento dragado e conseqüente liberação de metais pesados, independentemente do tempo. A extensão do fenômeno, em termos de efeitos e tempo, foi avaliada levando-se em conta a cinética da reação.

6.2 *Ensaios de oxidação*

Os ensaios de oxidação foram divididos em ensaios estáticos e ensaios cinéticos, conforme fluxograma apresentado na Fig. 6.1.

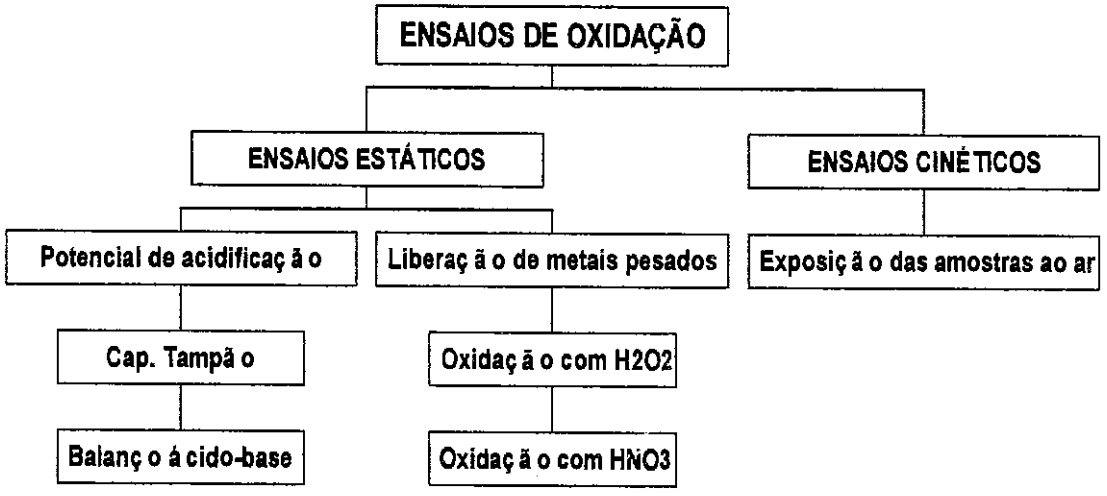


Fig. 6.1 - Ensaios de oxidação

6.2.1 Ensaios estáticos

O ensaios estáticos tiveram como finalidade a determinação do potencial de acidificação do sedimento e liberação de metais pesados, em função da oxidação, sem consideração do tempo envolvido. A rigor, o termo "teste estático" ou "balanço ácido-base" é usado para referir-se aos ensaios que determinam o potencial de acidificação de rochas escavadas ricas em sulfetos. No presente trabalho, esse tipo de ensaio foi denominado apenas como "balanço ácido-base".

Os ensaios estáticos foram divididos em:

- ensaio para determinação da capacidade tampão do sedimento (resistência oferecida à variação do pH)
- balanço ácido-base
- oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
- oxidação com ácido nítrico (HNO_3)

Determinação da capacidade tampão

Na química, o termo tampão é aplicado para designar a capacidade de uma solução de se manter estável quando outros componentes químicos são adicionados ou removidos. Os *pH-buffers*, ou soluções tampões de pH são capazes de resistir à variação do pH à medida em que ácidos ou bases vão sendo adicionados (Yong et al., 1990). Segundo Federer & Hornbeck (1985) em Yong et al. (1990), em se tratando do sistema solo-água, o solo pode atuar como um ácido ou uma base, adsorvendo e/ou dessorvendo ions H^+ e OH^-, oferecendo assim resistência à variação do pH.

Muitos estudos sobre a capacidade tampão de solos vêm sendo realizados por pesquisadores das áreas de agronomia e engenharia florestal. Com relação à disposição de resíduos líquidos e sólidos sobre o solo, entretanto, esse conceito tem sido pouco aproveitado. Quando um ácido penetra no solo o efeito (sobre o pH) pode ser grande ou pequeno, dependendo do pH inicial do solo, da acidez do percolado e da capacidade do solo de resistir à mudança do pH (Yong et al., 1990). Em geral, a capacidade tampão é devida aos constituintes presentes no solo, sendo os minerais carbonáticos os mais importantes. Para o presente trabalho, o conceito de resistência à variação do pH é importante porque, não havendo variações do pH, não se deve esperar ocorrência de drenagem ácida nem liberações significativas de metais pesados para a solução.

Segundo Yong et al. (1990), o valor da capacidade tampão pode ser determinado pontualmente, através da quantidade de ácido ou base necessária para promover a variação de uma unidade de pH ou através da construção de curvas. Quando determinada pontualmente, a capacidade tampão pode ser expressa por:

$$\beta = \frac{dC_B}{d(pH)} = -\frac{dC_A}{d(pH)} \qquad 6.2$$

onde C_A e C_B equivalem à quantidade, em mol^{-1} de ácido (ou H^+) e base (OH^-) adicionada ao sistema, respectivamente. No caso de se trabalhar com a curva pH x quantidade de ácido adicionada em mol/L, a capacidade tampão é a inclinação da curva no intervalo de pH de interesse.

Considerando que o pH inicial do sedimento dragado está próximo da neutralidade (em torno de 7,0), o conceito de capacidade tampão foi aplicado para avaliar-se a resistência do sedimento em resistir à acidificação gerada no interior da massa dragada durante a oxidação dos sulfetos de Fe. Para a determinação da capacidade tampão, às amostras de sedimento foram adicionados ácidos em concentrações variando de 0 a 200 cmol HNO_3/Kg de solo seco (Yong et al., 1990). Os ensaios foram conduzidos em suspensões de sedimento na proporção 1:10 (sólido:solução), utilizando-se 4 g de material seco ao ar e 40 ml de solução. As suspensões foram agitadas a 150 rpm durante 24 horas à temperatura ambiente. O pH foi medido no líquido sobrenadante, obtido por centrifugação a 5000 rpm durante 15 minutos. As curvas de variação do pH em função da quantidade de ácido estão apresentadas na Fig. 6.2.

Observa-se que a amostra 15A oferece maior resistência à variação do pH, seguida das amostras 13A e 25A. Em geral a resistência à variação do pH é maior no início da curva, onde os valores de pH são mais elevados.

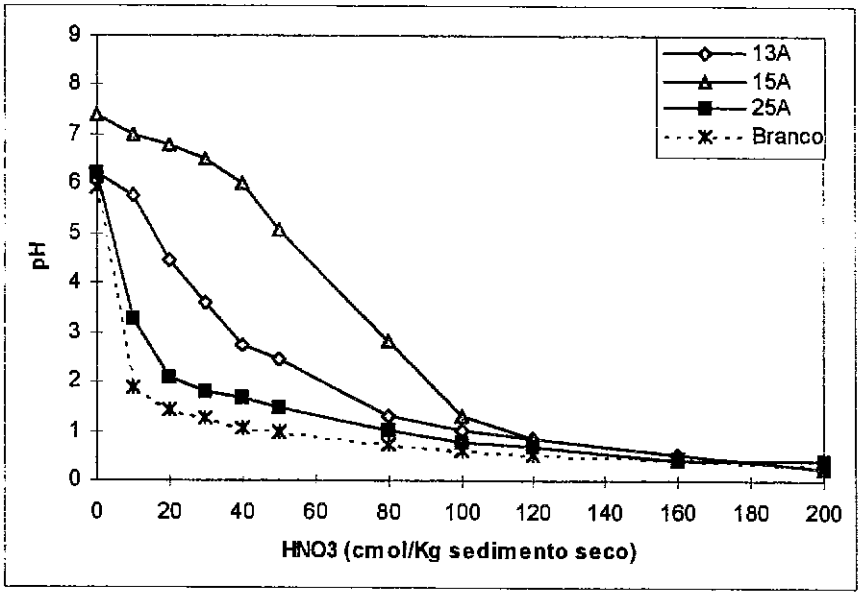


Fig. 6.2 - Curvas de variação do pH em função da concentração de ácido aplicada

Na Figura 6.3 estão reproduzidas as curvas apresentadas por Yong et al. (1990) para argilominerais puros. Segundo o referido autor, o comportamento da caulinita é caracterizado por baixa capacidade tampão em relação aos outros

argilominerais ensaiados, pois um aumento na quantidade de ácido aplicada resulta na rápida diminuição do pH. Comparando-se as Figs. 6.2 e 6.3 observa-se boa concordância das curvas obtidas para as amostras em estudo com a curva da caulinita, em especial para as amostras 13A e 25A, com um ligeiro deslocamento para cima. Como para o sedimento em questão a caulinita é o argilomineral predominante e como esse material não apresenta teor de carbonatos considerável, espera-se que o pequeno aumento em relação à curva do argilomineral puro seja devido à elevada CTC, decorrente da presença de matéria orgânica e óxidos/hidróxidos de Fe e Mn.

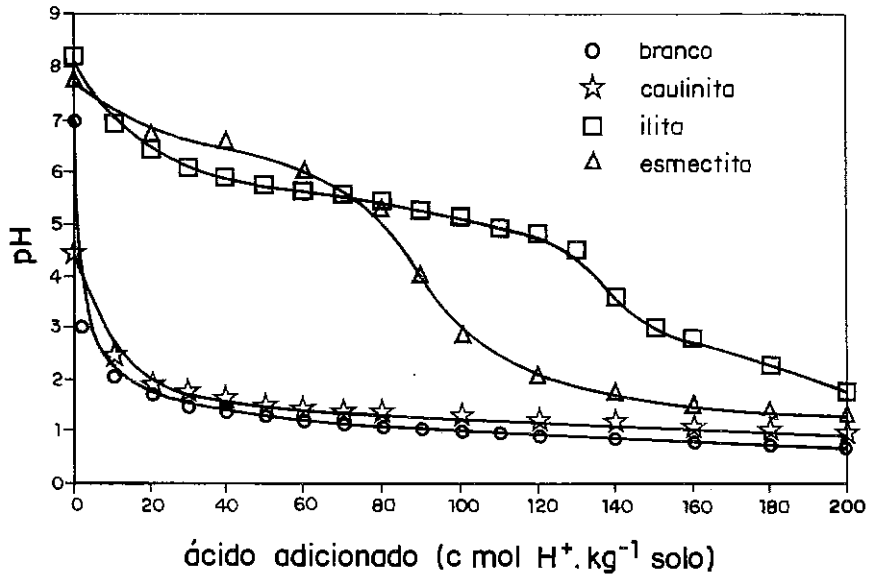


Fig. 6.3 - Curvas de variação do pH em função da concentração de ácido aplicada para argilominerais puros (Yong et al., 1990)

Balanço ácido-base

O balanço ácido-base é um procedimento desenvolvido para avaliar as quantidades relativas entre substâncias geradoras de ácidos e substâncias capazes

de consumir a acidez gerada, sem levar em conta os tempos envolvidos no processo. De acordo com MEND (1991), o balanço ácido-base consiste no primeiro tipo de ensaio usado em projetos onde a drenagem ácida é um aspecto relevante, sendo os seus resultados usados como indicativos de potenciais problemas.

Conforme exposto no Cap. 3, a presença de sulfetos nos resíduos de mineração não implica necessariamente na ocorrência imediata de drenagem ácida. A geração de ácidos pode ser inibida ou seus produtos alterados por meio de reações com outros componentes presentes no resíduo ou, em outras palavras, em função da capacidade tampão do material.

No balanço ácido-base, é feita uma estimativa do potencial máximo de acidificação (PMA) a partir da quantidade máxima de ácido que pode ser gerada por uma amostra contendo material reativo (sulfeto de Fe). Esse máximo teórico equivale à quantidade de ácido que seria produzida se todo o sulfeto de Fe presente na amostra reagisse com o O_2 (admitindo-se que não houvesse outras substâncias capazes de contribuir para a acidificação). A acidez é normalmente reportada como a quantidade de carbonato de cálcio que seria necessária para neutralizar a acidez gerada pelo sulfeto de Fe (FeS_2) de acordo com a reação:

$$8CaCO_3 + 4FeS_2 + 15O_2 + 14H_2O \Leftrightarrow 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 8H_2CO_3 + 8Ca^{2+} \qquad 6.3$$

Segundo a estequiometria dessa reação, seria necessário um mol de $CaCO_3$ para oxidar um mol de enxofre, o que significa que a acidez produzida por 32,02g de enxofre é neutralizada por 100,09g de $CaCO_3$. Dessa forma, o potencial de acidificação é avaliado em termos da quantidade de $CaCO_3$ necessária para neutralizar toda a acidez produzida pelo FeS_2. O potencial máximo de acidificação é calculado pela expressão:

$$PMA = \%S \times 31{,}25 \qquad 6.4$$

que fornece a quantidade de $CaCO_3$ necessária para neutralizar 1000 t de rocha.

O potencial de neutralização (PN) de uma rocha é a medida da sua habilidade de neutralizar ácidos fortes. A quantidade de bases neutralizadoras, incluindo os carbonatos, é determinada pelo tratamento da amostra com ácido clorídrico (HCl) em excesso até que nenhuma efervescência seja observada. O "equivalente carbonato de cálcio da amostra" é obtido pela determinação de ácido consumido no processo, convertido para a mesma unidade que o potencial de produção de ácido (toneladas de $CaCO_3$ por 1000t de rocha). A estimativa do potencial de neutralização inclui principalmente os carbonatos, uma vez que a acidez é determinada até que a efervescência (produção de CO_2 gasoso) cesse. Nesse caso, outros minerais que contribuem para a neutralização não são considerados.

Os procedimentos adotados para efeito do balanço ácido-base foram feitos segundo o método proposto por Sobeck et al. (1978). O potencial de acidificação líquido (PAL) é obtido pela diferença entre o potencial de neutralização (PN) e o potencial máximo de acificação (PMA):

$$PAL = PN - PMA \qquad 6.5$$

Se PMA > PN o material apresenta risco de acidificação. Se PN > PMA, as substâncias neutralizadoras estão em maior abundância, diminuindo ou anulando o risco de acidificação do material. Uma outra forma de interpretar os resultados dos ensaios estáticos é através do gráfico apresentado na Fig. 6.4. Traçando-se uma reta com inclinação 1:1 entre os eixos de potencial máximo de acidificação (PMA) e potencial de neutralização (PN) tem-se a linha limite que separa os materiais de elevada capacidade de acidificação dos materiais de baixa ou nenhuma capacidade de acidificação (PN = PMA). Como um fator de segurança, é ainda traçada uma reta com inclinação 2:1 que define uma faixa de incerteza associada aos materiais que, a princípio, seriam classificados como de baixo potencial de geração de acidez.

Os resultados do balanço ácido-base realizado para as amostras em estudo estão apresentados na Fig. 6.4. Observa-se que as três amostras ensaiadas (inclusive a amostra 25A, com menor teor de enxofre não oxidado) situam-se na faixa caracterizada por elevado potencial de acidificação. Devido aos princípios inerentes ao método, esse comportamento está diretamente relacionado à elevada concentração de sulfetos de Fe associada à baixa concentração de carbonatos no

sedimento dragado. Embora não tenham sido realizados ensaios diretos para medida do teor de carbonatos, a não observância desse mineral no Microscópio Eletrônico de Varredura, aliada à efervescência nula detectada por meio da aplicação de ácido clorídrico (HCl), são indícios da baixa concentração de carbonatos. Esse aspecto foi inicialmente observado por Fernandes (1991) com base nos ensaios de extração seqüencial seletiva.

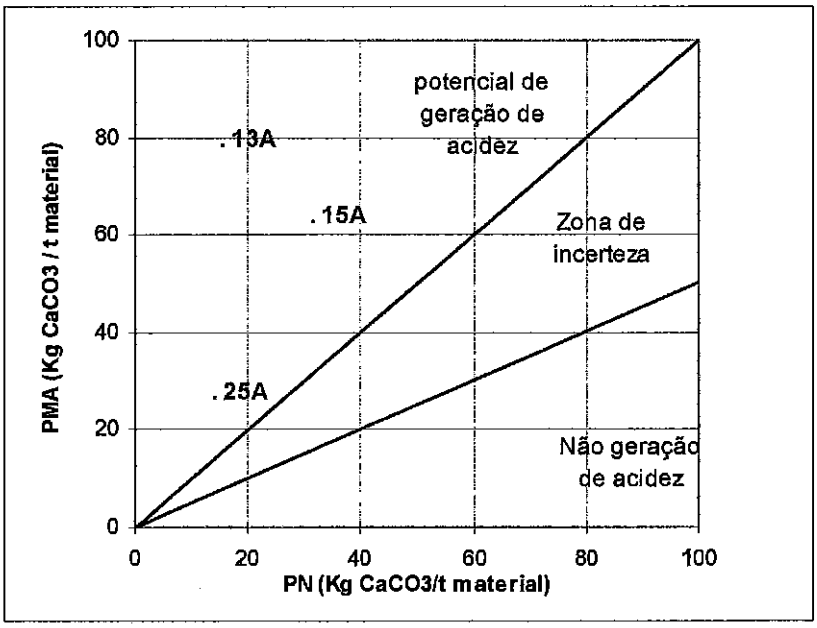


Fig. 6.4 - Interpretação do balanço ácido-base (adaptado de Sobeck et al.,1978)

Uma das restrições feitas a esse método é que ele não inclui os efeitos neutralizadores de mais longo tempo, como por exemplo as reações de decomposição do feldspato de potássio e dos argilominerais, descritas no Cap. 3. Assim sendo, um "balanço ácido-base" mais realista seria aquele que considerasse os efeitos de acidificação e neutralização ao longo do tempo. Nesse sentido, os ensaios cinéticos apresentam-se mais adequados.

Tratamento com H_2O_2

Devido à presença da molécula de O_2, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é freqüentemente utilizado como agente oxidante na decomposição da matéria orgânica e sulfetos. A oxidação por meio do O_2 provoca reações de tal forma que a matéria orgânica tende a se degradar transformando-se em CO_2 e os sulfetos oxidam-se, transformando-se em sulfatos. Durante essa transformação, há uma tendência à liberação dos metais pesados. O tratamento com H_2O_2 foi adotado, no presente capítulo, para uma avaliação da quantidade de sulfeto de Fe oxidada em presença do O_2 dissolvido e liberação de metais pesados em função da oxidação.

Utilização do H_2O_2 na oxidação do sulfeto de Fe

Como a quantificação dos sulfetos de Fe, para efeito do balanço ácido-base, é difícil de ser feita de forma precisa, aproximações conservativas são freqüentemente usadas. Por ser de fácil execução, o tratamento com H_2O_2 é comumente adotado nos laboratórios das mineradoras, onde os recursos em termos de equipamentos são mais escassos.

Segundo Hutchinson & Ellison (1991), a quantificação do enxofre através do uso de H_2O_2, por incluir o enxofre já oxidado (sulfato) e formas não reativas de enxofre (p.e. enxofre presente no carvão), em geral superestima o teor de sulfeto de Fe, superestimando também o potencial de acidificação.

No presente trabalho, por ter-se dados relativos à concentração de sulfeto de Fe obtidos de forma mais acurada, a determinação do teor de pirita a partir do tratamento com H_2O_2 foi feita para efeito de avaliação desse método aplicado ao caso de sedimentos dragados.

Segundo Filkelman & Giffen (1986), no uso do H_2O_2 como agente oxidante, tem-se duas alternativas para determinação do teor do sulfeto de Fe:

a) através do monitoramento da velocidade de variação do pH à medida em que a amostra é oxidada (método semi-quantitativo); e
b) pela determinação do teor de sulfato na solução resultante

Para o sedimento em estudo o teor de sulfeto de Fe foi avaliado com base na produção de sulfato, através da seguinte proporção:

- peso molecular do S: 32,06g
- peso molecular do SO_4: (32,06 + 18 x 4) = 104,06g
- relação SO_4/S = 3,24

Dessa forma, com base na produção de sulfato foi calculado o teor de enxofre oxidado. Esse teor foi expresso em termos percentuais em relação ao enxofre total (não oxidado) presente na amostra.

Devido à excessiva quantidade de matéria orgânica, o peróxido foi adicionado lentamente (de 5 em 5µl) para que não houvesse perda do material sólido com a efervescência resultante da oxidação da matéria orgânica (elevada produção de CO_2). O tratamento foi feito a quente, tendo-se adotado a temperatura de 65 +/- 3°C ao invés dos 85 +/- 3°C propostos por Tessier et al. (1979). Essa opção foi feita com base na observação de Black (1975) de que o peróxido se decompõe rapidamente para temperaturas acima de 70°C. Como grande parte do ensaio foi realizada em tubos abertos pela necessidade de se adicionar o peróxido em pequenas quantidades, o cuidado em termos da temperatura foi tomado para que não se perdesse muito O_2 para a atmosfera. Após completada a introdução do volume de H_2O_2 desejado, os tubos foram fechados e deixados em repouso até retornar à temperatura ambiente. Procedeu-se então a centrifugação e o sobrenadante foi diluído em balão de 50 ml para posterior análise.

Para se avaliar a quantidade de peróxido necessária para oxidar o enxofre, diferentes quantidades de água oxigenada foram aplicadas a 1g de sedimento seco (amostra 13A). As concentrações de sulfato foram analisadas por colorimetria no prazo de uma semana. Os resultados estão apresentados na Fig. 6.5. A porcentagem de enxofre liberado sob a forma de sulfato está apresentada como forma de percentual em relação à concentração total de enxofre presente na amostra, determinada com o equipamento LECO.

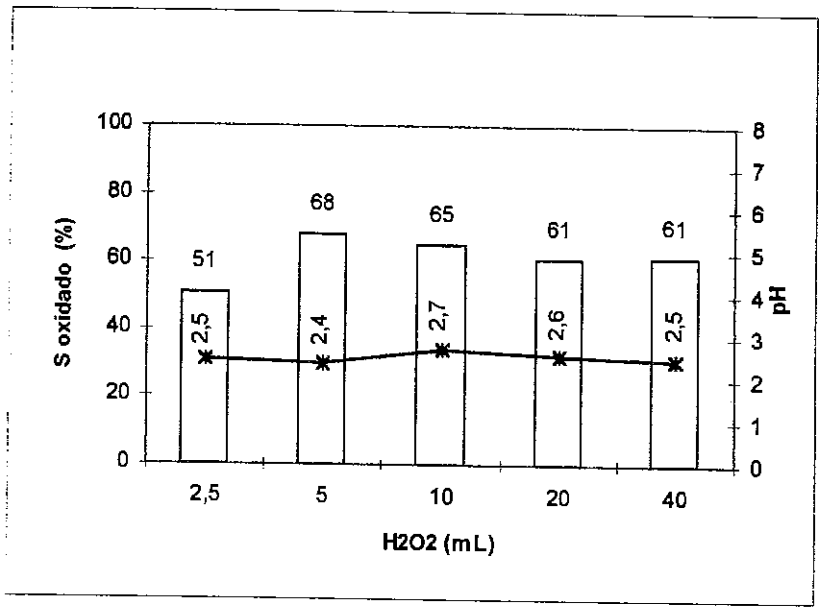


Fig. 6.5 - Porcentagem de enxofre oxidado para diferentes quantidades de H_2O_2 (amostra 13A)

Observa-se uma tendência à estabilização na produção de sulfato a partir da aplicação de 5ml de H_2O_2, com uma liberação média de cerca de 60-70% do enxofre total. A julgar por esse comportamento, e levando em conta que o tratamento com H_2O_2 proposto por Tessier et al. (1979) para os ensaios de extração seqüencial recomenda a utilização de 8 ml de H_2O_2, avaliou-se que 10 ml de peróxido seriam suficientes para fornecer o O_2 necessário à oxidação da matéria orgânica e sulfetos de Fe presentes. Essa quantidade foi adotada no tratamento da amostra 25A e os resultados obtidos, em comparação com a amostra 13A (10 ml), estão apresentados na Fig. 6.6.

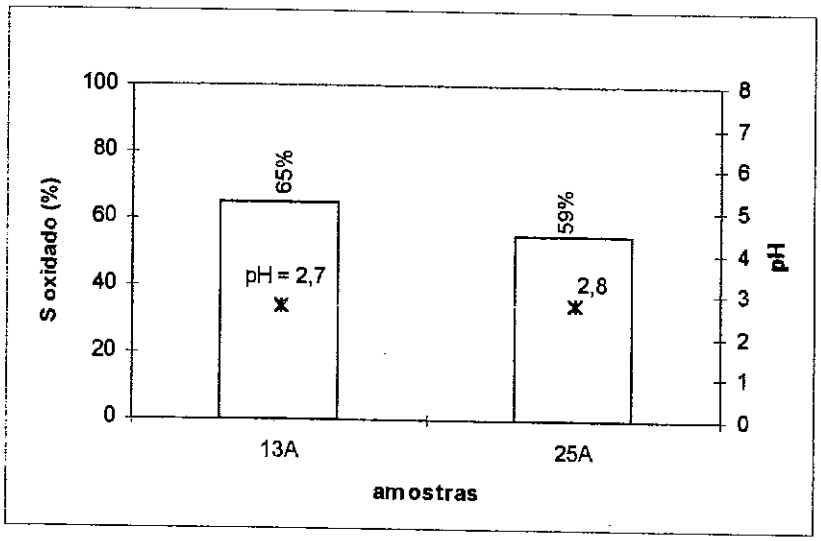


Fig. 6.6 - Porcentagem de enxofre oxidado no tratamento com H_2O_2 (amostras 13A e 15A)

Observa-se uma liberação entre 50-70% do enxofre presente para as duas amostras ensaiadas. Dessa forma, se esse método fosse usado para a estimativa da concentração de sulfeto reativo no sedimento dragado, haveria, ao contrário dos problemas apontados anteriormente, uma subestimativa do teor de enxofre não oxidado em relação à determinação pelo LECO. É possível que, pela necessidade de se trabalhar com os tubos abertos, essa subestimativa seja decorrente do desprendimento do enxofre sob a forma de gases sulfídricos. Assim sendo, poderia-se dizer que a presença de matéria orgânica implica, ainda que de forma indireta, na subestimativa da previsão do potencial de acidificação a partir do tratamento com peróxido de hidrogênio.

Efeito da oxidação na liberação de metais pesados

Além do aspecto da quantificação de enxofre não oxidado, o tratamento com H_2O_2 também é adotado no ensaio de extração seqüencial para remoção dos metais associados à fração oxidável (fração associada à matéria orgânica e sulfetos). Para verificação da liberação de metais com a aplicação direta de H_2O_2, análises dos elementos Fe total, Zn, Cu e Pb foram realizadas no sobrenadante das amostras tratadas com H_2O_2. As leituras foram feitas por absorção atômica modelos Perkin Elmer 5000/5500. Como a fração potencialmente móvel reflete a concentração de metais introduzida por meio da ação antrópica, a liberação de metais pesados, neste e nos demais ensaios descritos neste capítulo, é apresentada como um percentual da fração potencialmente móvel. Os valores obtidos para cada amostra estão apresentados na Fig. 6.7 juntamente com o pH.

Observa-se, para a amostra 13A, a liberação de cerca de 100% do Cu e Pb e de cerca de 70% do Zn em relação à fração potencialmente móvel. Para a amostra 25A, o Pb foi liberado em cerca de 90% do equivalente à fração potencialmente móvel enquanto que a liberação de Cu e Zn foi da ordem de 60-75%. Dentre os elementos analisados, o Fe foi menos liberado com esse tratamento, tanto para a amostra 13A como para a amostra 25A, com concentrações em solução em torno de 40% e 15%, respectivamente.

Para a interpretação desses resultados é importante colocar que, no ensaio de extração seqüencial, a adição de H_2O_2 é seguida da adição de acetato de amonia para evitar uma readsorção dos metais liberados durante o processo. Isso é feito porque, como o peróxido de hidrogênio não é capaz de atacar os minerais silicatos nem os argilominerais, uma parte dos metais liberados pode ser readsorvida pelos argilominerais por troca catiônica. Como a adição de acetato de amonia foi suprimida no tratamento direto com H_2O_2, é possível que as diferenças observadas sejam decorrentes de uma readsorção dos metais liberados.

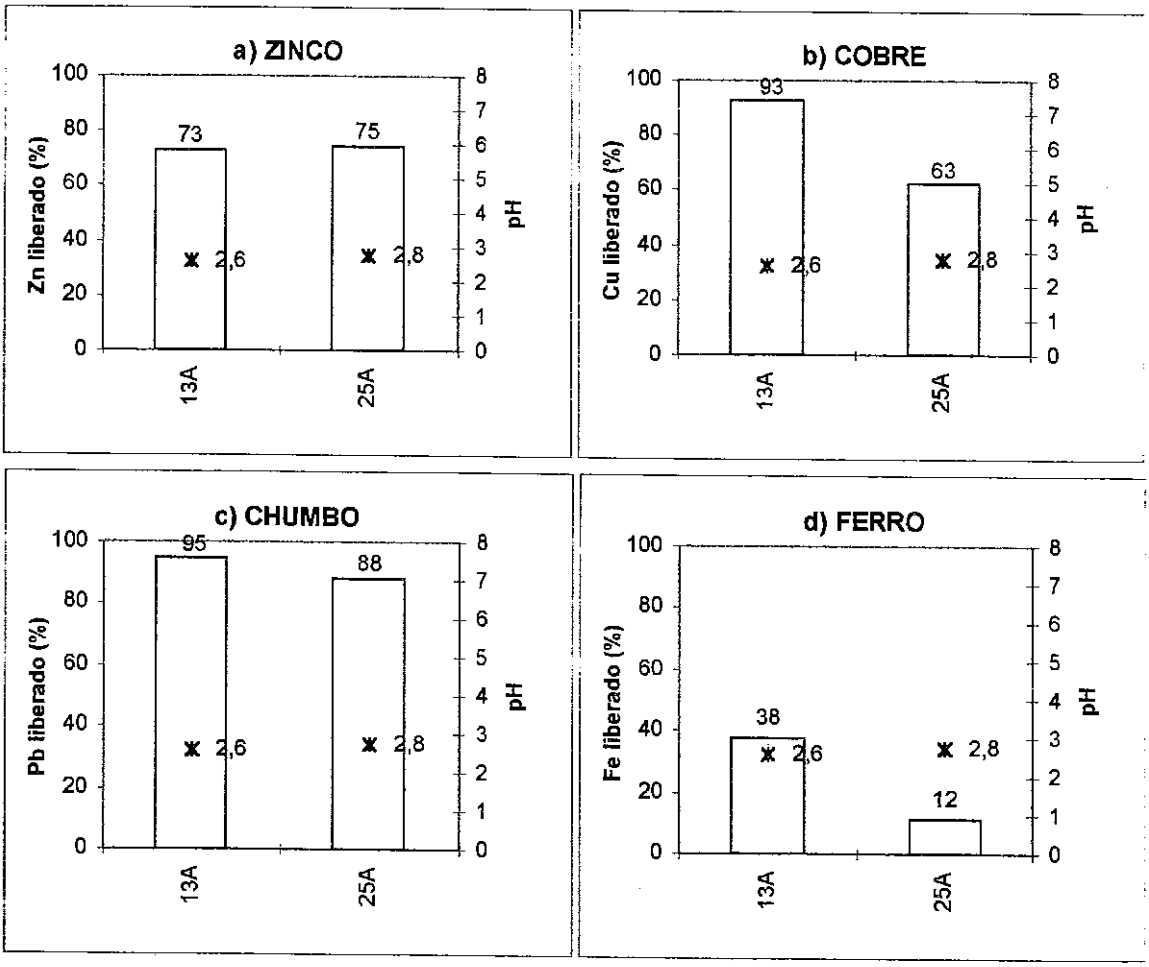


Fig. 6.7 - Liberação de metais pesados em função do tratamento com H_2O_2

Uma outra hipótese plausível seria a de que a existência de hidróxidos não consumidos poderia ter conduzido a uma readsorção de parte dos elementos analisados às frações remanescentes, e não somente dos argilominerais. Essa

hipótese seria mais razoável para explicar a diferença tão acentuada do Fe em ambos os tratamentos.

Cabe colocar que a adição de acetato de amonia foi suprimida no tratamento direto com H_2O_2 por estar-se principalmente interessado no teor de enxofre oxidável da amostra. Além do mais, a readsorção dos metais liberados aproxima-se mais das condições esperadas no campo, sendo esse um dos fatores responsáveis pela elevada retenção de metais pesados freqüentemente observada em solos e sedimentos, em geral. Esse assunto será discutido novamente quando do estudo da cinética de oxidação do enxofre e matéria orgânica e conseqüente liberação de metais pesados (item 6.3.1).

Observa-se ainda que o tratamento com H_2O_2 provoca uma diminuição significativa do pH, que oscilou entre 2 e 3 para as diferentes concentrações de peróxido aplicadas. Tendo em vista que o pH inicial do peróxido era de 2,0, essa diminuição em relação ao pH inicial do sedimento (em torno de 7,0) pode não ter sido devida somente à oxidação do sulfeto de Fe, mas também da baixa capacidade tampão das amostras em relação à adição de ácidos.

Oxidação com HNO_3

Para uma avaliação dos efeitos da oxidação e diminuição do pH sobre a liberação de metais pesados, as amostras 13A e 25A foram submetidas a concentrações crescentes de HNO_3, através do mesmo procedimento adotado para determinação da capacidade tampão. Para o líquido sobrenadante foram medidos o pH de equilíbrio (pH resultante após 24 horas de agitação) e a concentração de metais pesados (Pb, Cu e Zn) em solução. As Figs. 6.8 e 6.9 apresentam as concentrações liberadas (% em relação à fração potencialmente móvel) em função da quantidade de ácido aplicada. Nessas figuras estão também apresentadas as curvas de variação do pH com a concentração de ácido adicionada (curva de capacidade tampão) para cada amostra.

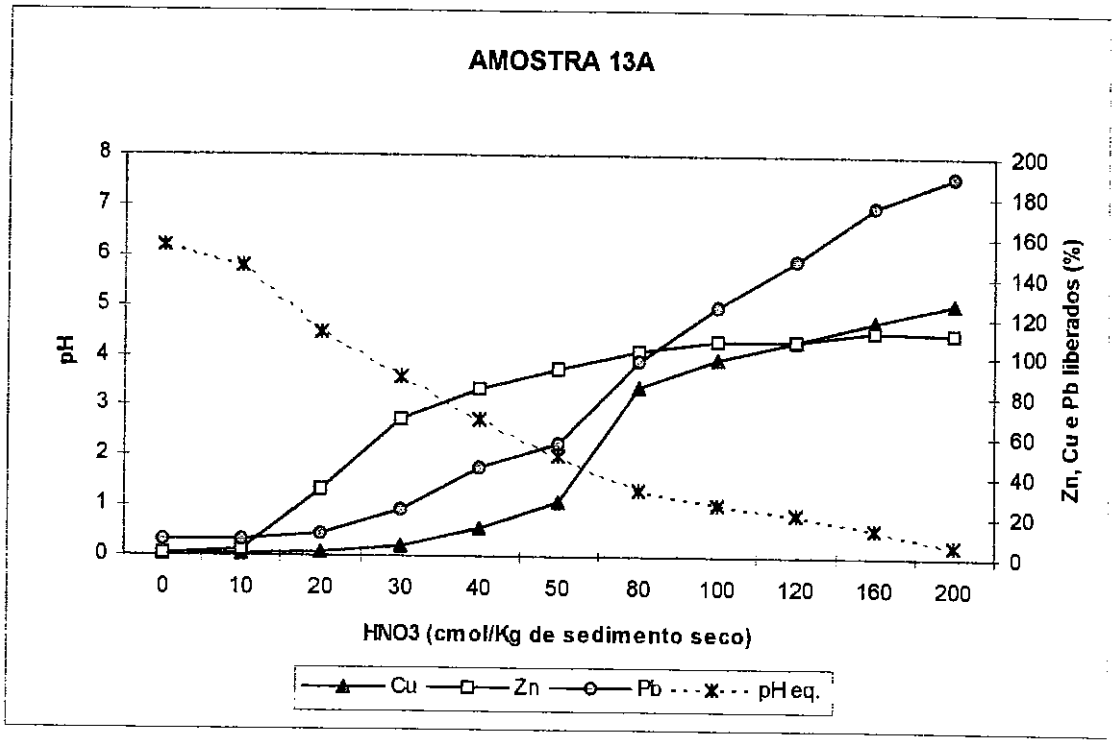


Fig. 6.8 - Liberação de metais pesados em função do pH - amostra 13A

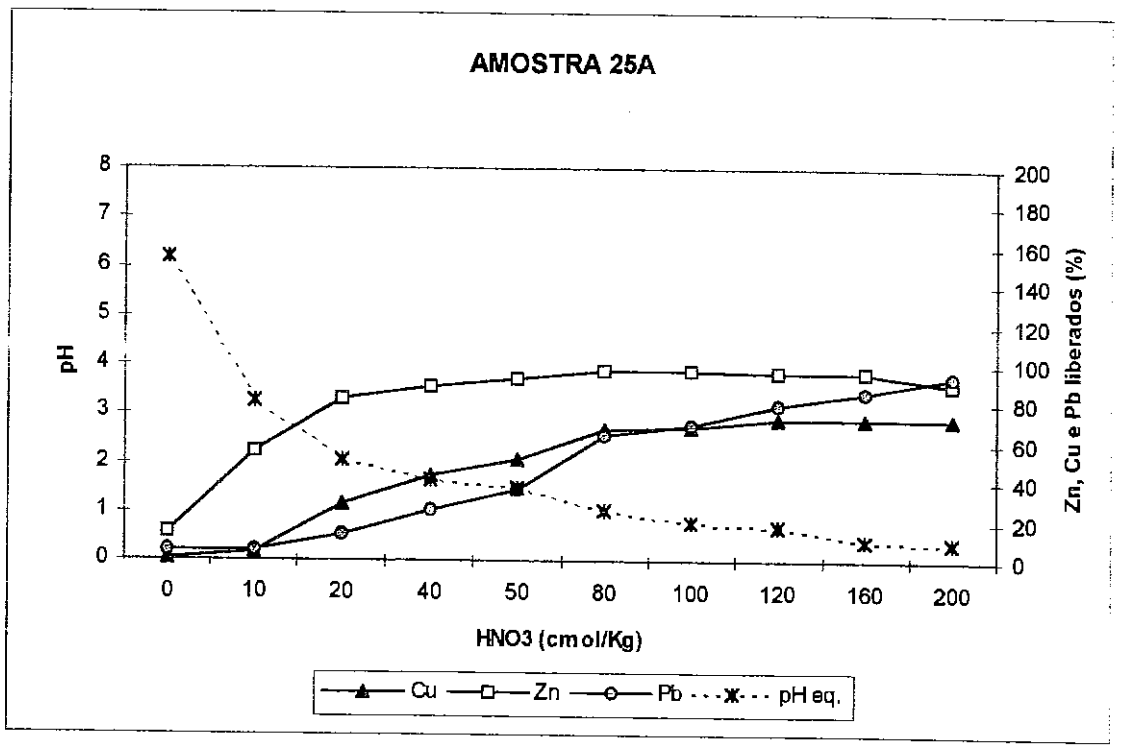


Fig. 6.9 - Liberação de metais pesados em função do pH - amostra 25A

Confirma-se a tendência de aumento da liberação de metais pesados com a diminuição do pH. Em função da resistência oferecida à variação do pH, a amostra

13A necessita de maior quantidade de ácido para que haja um abaixamento no pH e conseqüente liberação de metais pesados. Entretanto, depois que o pH diminui, essa amostra apresenta maior tendência à liberação de metais pesados que a amostra 25A.

A amostra 25A, por sua vez, devido à menor capacidade de tamponamento, responde rapidamente com um abaixamento do pH à medida em que pequenas quantidades de ácido são adicionadas. Entretanto, para valores de pH semelhantes, há uma menor liberação de metais em comparação com a amostra 13A.

Para valores muito baixos do pH a liberação dos metais para a amostra 13A foi muito elevada, liberando inclusive uma fração maior do que a fração potencialmente móvel, ou seja, parte da fração residual. Por esse motivo a faixa de variação do eixo das concentrações foi de 0-200% e não de 0-100%.

Observa-se ainda que o Zn foi o elemento de maior solubilização com esse tratamento. O Cu e o Pb também exibiram tendência à solubilização com a diminuição do pH, ainda que para esses elementos tenha sido necessário ambiente bastante ácido para que se verificassem liberações acentuadas para a solução.

Um outro aspecto observado nas Figs. 6.8 e 6.9 é que a solubilização dos compostos metálicos em função do pH não é uma curva contínua, ou seja, existe uma faixa de variação do pH para a qual ocorre uma liberação mais acentuada na quantidade de metais para a solução. Essa faixa varia para cada elemento em questão, estando, provavelmente, relacionada ao pH de dissolução dos compostos metálicos. Para o Pb e Cu, a descontinuidade na curva ocorre para uma faixa de pH entre 1,2 e 2,0, para ambas as amostras. Para o Zn, a solubilização dos compostos ocorre para valores mais elevados do pH (entre 3,8 e 5,5 para a amostra 13A e entre 2,0 e 4,9 para a amostra 25A).

É importante frisar que valores de pH abaixo de 3,0 são incomuns na natureza porém podem ser encontrados em drenagens ácidas provenientes das pilhas de rejeitos de mineração (Fernandes, comunicação pessoal). Dessa forma, na Tab. 6.1 são feitas comparações entre a liberação de metais pesados pelo tratamento com

H_2O_2 (cujo pH manteve-se na faixa de 2 e 3) e a liberação com HNO_3, para a mesma faixa de pH.

Tab. 6.1 - Porcentagem de metais liberados (em relação à fração potencialmente móvel) para pH entre 2 e 3

Elemento	Zn (%)		Pb (%)		Cu (%)	
tratamento	13A	25A	13A	25A	13A	25A
H_2O_2 2 > pH > 3	70 - 80	70 - 80	90 - 100	80 - 90	90 - 100	60 - 70
HNO_3 2 > pH > 3	80 - 90	60 - 80	10 - 60	10 - 15	30 - 35	10 - 30

Comparando-se a liberação de metais pesados em função da adição de H_2O_2 e HNO_3, observa-se que, para uma mesma faixa de pH, o tratamento com H_2O_2 libera quantidades bem superiores de Pb e Cu. Os dois métodos igualam-se em termos de eficiência apenas na liberação do Zn. Devido à elevada sensibilidade do Zn mesmo às pequenas variações no pH, poderia-se supor que esse elemento encontra-se mais fracamente ligado aos sólidos que o Pb e o Cu.

Com base nessas informações, avalia-se que o tratamento com H_2O_2 foi mais eficiente na liberação dos elementos em estudo que o tratamento com HNO_3, para valores equivalentes do pH. Dessa forma, o que se pode considerar a partir das observações acima é que o tratamento com H_2O_2 apresenta-se mais adequado para uma avaliação da condição crítica dos efeitos da oxidação do que o tratamento com HNO_3, para o sedimento em estudo.

É importante colocar que, em decorrência da falta de controle sobre todas as reações químicas que ocorrem simultaneamente durante a aplicação de um determinado reagente, as simulações desse tipo ficam sujeitas a uma série de restrições. Dessa forma, a sua utilização em termos quantitativos é desaconselhável, servindo apenas para fornecer indicativos da tendência do processo. Os ensaios de oxidação expõem o sedimento ao O_2 atmosférico, apesar de lentos, são mais adequados a simulação, em laboratório, do que se espera que aconteça no campo.

6.2.2 Ensaios cinéticos

Os estudos envolvendo a cinética das reações de oxidação do sulfeto de Fe e a cinética das reações de neutralização permitem estimar o tempo envolvido no processo de acidificação, conseqüente liberação de metais pesados e a extensão em que se espera que o fenômeno ocorra.

Como foi visto anteriormente, a matéria orgânica interfere de várias formas no processo de oxidação do sulfeto de Fe. Além das interferências citadas no Cap. 3, a elevada concentração de matéria orgânica no sedimento dragado também restringiu a execução de ensaios nos moldes do que vem sendo feito nos estudos relativos aos rejeitos de mineração ricos em sulfetos. Estão descritos abaixo os aspectos mais relevantes relacionados à influência da matéria orgânica na realização ou interpretação dos ensaios de oxidação em laboratório.

1. Conforme apresentado no Cap. 3, em regiões de baixa concentração de O_2, a matéria orgânica pode atuar como agente oxidante, promovendo a redução do sulfato a sulfeto e a redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+}. Por outro lado, à medida em que vão se desenvolvendo condições aeradas no sistema, a matéria orgânica compete com outros componentes inorgânicos para o consumo de O_2 . Dessa forma, ao se definir os ensaios de oxidação ao longo de um determinado tempo havia preocupação em fornecer oxigênio suficiente para suprir a demanda do sedimento como um todo, de forma que a velocidade de oxidação não fosse condicionada pela entrada de O_2 no sistema nem os produtos da reação de oxidação do FeS_2 alterados por reações com a matéria orgânica, em casos de não aeração homogênea da amostra.

2. A julgar pela reação de oxidação do FeS_2 apresentada na Eq. 6.1, é necessária a presença de ar e água para que a reação ocorra. Conforme exposto no Cap. 3, o coeficiente de difusão do O_2 na água é muito menor que no ar. Dessa forma, à medida em que os poros vão sendo preenchidos com água, há uma diminuição considerável na velocidade de oxidação. Por outro lado, ao passo em que uma diminuição no grau de saturação da amostra acelera a velocidade da reação, ela impossibilita o acompanhamento do teor de sulfato, que é medido em solução.

Uma opção para ensaio seria o fluxo alternado de água e ar pela amostra. Nesse caso o fluxo de O_2 deveria ser interrompido, de tempos em tempos, para acompanhamento da concentração de sulfato. Para o sedimento dragado, esse tipo de ensaio tem uma forte restrição: em decorrência do elevado teor de matéria orgânica, a amostra se contrai durante a secagem, ou seja, no intervalo de tempo em que é introduzido o O_2. Devido ao fenômeno de histerese observado nos solos ricos em matéria orgânica, depois de seca e re-umedecida, é provável que a matéria orgânica não reassuma a estrutura original dentro da amostra, provocando a ocorrência de fissuras e caminhos preferenciais para o fluxo do O_2 que poderiam interferir nos resultados. Para se trabalhar sem os efeitos da contração, seria necessário manter-se a amostra com um teor de umidade abaixo do limite de contração (equivalente a 36% para a amostra 13A - Tab. 5.2), o que, em outras palavras, tornaria inviável a lixiviação da amostra para acompanhamento da concentração de sulfato.

Em vista do exposto acima, o ensaio que se apresentou mais adequado para o problema em questão foi o de simples exposição da amostra ao ar ao longo do tempo. Nesses ensaios a evolução da oxidação foi acompanhada pela medida da produção de sulfato. Isso foi feito porque a introdução de íons H^+ no sistema não implica em uma resposta imediata em termos de variação do pH. Os sulfatos, por serem íons mais estáveis em solução, são mais indicados para o acompanhamento das reações de oxidação dos sulfetos de Fe do que a medida do pH. É importante colocar também que, no acompanhamento da velocidade da reação pela produção de sulfato, fica implícito o efeito competitivo da matéria orgânica para o consumo de O_2.

Um outro aspecto observado através da equação 6.1 é o de que a reação de oxidação do FeS_2 necessita de água para ocorrer. Com base na estequiometria da reação, foram efetuados cálculos para determinação da quantidade de água que seria necessária para oxidar uma amostra hipotética de 100g. Observa-se que, para consumir 2 moles de S são necessários 7/2 moles de H_2O. Trabalhando-se com o peso molecular do S e da molécula de H_2O e considerando-se a concentração de 2,46% em peso de enxofre não oxidado, seriam necessárias 2,41 g de H_2O para consumir todo o enxofre presente em uma amostra de 100g. Tendo em vista que os teores de umidade das amostras secas ao ar variaram entre 3 e 4%, para uma amostra de 100g tem-se, no mínimo, 3g de água devidas à umidade ao ar, quantidade

suficiente para que a reação aconteça. Apesar disso, as amostras foram borrifadas com água semanalmente para garantir o suprimento acima do necessário. O destorroamento foi feito com o objetivo de se aumentar a superfície exposta à oxidação e o material foi disposto no recipiente de forma a se ter uma camada delgada, facilitando assim a entrada de O_2 no sistema.

Os tempos de exposição para cada amostra estão apresentados na Tab. 6.2. Para cada intervalo de tempo foram retiradas alíquotas equivalentes a 10 g de sedimento, as quais foram lixiviadas com água destilada, em tubo centrífuga, na proporção sólido:líquido de 1:4 (10g de sedimento:40 ml de água destilada). A suspensão foi submetida a 24 horas de agitação e depois centrifugada a 5000 rpm durante 15 minutos. Para a solução sobrenadante foram medidos o teor de sulfatos, pH, condutividade elétrica (CEE) e metais pesados. O sulfato foi medido pelo método colorimétrico. O pH e a CEE, por meio de eletrodos apropriados e a concentração de metais pesados (Pb, Cu e Zn), por Absorção Atômica, modelo Perkin Elmer 5000/5500. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figs. 6.10. a 6.12 para as amostras 13A, 15A e 25A. Para uma melhor visualização do comportamento de cada amostra perante a oxidação incluiu-se, nessas figuras, os valores relativos ao tratamento com H_2O_2. Os resultados obtidos para as amostras contaminadas em laboratório (13A-CL e 25A-CL) estão apresentados na Fig. 6.13 em comparação com as amostras 13A e 25A.

Tab. 6.2 - Tempos de exposição ao ar

AMOSTRA	TEMPO DE EXPOSIÇÃO
13A	8 dias, 40 dias, 80 dias, 6 e 10 meses
15A	8 dias, 8 meses
25A	8 dias, 40 dias, 80 dias, 6 e 8 meses
13A-CL	8 dias, 40 dias e 80 dias
25A-CL	8 dias, 40 dias e 80 dias

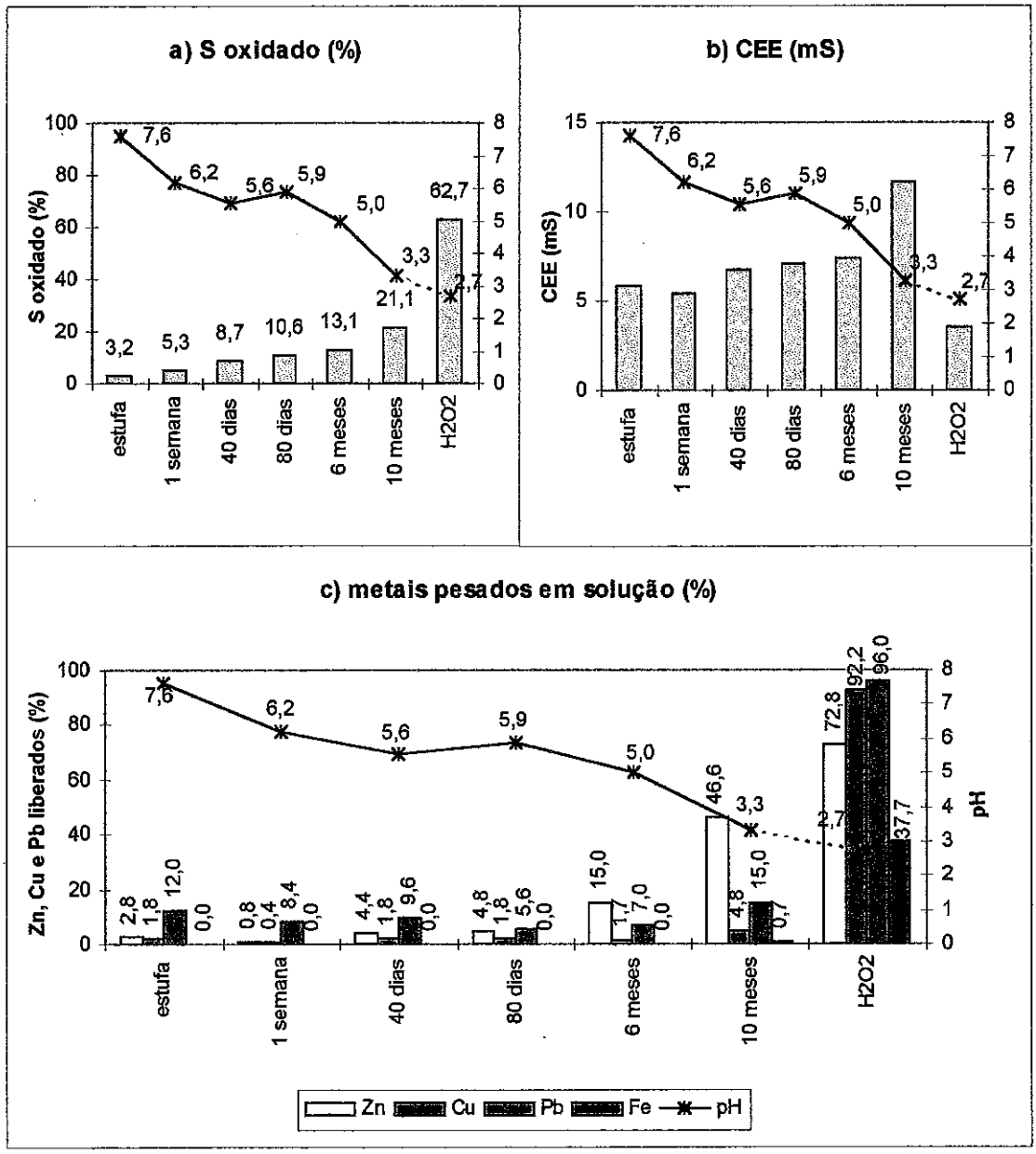


Fig. 6.10 - Enxofre oxidado, pH, condutividade elétrica (CEE) e metais pesados em solução em função do tempo de exposição ao ar e tratamento com H_2O_2 - amostra 13A

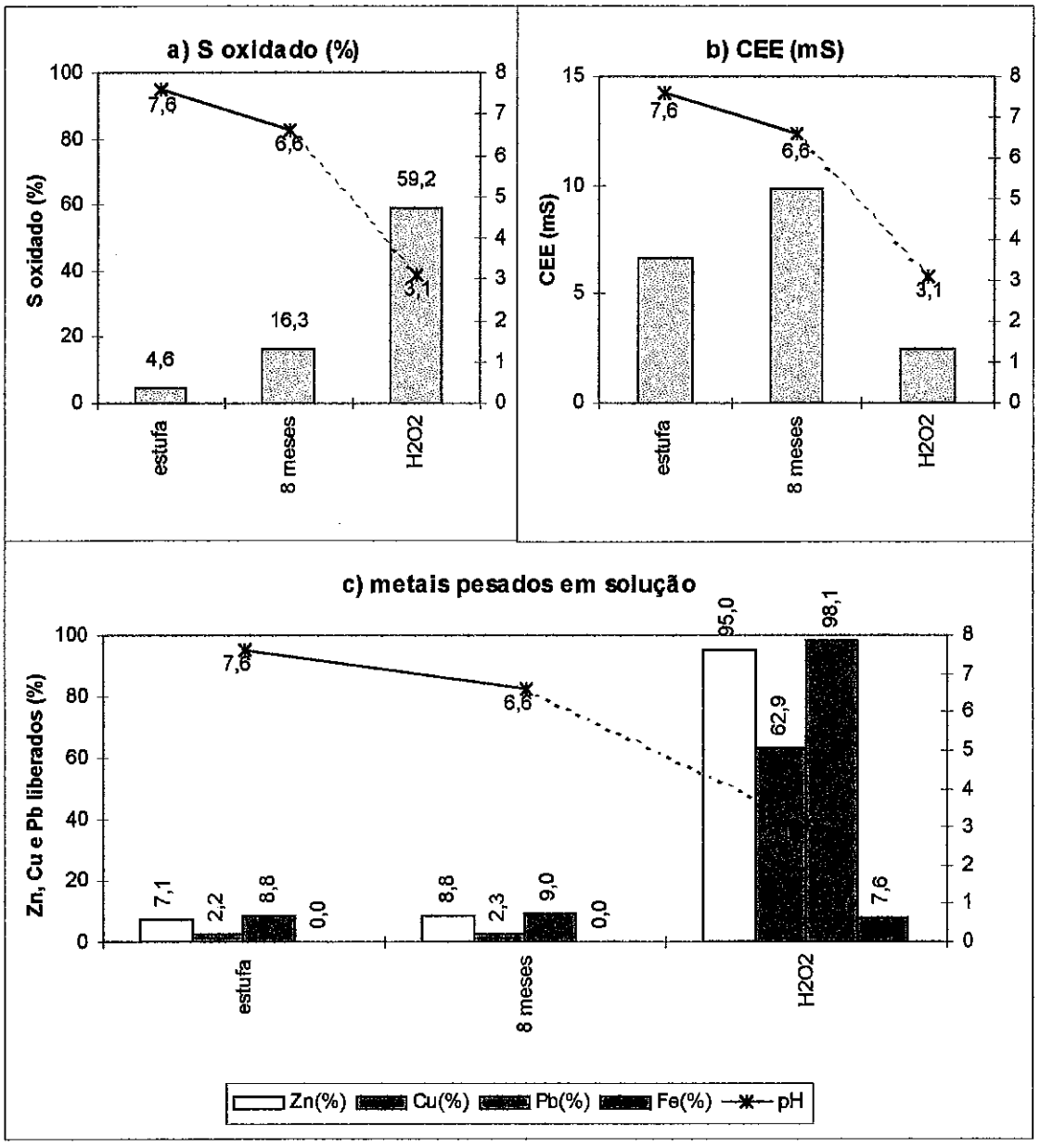


Fig. 6.11 - Enxofre oxidado, pH, CEE e metais pesados em solução em função do tempo de exposição ao ar e tratamento com H_2O_2 - amostra 15A

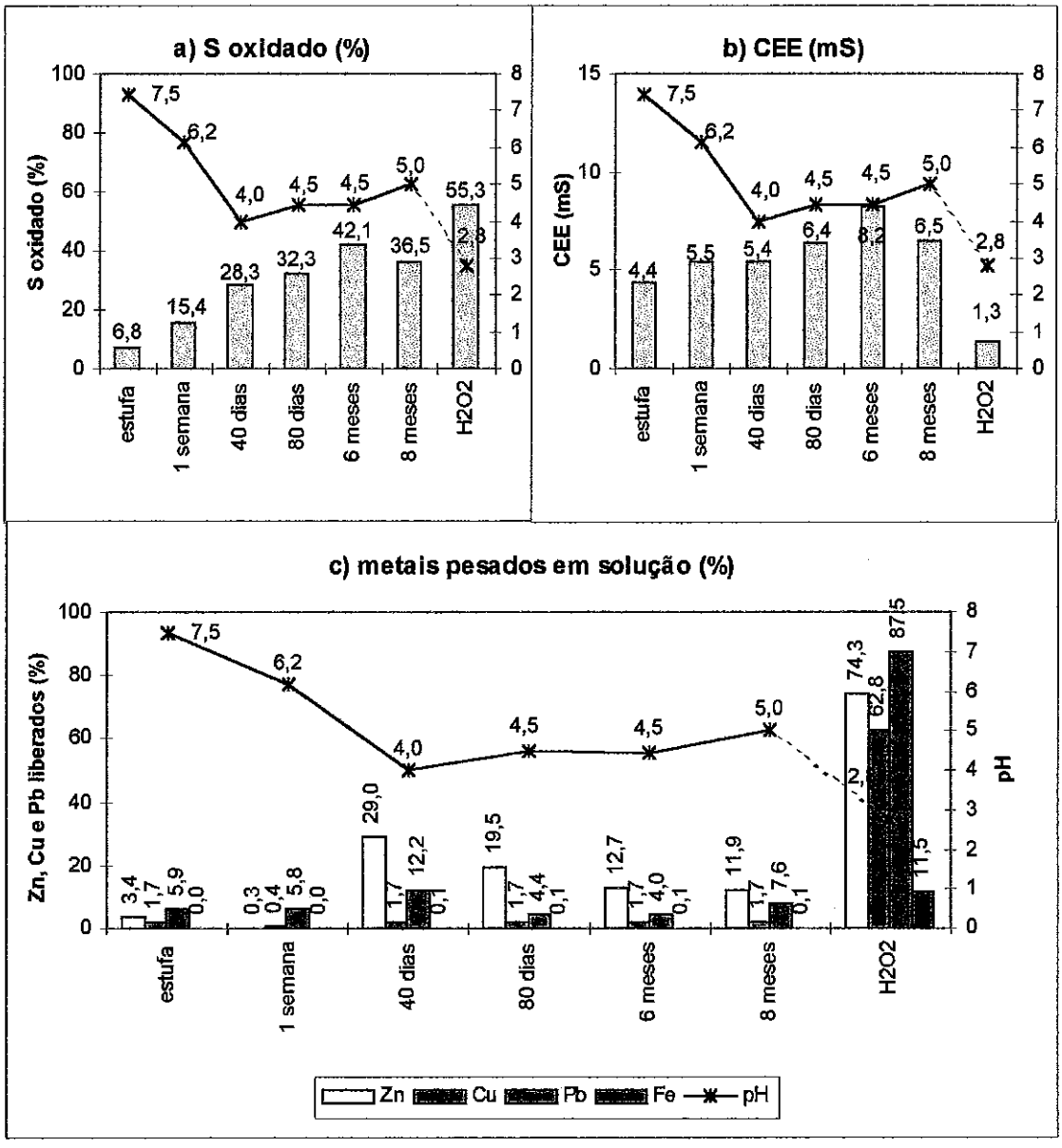


Fig. 6.12 - Enxofre oxidado, pH, CEE e metais pesados em solução em função do tempo de exposição ao ar e tratamento com H_2O_2 - amostra 25A

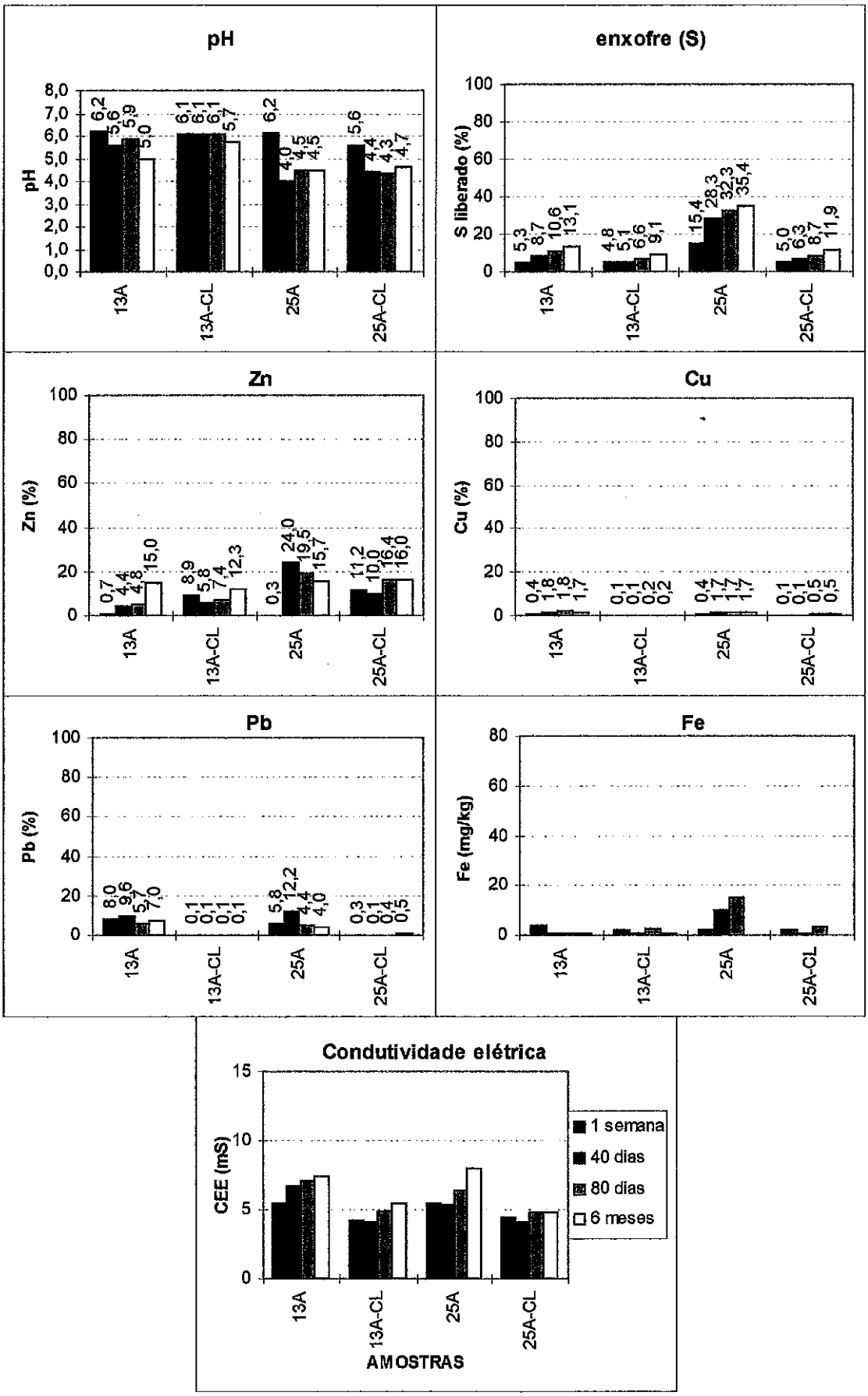


Fig. 6.13 - Enxofre oxidado, pH, CEE e metais pesados em solução x tempo de exposição ao ar - amostras contaminadas em laboratório:13A-CL e 25A-CL

6.3 Discussão dos resultados

Para melhor organização, a discussão dos resultados está dividida em dois itens: o primeiro deles refere-se à variação do pH observada durante o tempo de exposição das amostras ao O_2 atmosférico e aos efeitos desta variação na liberação de metais pesados. O segundo refere-se à velocidade da oxidação baseada na produção de sulfato com o tempo.

6.3.1 Potencial de acidificação x liberação de metais pesados

Nas Figs. 6.14 e 6.15 estão apresentadas, para as amostras 13A e 25A, as variações no pH e a correspondente liberação de metais pesados ao longo do tempo de exposição ao ar. O eixo dos tempos está apresentado em escala. Observa-se, no início do processo, uma tendência à diminuição do pH tanto para a amostra 13A como para a amostra 25A. Devido à menor capacidade tampão, a diminuição é mais acentuada para a amostra 25A em relação à 13A, quando os valores de pH ainda são elevados. Ao longo do processo observa-se uma estabilização do pH em torno de 4,5 - 5,0, para a amostra 25A. Em contrapartida, há uma tendência à diminuição do pH para a amostra 13A, até que, para um tempo de exposição de 10 meses (7200 horas), o pH atinge um valor de 3,3.

O que se pode inferir através desses comportamentos é que a capacidade tampão governa a variação do pH no início do processo, quando o pH ainda é relativamente alto. Devido à ausência de carbonatos, a resistência inicial oferecida à variação do pH decorre, principalmente, da capacidade (inicial) dos argilominerais em consumir a acidez gerada, capacidade essa provavelmente relacionada à CTC. No entanto, como a oxidação é um processo bastante lento, podem se desenvolver, ao longo do tempo, resistências à variação do pH devidas às reações de decomposição do feldspato de potássio e dos argilominerais. Pelo fato dessas reações também envolverem longo tempo para se processar, a neutralização só será efetiva se a velocidade de oxidação (ou da geração de acidez) for suficientemente lenta. A julgar

pelo comportamento apresentado pela amostra 13A, com teor de enxofre não oxidado equivalente a 2,5% em peso, o potencial de acidificação ao longo do tempo parece superar o potencial de neutralização. Para a amostra 25A, tendo em vista que o teor de enxofre não oxidado é de 0,7% em peso, a menor variação do pH ao longo do tempo pode ser devida a um menor potencial de acidificação e não a um maior potencial de neutralização. Essa avaliação é feita com base no fato que ambas as amostras se assemelham em termos de composição mineralógica e, portanto, em relação à presença de substâncias capazes de neutralizar a acidez gerada por meio reações mais lentas (p.e. decomposição dos feldspatos de potássio).

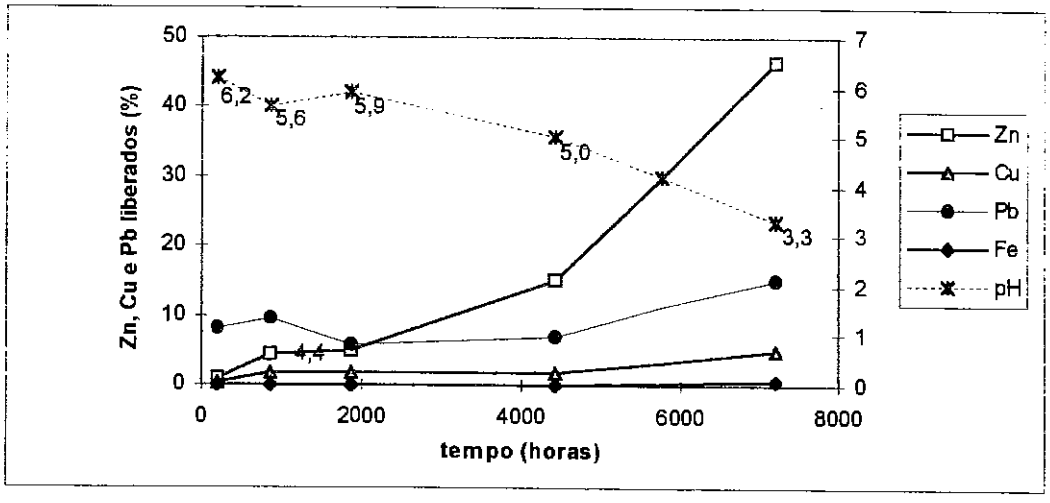


Fig. 6.14 - Velocidade de oxidação x variação no pH x liberação de metais pesados - amostra 13A

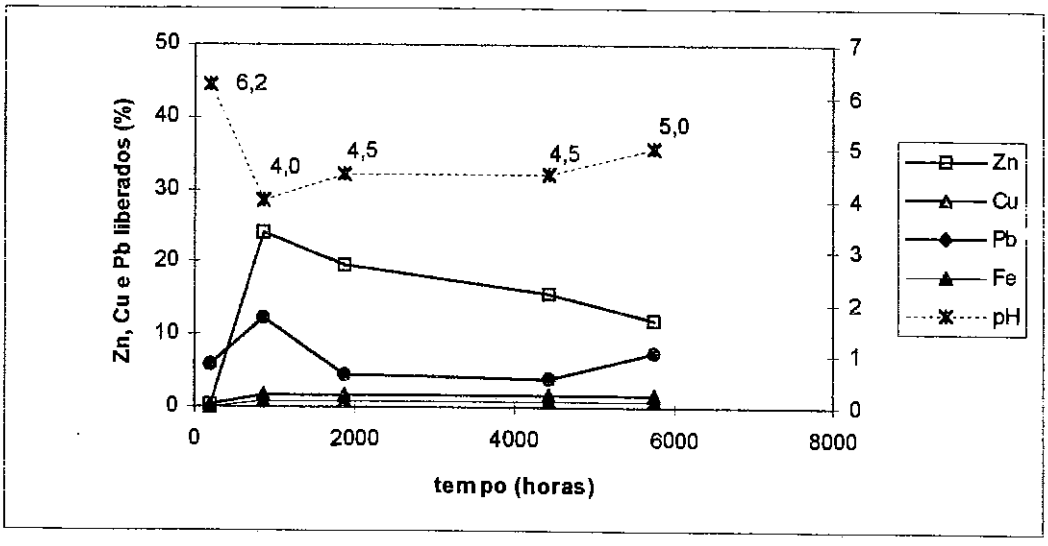


Fig. 6.15 - Velocidade de oxidação x variação no pH x liberação de metais pesados - amostra 25A

Levando-se em conta que o potencial de acidificação deve-se, principalmente, ao teor de enxofre não oxidado, isso explicaria a menor variação do pH observada para a amostra 25A ao longo do tempo (Fig. 6.15).

Com relação à liberação de metais pesados, também apresentada nas Figs. 6.14 e 6.15, observa-se uma correspondência entre a variação do pH e a liberação dos cátions metálicos para a solução. O único ponto que foge a esse comportamento refere-se à concentração de Pb no tempo de 8 meses (5760 horas). De uma maneira geral, o Zn foi o elemento de maior liberação para a solução. As concentrações de Pb mantiveram-se abaixo dos 10% para ambas as amostras, à exceção do ponto equivalente a 10 meses para a amostra 13A, no qual tem-se cerca de 15% do Pb em solução. As liberações de Cu foram menores ainda, ficando abaixo dos 5% ao longo de todo o processo, para ambas as amostras. Ocorre, entretanto, uma tendência de aumento do Cu em solução quando o pH atinge 3,3, para a amostra 13A. Assim como no tratamento com H_2O_2, baixas concentrações de Fe em solução foram observadas ao longo do processo de oxidação. A partir dessa tendência pode-se supor que o Fe esteja sendo precipitado sob a forma de hidróxidos de Fe.

Para se compreender o comportamento relativo à liberação dos metais pesados em relação às variações no pH é necessário ter-se em mente a capacidade de retenção do sedimento em estudo com relação aos metais pesados (verificada por meio das isotermas) e quais os tipos de associações que colaboram para essa retenção (ensaios de extração seqüencial). De acordo com os resultados de ensaios apresentados no Cap. 5, o sedimento em questão é capaz de reter quantidades muito maiores do que as despejadas até então no ambiente lagunar. Avalia-se que a distribuição dessas concentrações se dêem da seguinte forma: o Cu é preferencialmente retido pela matéria orgânica e sulfetos, enquanto o Zn e o Pb estão distribuídos entre as diversas fases, porém com maior tendência à ligação com os óxidos/hidróxidos de Fe e Mn.

Durante a exposição do material ao O_2 atmosférico e à medida em que o sulfeto de Fe (e a matéria orgânica) vão se oxidando, para valores menos ácidos do pH, ocorre a formação simultânea dos hidróxidos de Fe (Eq. 6.1). Esses hidróxidos

são capazes de capturar elementos tais como o Fe, Pb e Zn liberados durante a oxidação. Dessa forma, a retenção de metais na fase sólida pode ser esperada nas situações em que a oxidação ainda não promoveu diminuições acentuadas no pH.

Um outro aspecto do mesmo problema está relacionado à quantidade de matéria orgânica e sulfetos oxidada durante o tempo de exposição ao ar. Como se observa pelas Figs. 6.10 e 6.12, percentuais de 21,1 e 36,5% do sulfeto presente nas amostras 13A e 25A, respectivamente, foram oxidados ao longo do tempo de duração do ensaio. A variação entre o teor de matéria orgânica inicial e final está apresentada na Tab. 6.3 Observa-se uma diminuição acentuada da matéria orgânica para a amostra 13A e uma variação muito pequena, durante o tempo de oxidação, para a amostra 25A. Cabe colocar que a velocidade de oxidação da matéria orgânica está relacionada ao grau de humificação, sendo difícil a generalização do comportamento baseada apenas no teor total de matéria orgânica, em peso.

Tab. 6.3 - Variação do teor de matéria orgânica durante o processo de oxidação (% em peso)

Amostra	TMO inicial	TMO final
13A	16,2	7,4
25A	6,1	5,6

Assim sendo, o que pode-se inferir através desses valores é que, mesmo com a oxidação tendo-se iniciado, ainda existem no sedimento matéria orgânica (e sulfetos) capazes de reter os metais liberados, em especial o Cu. A baixa liberação desse elemento pode ser explicada não somente pela quantidade de matéria orgânica e sulfetos presente mas pela grande afinidade desse elemento com essas substâncias.

Por outro lado, como os hidróxidos de Fe e Mn são solúveis em meio ácido, seria razoável esperar-se um aumento pronunciado na liberação de metais pesados quando o pH atingisse o pH de dissolução dos hidróxidos (muitas referências citam pH abaixo de 3,5 para que a solubilização ocorra). Esse pode ser o motivo de uma liberação mais acentuada para os três elementos em questão quando a amostra 13A atingiu pH de 3,3 (Fig. 6.15). Adicionalmente, o pH ácido favorece, pelo próprio processo de dissolução dos hidróxidos de Fe, um aumento na concentração de íons

Fe^{3+} em solução favorecendo em maior extensão a oxidação dos sulfetos de Fe (ver Cap. 3 - Eq. 3 na Tab. 3.2).

Na Tab. 6.4 são feitas comparações entre as concentrações liberadas pela oxidação do sedimento pelo O_2 atmosférico em comparação com a oxidação pelo tratamento com H_2O_2.

Tab. 6.4 - Liberação de metais pesados em função do pH para oxidação da amostra com H_2O_2 e com O_2 atmosférico

Elemento	Zn (%)		Pb (%)		Cu (%)	
tratamento	13A	25A	13A	25A	13A	25A
H_2O_2 2 > pH > 3	70 - 80	70 - 80	90 - 100	80 - 90	90 - 100	60 - 70
Oxid pH = 3,3	47	-	15	-	5	-
Oxid pH = 4,0	-	12	-	8	-	2

porcentagem em relação à fração potencialmente móvel

Devido ao fato de se ter utilizado H_2O_2 ajustado para pH igual a 2,0, é possível que o pH, entre 2,0 e 3,0, das amostras tratadas com H_2O_2 não se deva exclusivamente à oxidação dos sulfetos de Fe. Por outro lado, pelo fato de a exposição ao ar ter oxidado apenas 21,1% do enxofre presente na forma de sulfeto de Fe deve-se avaliar que o pH de 3,3 não corresponde, necessariamente, ao pH que seria observado no final do processo de oxidação. É razoável esperar-se que mais acidez seja gerada à medida em que mais sulfeto de Fe é oxidado.

A liberação de metais durante a exposição ao ar em comparação com o tratamento com H_2O_2 pode ser entendida considerando-se que durante a exposição das amostras ao O_2 atmosférico, a liberação de metais pesados passa por estágios que são suprimidos no tratamento com H_2O_2 (essa é a cinética da reação). Pelo fato de se ter trabalhado com H_2O_2 ajustado para pH de 2, seria de se esperar, além da oxidação da matéria orgânica, a dissolução dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Nas amostras oxidadas naturalmente a dissolução desses compostos só acontece quando o processo tenha evoluído ao ponto de abaixar o pH até ser atingido o pH de dissolução. O início desse estágio foi verificado para a amostra 13A no tempo de

exposição de 10 meses. A partir daí, pode-se esperar que ainda haja uma diminuição do pH e contínua liberação de metais com a evolução do processo.

Deve-se destacar que, nos casos onde não se espera concentrações elevadas de sulfetos de Fe, a oxidação do sedimento pela exposição ao O_2 atmosférico possa liberar os elementos associados à matéria orgânica, não interferindo sobremaneira nos metais associados às outras frações. Isso porque a oxidação da matéria orgânica não é capaz, por si só, de provocar reduções apreciáveis no pH. Para o caso de sedimentos ricos em sulfetos, entretanto, a oxidação da fração oxidável acarreta, pela diminuição no pH, a liberação de metais pesados associados às outras fases (hidróxidos, carbonatos), e não somente da fração considerada potencialmente oxidável.

Para a amostra 15A (Fig. 6.11), mesmo não se tendo dados relativos a uma semana, 40 e 80 dias de exposição ao ar, também se observa uma tendência à diminuição do pH ao longo do tempo. No entanto, o pH para 8 meses de exposição ainda se apresenta bastante elevado (igual a 6,8). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que, das três amostras analisadas, a 15A foi a que apresentou maior capacidade tampão, oferecendo assim uma maior resistência inicial à variação do pH. Como essa amostra possui concentração de sulfetos de Fe da ordem de 2%, e semelhante à da amostra 13A, pode-se esperar que, vencida a resistência inicial à variação do pH, a produção de íons H^+ decorrente da oxidação do sulfeto de Fe venha a conduzir a um abaixamento do pH, a exemplo do que foi verificado para a amostra 13A.

Com relação às amostras contaminadas em laboratório (13A-CL e 25A-CL) tem-se, na Fig. 6.13, os percentuais de metais liberados nos tempos de oxidação de 8, 40 e 80 dias e 6 meses, em comparação com as amostras 'naturais' (13A e 25A). Observa-se que o Zn liberou percentuais semelhantes para as amostras contaminadas em laboratório em comparação com as amostras 'naturais'. O Cu liberou, assim como nas amostras 'naturais', concentrações bastante baixas para esse tempo de exposição e o Pb, devido à elevada concentração aplicada em laboratório (cerca de 5000 mg/Kg), exibiu liberação praticamente nula para as amostras contaminadas em laboratório, para os tempos de 8, 40 e 80 dias e 6 meses. Levando-se em conta que, por definição, a concentração aplicada em laboratório pode

ser considerada como a concentração potencialmente móvel, a equivalência da liberação de metais pesados em termos percentuais reflete, em termos absolutos, liberações bem mais elevadas para amostras contaminadas em laboratório em relação às amostras "naturais".

Comparação das concentrações liberadas durante a oxidação com os valores propostos para classificação de solos (MENVIQ, 1990)

Até o momento trabalhou-se com a liberação de metais em termos de percentuais em relação à fração potencialmente móvel. Para efeito de comparação com o critério para avaliação da qualidade do solo e da água subterrânea (MENVIQ, 1990), apresentado no Cap. 2, na Tab. 6.5 estão apresentadas as concentrações totais dos metais Pb, Cu e Zn (em mg/Kg), a concentração potencialmente móvel (em mg/Kg) e as concentrações liberadas ao longo de 8 e 10 meses de exposição ao ar, para as amostras 13A e 25A. Essas últimas referem-se à concentração medida em solução, em mg/L, depois da lixiviação do sedimento com água destilada na proporção de 1:10 (10 g de sedimento: 40 ml de solução) e à concentração removida dos sólidos, em mg/Kg.

Tab. 6.5 - Concentração total, concentração potencialmente móvel e concentração liberada nos ensaios de oxidação (mg/Kg)

AM.	TOTAL			FRAÇÃO POTENCIALMENTE MÓVEL			CONCENTRAÇÃO LIBERADA NA OXIDAÇÃO PELO O_2 ATMOSFÉRICO					
	mg/Kg			mg/Kg			mg/L			mg/Kg		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
L.D.							0,2	0,5	0,05			
13A	65	85	231	45	25	204	0,52	0,95	23	2,1	3,8	95
25A	62	75	196	47	36	134	0,2	0,6	3,7	0,8	2,7	16

L.D. - limite de detecção
Amostra 13A - período de 10 meses; amostra 25A, período de 8 meses

As concentrações de Cu, Pb e Zn estipuladas pelo critério para concentração no solo e na água subterrânea estão reapresentadas na Tab. 6.6.

Tab. 6.6 - Critérios indicativos para classificação de solos contaminados
Fonte: *Guide des Méthodes de Conservation et d'anlyses des échantillons d'eau at de sol* (MENVIQ, 1990).

METAIS PESADOS	SOLOS (mg/Kg de solo seco)			ÁGUA SUBTERRÂNEA (µg/L)		
	A	B	C	A	B	C
Cu	50	100	500	25	500	1000
Pb	50	500	1000	10	50	100
Zn	100	500	1500	50	5000	10000

para solos:
A = é permitida a disposição em qualquer lugar;
B = só é permitida a disposição em locais com o mesmo nível de contaminação e
C = o rejeito deve ser submetido a pré-tratamanto antes da disposição

Através da comparação entre os valores apresentados nas Tabs. 6.5 e 6.6 observa-se que, em termos de concentração total nos sólidos, para os três elementos em questão o sedimento encontra-se entre os níveis A e B, para os quais não são são feitas sérias restrições com relação à disposição. Entretanto, comparando-se as concentrações liberadas para a solução devido ao processo de oxidação e considerando que os valores limites para a água subterrânea são da ordem de µg/L, observa-se que a liberação de Cu (= 520 µg/L) devida à simples exposição ao ar situa-se na faixa entre B e C do critério acima. As concentrações de Pb (950 µg/L) e Zn (23000 µg/L), por sua vez, situam-se muito acima do nível C. Avalia-se, dessa forma, que a disposição do sedimento deva ser governada não pela concentração total dos sólidos mas pelo que se espera que seja liberado para a solução em decorrência da disposição.

É importante lembrar que a lixiviação na proporção de 10 ml de solução para cada grama de sedimento é uma relação de referência no laboratório e que as porporções em campo podem ser diferentes, em função da precipitação pluviométrica, permeabilidade do sedimento, teor de umidade inicial, etc. Entretanto, mesmo em se tratanto de valores de referência, o que se pretende mostrar é que a simples comparação com valores totais pode não levar em conta as variações a que está submetido o sedimento dragado pela simples exposição ao ar. Adicionalmente, os valores apresentados na Tab. 6.5 referem-se a um tempo de 10 meses de exposição no laboratório. A julgar pela tendência do processo e pela quantidade de sulfeto de Fe que ainda resta a ser oxidada, podem ser liberadas concentrações maiores que as apresentadas. Poderia-se inferir, ainda que grosseiramente, que a liberação máxima

devida à oxidação pelo O_2 atmosférico seja algo em torno dos percentuais relativos ao tratamento com H_2O_2, apresentados na Tab. 6.4.

6.3.2 Velocidade do processo de oxidação do sulfeto de Fe

A velocidade de oxidação foi calculada com base na produção de sulfato ao longo do tempo, para as amostras 13A, 25A, 13A-CL e 25A-CL. A porcentagem de enxofre liberado foi relacionada ao consumo de O_2 pela estequiometria da reação (6.1). Para efeito de simplificação, algumas hipóteses foram adotadas:

1. para determinação da velocidade de oxidação baseado na produção de sulfatos, admitiu-se que o tipo de sulfeto de Fe presente na amostra está sob a forma de pirita (FeS_2);

2. admitiu-se também que a oxidação começa a ocorrer a partir do momento da exposição das amostras ao ar, não levando em conta o tempo de armazenamento da amostra na geladeira. Essa hipótese pode ser razoável considerando que as amostras estavam completamente saturadas. Conforme exposto anteriormente, o coeficiente de difusão do O_2 na água é bastante baixo de forma que a velocidade de oxidação diminui consideravelmente nessas circunstâncias. A concentração de enxofre oxidado plotada no tempo zero refere-se à concentração lixiviada após a secagem em estufa durante 24 horas.

A quantidade de enxofre oxidado (ou enxofre produzido sob a forma de sulfato) em relação ao tempo de exposição ao ar (em horas) está apresentada na Fig. 6.16, para as amostras 13A, 25A, 13A-CL e 25A-CL.

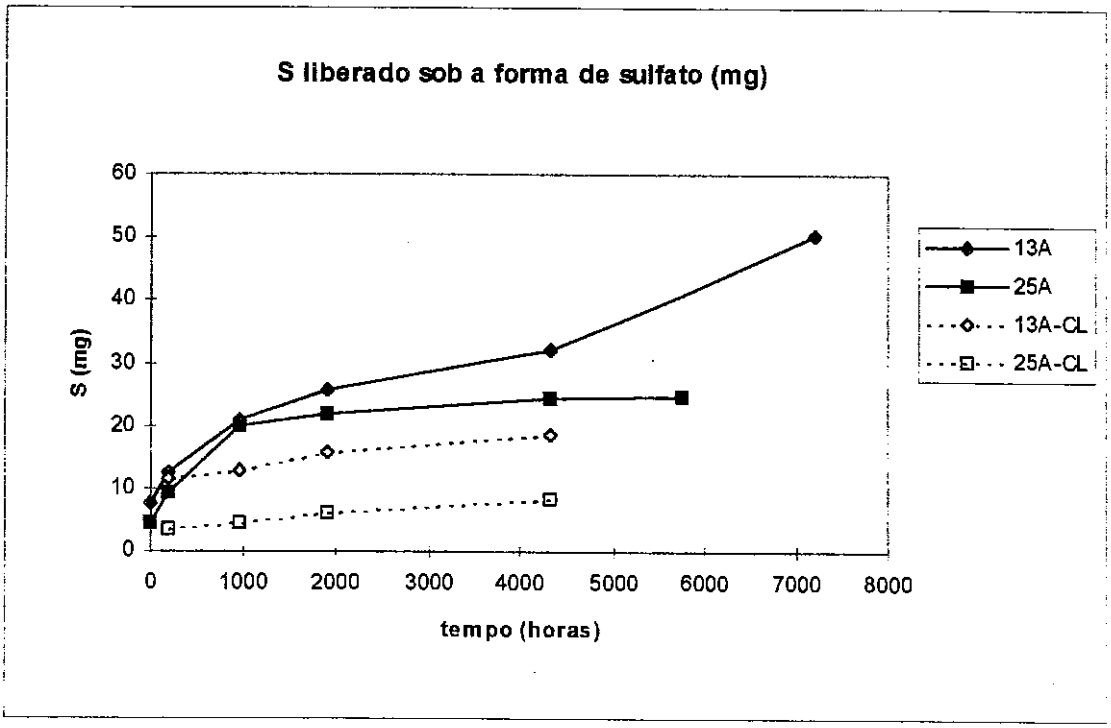


Fig. 6.16 - Enxofre oxidado ao longo do tempo

Observa-se, para as amostras 13A e 25A, um aumento na concentração de enxofre oxidado no início do processo, referente ao intervalo de tempo compreendido entre a secagem em estufa e 40 dias (zero a 960 horas). No intervalo entre 960 horas e 1920 horas (80 dias) verifica-se uma diminuição na quantidade de enxofre oxidado para ambas as amostras. Esse comportamento pode estar associado à formação de uma camada de hidróxido de Fe, uma vez que o pH, nesse intervalo, está na faixa de 5,6 - 5,9 para a amostra 13A e 4,0 - 4,5 para a amostra 25A. A partir daí, há uma tendência à estabilização na quantidade de enxofre oxidado para a amostra 25A e um sensível aumento para a amostra 13A, principalmente para o tempo de 10 meses (7200 horas). Essa diferença de comportamento deve estar relacionada à concentração de S inicial de cada amostra e também ao baixo potencial de neutralização ao longo do tempo, resultando, para a amostra 13A, numa diminuição do pH para 3,3. A ocorrência de pH abaixo de 3,5 implica na existência de íon Fe^{3+} em solução, de forma que, a partir desse ponto, a velocidade de oxidação passa a ser governada não somente pela entrada de O_2 no sistema, mas também pela presença do íon Fe^{3+}.

Com relação às amostras 13A-CL e 25A-CL, observa-se que as curvas de enxofre oxidado estão abaixo das obtidas para as amostras "naturais". Esse

comportamento deve ser considerado com base no procedimento adotado para a contaminação em laboratório: durante o processo de contaminação foram introduzidas grandes concentrações de metais pesados por meio de soluções preparadas com nitratos (NO_3) tendo-se procedido, na seqüência, a centrifugação para separação do líquido excedente. É possível que durante a contaminação tenha-se induzido a oxidação do sedimento por meio da exposição ao ar e, principalmente, pelo uso do NO_3 e que os sulfatos produzidos nessa oxidação tenham sido carreados junto com a solução centrifugada. Dessa forma, perdeu-se o controle do estágio de oxidação em que se encontram as amostras contaminadas em laboratório.

Na Fig. 6.17 está representado o consumo de O_2 com o tempo, obtido através da estequiometria da equação 6.3. Obtém-se, pela relação direta entre os dois componentes, uma distribuição semelhante à da produção de enxofre (Fig. 6.16). As velocidades de consumo de O_2 ao longo do processo estão apresentadas na Fig. 6.18, para as amostras 13A, 25A. Observa-se nítida tendência à diminuição da velocidade com o tempo de forma que as duas amostras tendem a valores de velocidade da mesma ordem de grandeza. Atribui-se esse comportamento ao fato de estarem envolvidas concentrações cada vez menores e tempos cada vez maiores no processo.

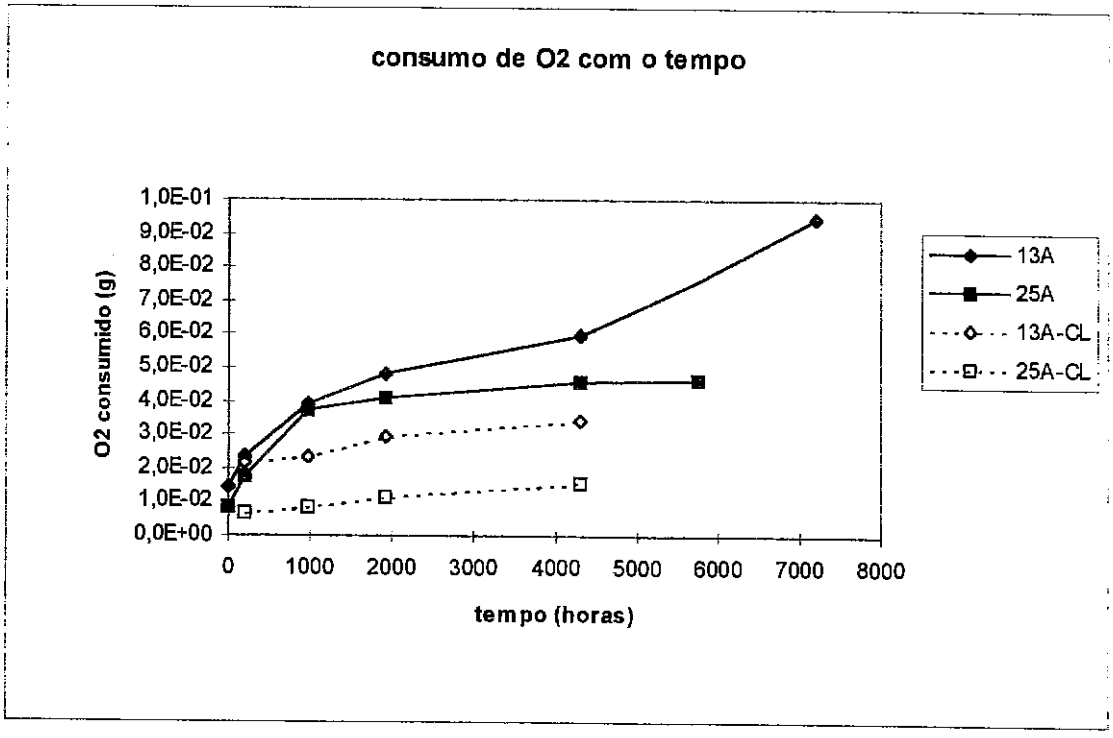


Fig. 6.17 - consumo de O_2 com o tempo (g)

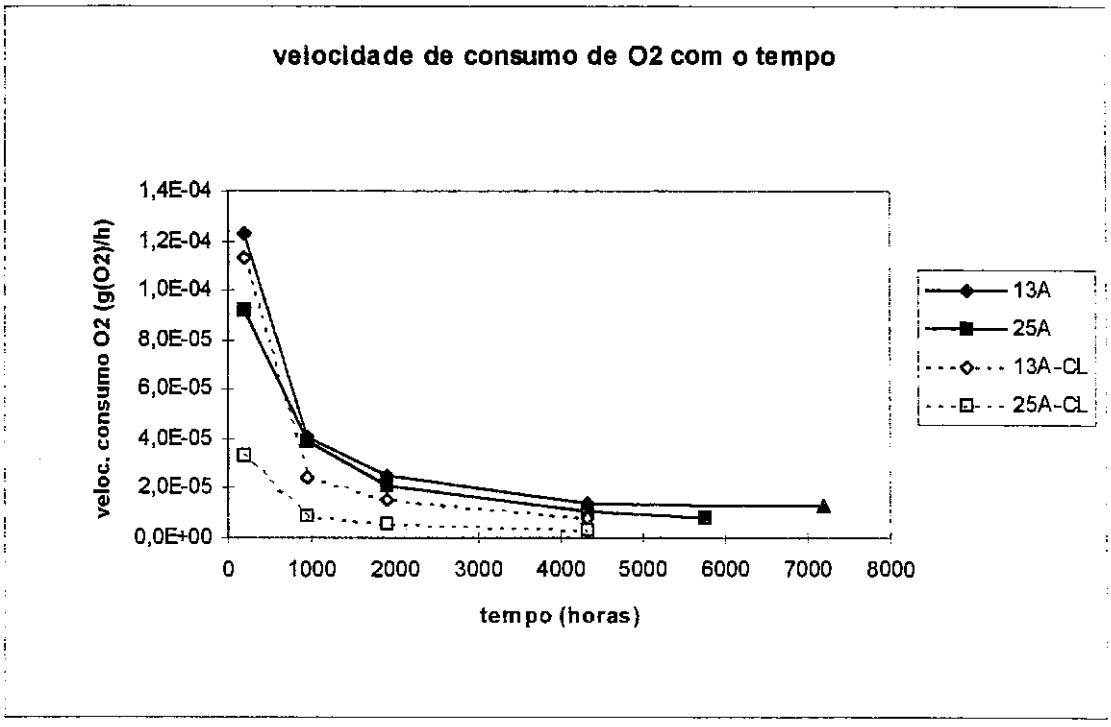


Fig. 6.18 - Velocidade de consumo de O_2 com o tempo ($g(O_2)$ x h^{-1} x $g(S)^{-1}$)

Nas Tabs. 6.7 e 6.8 estão apresentados os valores da velocidade de oxidação para as amostras 13A e 25A, ao longo do processo. Na Tab. 6.7 as velocidades estão na unidade de $g(O_2)$ x h^{-1}. Para efeito de comparação com dados reportados na bibliografia a respeito da oxidação de sulfetos de Fe presentes nos resíduos de mineração (Tab. 6.9), na Tab. 6.8 as velocidades estão apresentadas na unidade de $Kg(O_2)$ x $Kg^{-1}(S)$ x s^{-1}.

Tab. 6.7 - Velocidade de oxidação em função do tempo ($g(O_2)$x h^{-1})

Tempo (horas)	13A	25A
192	$1,2 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-5}$
960	$4,1 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-5}$
1920	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
4320	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
5760	$1,3 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-6}$
7200	$1,3 \times 10^{-5}$	

Tab. 6.8 - Velocidade de oxidação em função do tempo ($Kg(O_2) \times Kg^{-1}(S) \times s^{-1}$)

Tempo (horas)	13A	25A
192	$1,4 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$
960	$4,6 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-7}$
1920	$2,8 \times 10^{-8}$	$8,5 \times 10^{-8}$
4320	$1,5 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-8}$
5760	$1,5 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-8}$
7200	$1,5 \times 10^{-8}$	

Tab. 6.9 - Velocidades intrínsecas de oxidação medidas em pilhas de rejeito (Ritchie, 1994)

Mina	Tipo de material	Referência	$Kg (O_2) \times Kg^{-1}(S) \times s^{-1}$
Rum Jungle, Austrália	pilhas de rocha escavada	Harries & Ritchie (1981)	$2,0 \times 10^{-12}$ a $5,8 \times 10^{-11}$
Norwich Park, Austrália	rejeitos de carvão	Ritchie (1994)	$2,0 \times 10^{-12}$ a $1,5 \times 10^{-11}$
Woodlawn, Austrália	pilhas de rocha escavada	Ritchie (1994)	$1,3 \times 10^{-12}$ a $1,8 \times 10^{-11}$
Aitik, Suécia	pilhas de rocha escavada	Bennett et al. (1993)	$2,0 \times 10^{-12}$ a $2,9 \times 10^{-11}$
Aitik, Suécia	colunas de ensaio	Bennett et al. (1993)	$9,3 \times 10^{-12}$

Originariamente, as velocidades apresentadas por Ritchie (1994) estão na unidade de $Kg(O_2) \times m^{-3} \times s^{-1}$. Para efeito de comparação com as unidades utilizadas no presente trabalho, utilizou-se a densidade de pirita de 1500 $kg \times m^{-3}$. Esse é o valor fornecido pelo referido autor para uma pilha hipotética. Observa-se, comparando os valores apresentados nas Tabs. 6.8 e 6.9, que as velocidades de oxidação do sulfeto de Fe formado no ambiente lagunar de Jacarepaguá são muito mais elevadas que as velocidades de oxidação dos sulfetos de Fe minerais. Considerando que, segundo Ritchie (1994), os dados relativos à velocidade intrínseca de oxidação do sulfeto de Fe em pilhas de estéril são muito escassos e mais escassos ainda são os dados relativos à velocidade de oxidação dos sulfetos de Fe formados em ambientes lagunares, a tendência apresentada acima não pode ser generalizada.

Observa-se, entretanto, que a variação da velocidade com o tempo está em acordo com as propriedades relativas ao "modelo de encolhimento do núcleo" (*shrinking core model*) apresentadas por Ritchie (1994), a saber:

- A velocidade intrínseca é proporcional à concentração de O_2 na fase gasosa
- decresce cada vez mais lentamente à medida em que o material oxidável é consumido

- é elevada nos primeiros estágios de oxidação das partículas
- pequenas partículas se oxidam mais lentamente que grandes partículas
- é infinitamente rápida quando a oxidação começa em uma partícula não oxidada

Segundo Ritchie (1994) muitos desses aspectos são intuitivos, à exceção do último. O termo "infinitamente" pode ser removido considerando-se que a oxidação na superfície da partícula começa a ocorrer desde o momento de disposição do material reativo sobre o solo. Dessa forma, o modelo começa com uma fina camada oxidada na superfície da partícula.

Tempo de oxidação do sulfeto de Fe com base na velocidade de oxidação

Na Tab. 6.10 está apresentada uma estimativa dos tempos envolvidos no consumo total de enxofre não reativo presente nas amostras 13A e 25A, contendo cerca de 10g de sedimento cada. Os cálculos foram baseados nas velocidades finais do processo (sem normalização pela quantidade de enxofre total a ser oxidado) admitindo-se que haja uma estabilização a partir do último ponto em que foi feita a medida. A julgar pelos valores apresentados na Tab. 6.7 e pelo gráfico apresentado na Fig. 6.18, essa hipótese é razoável para a amostra 13A. Para a amostra 25A, entretanto, poderia esperar-se ainda uma diminuição da velocidade com o tempo.

Tab. 6.10 - Tempos esperados para a oxidação de todo o enxofre presente nas amostras

Amostra	Velocidade $g(O_2)/h^{-1} \times g^{-1}$ (S)	S total p/uma amostra de 10 g	S não oxidado (g)	tempo (anos)
13A	$1,3 \times 10^{-5}$	0,25	0,20	3,1
25A	$8,1 \times 10^{-6}$	0,07	0,04	1,0

Observa-se que estão envolvidos tempos relativamente curtos para a oxidação completa do enxofre. Cabe salientar que esses tempos foram determinados para as condições específicas de laboratório, nas quais tentou-se promover ao máximo a exposição ao O_2. Considerando que a velocidade de oxidação está diretamente relacionada ao aporte de O_2 na superfície do sulfeto de Fe, é provável que, para as

condições reais de disposição do sedimento dragado, estejam envolvidos tempos maiores que os observados em laboratório. A retração durante a secagem, devida ao elevado teor de matéria orgânica e a ocorrência de trincas, devido ao elevado teor de finos, condicionam o fluxo de O_2 para as partículas reativas. Adicionalmente, o aumento no grau de saturação devido à ocorrência de chuvas periódicas e oscilação do nível d'água são fatores que podem diminuir o aporte de O_2 para dentro da massa dragada, resultando em velocidades mais lentas para a situação de campo.

É importante ter em mente que, mesmo lentos, os processos de acidificação, produção de sulfatos e liberação de metais pesados são contínuos. A avaliação de liberações desse tipo a nível de impacto ambiental está relacionada às quantidades a serem dragadas e também às características hidrogeológicas dos locais previstos para a disposição. De qualquer forma, o fato do sedimento ser capaz de suportar quantidades maiores de metais pesados sem grandes liberações para a coluna d'água (evidenciado pelas isotermas de sorção) aliado ao fato de que a produção de sulfetos de Fe acontece de forma contínua dentro do ambiente lagunar devem ser considerados quando da disposição desse sedimento sobre o solo. Cabe lembrar que, mantidas as condições de assoreamento das lagoas, as dragagens para manutenção da capacidade de drenagem do sistema serão sempre exigidas.

6.4 Conclusões do capítulo

- De uma maneira geral as amostras ensaiadas apresentam um comportamento semelhante ao da caulinita com relação à capacidade tampão para a qual um aumento na concentração de ácido provoca uma rápida variação no pH. Respeitando a mesma seqüência apresentada pelas isotermas, a amostra 15A exibiu maior capacidade tampão e a 25A, a amostra de menor capacidade tampão.

- A partir de um balanço ácido-base avaliou-se o potencial de acidificação e o potencial de neutralização do sedimento, com base na presença de substâncias produtoras de acidez e substâncias neutralizadoras dessa acidez, respectivamente. Os resultados apontaram para a acidificação das amostras analisadas no presente

trabalho (13A, 15A e 25A), estando esse comportamento associado à elevada concentração de sulfetos e baixa concentração de carbonatos nas amostras ensaiadas.

- O tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aplicado ao caso de sedimentos ricos em matéria orgânica tendem a subestimar a concentração de sulfeto de Fe presente nas amostras. Foram detectadas concentrações de cerca de 50-70% em relação àquelas obtidas por medidas mais precisas (equipamento LECO). Em decorrência da elevada concentração de matéria orgânica, o tratamento foi feito lentamente e com tubo aberto devido à intensa efervescência observada durante a oxidação da matéria orgânica. Isso pode ter ocasionado uma perda do enxofre sob a forma de gás, causando essa subestimativa.

- A condutividade elétrica (CEE) fornece um indicativo (qualitativo) da evolução do processo de oxidação, aumentando à medida em que mais sulfatos e íons metálicos são liberados para a solução. Entretanto, o tratamento com H_2O_2 parece ter influenciado na medida da condutividade elétrica. Valores bastante baixos foram verificados para grandes liberações desses íons para a solução.

- As amostras submetidas à oxidação pelo tratamento com H_2O_2 exibiram uma diminuição considerável do pH se comparado ao pH da oxidação devida à simples exposição da amostra ao ar, passando de valores próximos à neutralidade para uma semana de exposição ao ar para cerca de 2 a 3. É possível, entretanto, que essa acidificação não se deva apenas à oxidação dos sulfetos de Fe. Essa ressalva é feita tendo em vista que o pH inicial do H_2O_2 era igual a 2,0.

- As amostras submetidas a quantidades crescentes de HNO_3 mostraram tendência à liberação de metais (Pb, Cu e Zn) em função da diminuição do pH. Dentre os metais analisados, o Zn foi o elemento mais sensível à solubilização com o aumento da acidez. O Cu, assim como o Pb foram liberados para a solução somente quando o pH atingiu valores extremamente baixos (menores que 2,0). Esses valores de pH correspondem, provavelmente, ao pH de dissolução de grande parte dos compostos metálicos formados com os constituintes do sedimento.

- O tratamento com HNO_3 mostrou-se menos efetivo que o tratamento com H_2O_2 para liberação do Cu e Pb. O Zn foi o único elemento mais liberado no tratamento com HNO_3 em relação ao tratamento com H_2O_2. Essa tendência de comportamento pode ser reflexo da elevada sensibilidade do Zn à solubilização em função da diminuição do pH e da baixa eficiência do HNO_3, em comparação com H_2O_2 para a oxidação da matéria orgânica e sulfetos. Dessa forma, o tratamento com H_2O_2 foi adotado como a condição crítica para liberação de metais pesados decorrente da oxidação e acidificação.

- Em decorrência da falta de controle sobre todas as reações químicas que ocorrem simultaneamente durante a aplicação de reagentes tais como o HNO_3 e o H_2O_2, as simulações desse tipo ficam sujeitas a uma série de restrições. Dessa forma, a sua utilização em termos quantitativos é desaconselhável, servindo apenas para fornecer indicativos da tendência do processo.

- A tendência de acidificação foi observada através de ensaios que consistiram na simples exposição das amostras, 13A e 25A, ao ar. A oxidação dos sulfetos de Fe foi acompanhada pelo aumento na produção de sulfato ao longo do tempo. A elevada concentração de matéria orgânica condicionou o tipo de ensaio a ser adotado. Embora as reações de oxidação impliquem no consumo de água e oxigênio, apenas com a umidade do ar as reações de oxidação foram desencadeadas.

- A diminuição do pH no início do processo foi mais pronunciada para a amostra 25A em relação à 13A. Esse comportamento é reflexo da menor capacidade tampão da amostra 25A em relação à 13A. Nos estágios mais avançados do processo (cerca de 8-10 meses), houve uma tendência à estabilização do pH em torno de 4,5- 5,0 para a amostra 25A enquanto que o pH da amostra 13A atingiu valores abaixo de 3,5 com apenas 20% de enxofre oxidado. Essa tendência decorre, provavelmente, de que a neutralização proveniente da decomposição dos argilominerais e feldspatos de potássio não esteja sendo suficiente para contrabalançar a acidez gerada pela oxidação do sulfeto de Fe.

- A oxidação da amostra e conseqüente diminuição no pH provoca uma liberação dos metais para a solução. Observa-se que existe uma relação direta entre a variação do pH e a liberação de metais pesados. De uma maneira geral, os elementos mais liberados foram o Zn e o Pb. Praticamente nenhuma liberação do

Cu e Fe foi evidenciada durante os estágios iniciais da oxidação, comportamento decorrente da resistência inicial oferecida à variação do pH. No ponto em que se teve pH menor que 3,5 (amostra 13A), entretanto, a liberação de metais passa a ser bastante pronunciada. Nesse caso, 47% da fração potencialmente do Zn foi liberada, 15% do Pb e 5% do Cu.

- Comparando esses percentuais em termos da concentração em solução com os valores máximos fornecidos para avaliação da qualidade das águas subterrâneas (MENVIQ,1990), o Cu situa-se na faixa entre B e C do critério enquanto que o Zn e Pb ultrapassam, em muito, o limite C. Dessa forma, embora o critério indique, através da concentração total dos sólidos, que o sedimento não está sujeito a muitas restrições quanto à disposição, o mesmo não ocorre utilizando-se os valores fornecidos pelo mesmo critério para avaliação da água subterrânea. Assim sendo, devido ao fato de que concentrações relativamente altas de metais pesados podem ser liberadas para a fundação em decorrência da exposição do sedimento dragado à atmosfera oxigenada, cuidados devem ser tomados quando da disposição sobre o solo no que se refere à qualidade da água subterrânea.

- Embora haja a liberação de quantidades significativas, em termos de comparação com os valores máximos estipulados para a água subterrânea, ainda há uma forte retenção dos metais aos sólidos do sedimento nesse ponto do processo. Isso ocorre porque ainda existem no sedimento componentes tais como a matéria orgânica, os próprios sulfetos de Fe, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn capazes de reter os metais liberados. Entretanto, com a manutenção do pH em valores baixos, a retenção torna-se cada vez menos efetiva, de forma que a tendência é de maior liberação com o avanço do processo.

- As velocidades de oxidação são bastante elevadas no início do processo e tendem para uma estabilização em valores bastante baixos. Devido aos tempos cada vez mais longos, a velocidade tende a ser a mesma para ambas as amostras, independentemente da concentração inicial de enxofre. Fazendo-se uma estimativa dos tempos que estariam envolvidos na oxidação de todo o enxofre presente nas amostras ensaiadas, avalia-se que seriam necessários cerca de 1,2 anos para oxidar todo o enxofre presente na amostra 25A e 3,2 anos para oxidar o enxofre presente na amostra 13A.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

7.1 Conclusões

7.1.1 Com relação aos critérios que regulamentam a disposição de sedimentos dragados contaminados e aos mecanismos de retenção/liberação de metais pesados

Muitos são os critérios e os órgãos envolvidos na regulamentação da disposição de sedimentos dragados contaminados. O maior número de trabalhos desenvolvidos sobre o assunto provém de países altamente industrializados da América do Norte e Europa. No Brasil não existe uma legislação específica que norteie a classificação de sedimentos dragados com relação ao potencial de contaminação, quer para disposição em solo, quer para disposição em corpos hídricos. Quando existe a necessidade, a avaliação é feita caso a caso ou adota-se, como alternativa, os limites fixados pela NBR 10004/87 para disposição de resíduos sólidos em geral.

Os critérios desenvolvidos até então referem-se principalmente à disposição em corpos hídricos e aplicam-se para situações muito específicas, em geral relacionadas à fauna bentônica existente no local previsto para a disposição. Além da dificuldade de generalização, algumas premissas a partir das quais os critérios são derivados podem ser técnicamente questionáveis. Como exemplo cita-se o EqP (*equilibrium partitioning approach*). Segundo esse método, a concentração de metais pesados presente no sedimento dragado pode ser normalizada pela concentração de sulfetos de Fe (*acid volatile sulfides*). Isso é decorrente da grande capacidade dessas substâncias de reterem os metais pesados, em determinadas condições. Embora não seja colocado de forma explícita na bibliografia, avalia-se que essa normalização só deva ser aplicada para situações muito específicas de disposição. Se isso não for respeitado, existe uma tendência dos sulfetos atuarem de forma contrária, provocando a liberação de metais ao invés da sua retenção. Quem governa uma ou outra atuação, entre outros fatores, é a presença de oxigênio (O_2).

Assim sendo, a aplicação pura e simples de critérios sem considerar as interações que condicionam a distribuição de contaminantes entre as fases sólido/solução pode conduzir a atitudes excessivamente restritivas ou excessivamente permissivas.

7.1.2 Com relação à qualidade do sedimento para efeito de disposição depois da dragagem

Uma avaliação preliminar da qualidade do sedimento para fins de disposição após a dragagem foi feita a partir dos dados de concentração total de metais pesados (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) fornecidos na bibliografia em comparação com os valores limites propostos por alguns dos critérios apresentados no presente trabalho. Observa-se o seguinte:

- para efeito de disposição em corpos hídricos - a julgar pelos critérios estabelecidos pela OME (1990); MEC/MENVIQ (1992), o sedimento lagunar de Jacarepaguá situa-se na faixa entre 'sem efeito tóxico' e 'nível tóxico mínimo', ficando liberada a sua disposição. Como esses critérios foram desenvolvidos para condições bastante específicas, a sua aplicação pura e simples para outros casos pode não ser técnicamente válida, devendo ser usada apenas como indicativo.

- Comparando-se as concentrações totais com o critério que avalia a qualidade de solos com relação ao grau de contaminação (MENVIQ, 1990), o sedimento apresenta níveis de concentração baixos (entre o limite inferior e intermediário ou abaixo do limite inferior), devendo a sua disposição ser evitada apenas em locais residenciais ou de uso agrícola. No entanto, a comparação com os valores limites para solos pode não ser compatível com os valores limites estipulados pelo mesmo critério para classificação da água subterrânea. Isso é decorrente do fato de que as concentrações nos solos são referidas em mg/Kg (ou ppm) e as da água subterrânea, em µg/L (ppb). Subentende-se que, se o solo em questão promover liberação de metais pesados maior que os limites máximos estipulados no critério relativo à água subterrânea (e que são muito baixos), a sua disposição passa a ser condicionada por esses valores, independentemente da concentração nos sólidos.

- Para efeito de disposição em terra, a presença de sulfetos de Fe pode ser altamente desfavorável devido à possibilidade de acidificação e conseqüente liberação de metais pesados.

7.1.3 Características geotécnicas, físico-químicas e mineralógicas do sedimento

Dados de granulometria obtidos do relatório COPPETEC (1996) apontam que na camada superior dos sedimentos de fundo das Lagoas de Camorim e Tijuca existe a predominância de material fino, com fração silte + argila da ordem de 90% ou mais. Maior porcentagem de areia é observada à medida em se aumenta a profundidade de coleta. Foi também identificada uma variação espacial da granulometria. As amostras de textura mais fina concentram-se na Lagoa de Camorim e a porcentagem de areia aumenta em direção à Lagoa da Tijuca. O teor de matéria orgânica parece estar relacionado à granulometria: as amostras argilosas apresentam teor de matéria orgânica na faixa de 15 a 30% enquanto as mais arenosas estão com valores na faixa de 2-5% em peso. A distribuição espacial da granulometria e a correlação entre os teores de matéria orgânica e de areia são indícios de que houve um misturamento do material menos contaminado das encostas com o lodo argiloso e muito orgânico que compõe o sedimento de fundo. Esse misturamento ocorreu principalmente na região de desembocadura do Arroio Fundo e Rio do Anil e pode ter se dado em função da intensa chuva que antecedeu a coleta.

Observa-se uma diminuição da concentração total dos elementos Cu, Pb, Zn, Mn e Fe para as amostras coletadas no presente trabalho em relação aos dados apresentados por Fernandes (1991). O elemento de maior variação entre as duas épocas de amostragem foi o Zn e o de menor variação, o Pb. Essa diminuição pode ser devida a uma série de fatores, destacando-se, como principal, os diferentes procedimentos de coleta adotados em ambas as pesquisas. Em decorrência dessa diminuição, a classificação preliminar para efeito de disposição do sedimento dragado feita com base nos dados de Fernandes (1991) é mais conservativa e permanece válida.

Das três amostras selecionadas no presente trabalho (13A, 15A e 25A), duas são representativas do material de granulometria mais fina e teor de matéria orgânica na faixa de 17% (amostras 13A e 15A). A outra, amostra 25A, coletada na fóz do

Arroio Fundo e Rio do Anil é mais arenosa e exibe teor de matéria orgânica de 6%. Também com relação à capacidade de troca catiônica essas amostras apresentaram comportamento distinto. Para as amostras 13A e 15A a CTC está na faixa de 45-60 meq/100g ao passo que a CTC da amostra 25A foi bem menor, ou seja, equivalente a 28,6 meq/100g. A quase totalidade da CTC é devida à soma de íons Na^+ e Mg^{2+} com predominância do íon Na^+, caracterizando ocorrência de ambiente salino. Não foi identificada a presença de carbonatos.

As amostras 13A e 15A exibiram concentração de enxofre não oxidado (S) acima de 2% enquanto que para a amostra 25A menos de 1% foi detectado. Análises mineralógicas mostraram que o enxofre encontra-se associado ao Fe e ainda que o composto apresenta-se com baixo grau de oxidação, sendo, portanto, caracterizado como sulfeto de Fe. Embora a amostra 25A tenha apresentado comportamento distinto em relação às outras duas, a observação no MEV mostrou que ela é semelhante às demais em termos de composição mineralógica, tendo a caulinita como argilomineral predominante.

As amostras apresentam, em geral, boa capacidade de retenção em relação aos elementos analisados (Pb, Cu e Zn). Uma comparação entre os valores máximos retidos e a concentração atual indica que o sedimento é capaz de reter concentrações muito maiores que as despejadas atualmente. As amostras entre si apresentam diferenças na capacidade de retenção, as amostras 13A e 15A, por conterem maior porcentagem de finos, maior teor de matéria orgânica e sulfetos apresentam maior capacidade de retenção que a amostra 25A. O Pb foi o elemento retido em maior escala, se comparado ao Cu e Zn, tendo-se o patamar de capacidade máxima se estabelecido para concentrações cerca de dez vezes maiores que as observadas para o Cu e Zn. Esse aumento na retenção do Pb pode ser explicado pela grande afinidade desse elemento aos óxidos/hidróxidos de Fe e Mn.

Os resultados de extração seqüencial apresentaram-se em boa concordância com os resultados obtidos por Fernandes (1991), a despeito do tempo decorrido entre as coletas e do procedimento de coleta adotado em cada trabalho. De uma maneira geral, tem-se:

- O Fe e o Mn são elementos associados principalmente à fração residual sendo, portanto, pouco disponíveis para os processos biogeoquímicos que ocorrem no solo e em ambientes aquáticos. A preponderância da fração oxidável sobre a redutível, para esses elementos, é um indício de que o ambiente lagunar encontra-

se em situação de anaerobiose. Nessas circunstâncias o Fe está presente principalmente sob a forma de sulfetos de Fe do que sob a forma de óxidos/hidróxidos. O Cu apresentou uma fração móvel de 70-80%, prevalecendo as associações desse elemento com a matéria orgânica e sulfetos. O Zn e Pb apresentaram-se preferencialmente ligados aos óxidos e hidróxidos.

- As porcentagens relativas à fração potencialmente móvel indicam que o Zn e o Cu são elementos de fonte eminentemente antrópica, e portanto mais disponíveis para liberação. O Pb, por sua vez, apresentou cerca de 50% associado à fração residual, o que lhe confere baixa disponibilidade para liberação.

- Em comparação com os resultados apresentados por Fernandes (1991), observa-se, para a amostra 25A, uma diminuição na fração oxidável (matéria orgânica e sulfetos) e aumento na fração redutível (óxidos e hidróxidos) e trocável, para o Mn e Cu.

Em linhas gerais, a amostra 25A exibiu menor teor de finos, menor CTC, menor concentração de enxofre não oxidado e menor capacidade de retenção em relação ao Pb, Cu e Zn. Como essa amostra está localizada na fóz do Arroio Fundo e Rio do Anil, essa diferença de comportamento em relação às outras duas (13A e 15A) pode ser reflexo do misturamento do sedimento da lagoa e de sedimentos mais recentes. Essa tendência de comportamento é importante tendo em vista que, sob o aspecto da oxidação do sedimento dragado, os sedimentos lagunares apresentam-se, teoricamente, mais propensos à acidificação do que os sedimentos fluviais. Isso é decorrente da maior concentração de sulfetos de Fe esperada no ambiente lagunar em relação ao fluvial.

7.1.4 Oxidação do sedimento: potencial de acidificação, liberação de metais pesados e cinética da reação

Respeitando a mesma seqüência apresentada pelas isotermas, as curvas de capacidade tampão apontam para uma maior resistência à variação do pH da amostra 15A em relação às amostras 13A e 25A, para a qual um acréscimo na adição de ácidos não é respondido por uma variação imediata no pH. Das três amostras analisadas, a amostra 25A foi a que exibiu menor resistência à variação do pH. De uma maneira geral as amostras ensaiadas apresentam um comportamento

semelhante ao da caulinita, que é caracterizado por uma baixa capacidade tampão em relação à montmorilonita e ilita. Esse comportamento é coerente considerando-se a predominância da caulinita para as amostras analisadas no presente trabalho e o baixo teor de carbonatos.

A partir de um balanço ácido-base avaliou-se o pontecial de acidificação e o potencial de neutralização do sedimento, sem considerar o tempo envolvido no processo. O método baseia-se na relação entre as quantidades de substâncias produtoras de acidez e substâncias neutralizadoras dessa acidez, respectivamente. Os resultados apontaram o potencial de acidificação das três amostras analisadas no presente trabalho (incluindo-se a 25A). Esta tendência está associada à elevada concentração de sulfetos e baixa concentração de carbonatos.

A oxidação pode ser antecipada em laboratório, pela introdução de O_2 dissolvido utilizando-se, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ácido nítrico diluído (HNO_3). O tratamento com H_2O_2 é um dos métodos utilizados para se quantificar o teor de enxofre não oxidado (ou sob a forma de sulfeto de Fe) em rochas recentemente escavadas. O procedimento aplicado ao caso de sedimentos ricos em matéria orgânica tem a tendência em subestimar a concentração de enxofre. Foram detectadas concentrações da ordem de 50-65% em relação àquelas obtidas por medidas mais precisas (equipamento LECO). Em decorrência da elevada concentração de matéria orgânica presente no sedimento dragado, o tratamento foi feito lentamente e com tubo aberto devido à forte efervescência observada durante a oxidação da matéria orgânica. Isso pode ter ocasionado uma perda do enxofre sob a forma de gases sulfídricos, causando essa subestimativa.

A condutividade elétrica fornece um indicativo (qualitativo) da evolução do processo de oxidação, aumentando à medida em que mais sulfatos e íons metálicos são liberados para a solução. Entretanto, o tratamento com H_2O_2 parece ter influenciado na medida da condutividade elétrica. Valores bastante baixos foram verificados para grandes liberações desses íons para a solução.

As amostras submetidas à oxidação pelo tratamento com H_2O_2 tiveram seu pH passando da neutralidade para valores da ordem de 2,0 a 3,0. É possível, entretanto, que essa acidificação não se deva apenas à oxidação dos sulfetos de Fe. Essa ressalva é feita tendo em vista que o pH inicial do H_2O_2 era igual a 2,0.

As amostras submetidas a quantidades crescentes de HNO_3 mostraram tendência à liberação de metais (Pb, Cu e Zn) em função da diminuição do pH. Dentre os metais analisados, o Zn foi o elemento mais sensível à solubilização com o aumento da acidez. O Cu, assim como o Pb, foi liberado para a solução somente quando o pH atingiu valores extremamente baixos (menores que 2,0). Esses valores de pH correspondem, provavelmente, ao pH de dissolução de grande parte dos compostos metálicos formados com os constituintes do sedimento.

O tratamento com HNO_3 mostrou-se menos efetivo que o tratamento com H_2O_2 para liberação do Cu e Pb. Apenas o Zn apresentou-se mais liberado no tratamento com HNO_3 em relação ao tratamento com H_2O_2. Essa tendência de comportamento pode ser reflexo da elevada sensibilidade do Zn à solubilização em função da diminuição do pH e da baixa eficiência do HNO_3, em comparação com H_2O_2 para a oxidação da matéria orgânica e sulfetos. Dessa forma, o tratamento com H_2O_2 foi adotado como a condição crítica para liberação de metais pesados decorrente da oxidação e acidificação.

A tendência de acidificação foi observada através de ensaios que consistiram simplesmente na exposição das amostras, 13A e 25A, ao ar. A oxidação dos sulfetos de Fe foi acompanhada pelo aumento na produção de enxofre liberado sob a forma de sulfato ao longo do tempo. A elevada concentração de matéria orgânica condicionou o tipo de ensaio a ser adotado. Embora as reações de oxidação impliquem no consumo de água e oxigênio, apenas com a umidade do ar as reações de oxidação foram desencadeadas.

A diminuição do pH no início do processo foi mais pronunciada para a amostra 25A em relação à 13A. Esse comportamento é reflexo da menor capacidade tampão da amostra 25A em relação à 13A. Nos estágios mais avançados do processo (cerca de 8-10 meses), houve uma tendência à estabilização do pH em torno de 4,0-5,0 para a amostra 25A enquanto que o pH da amostra 13A atingiu valores abaixo de 3,5 com apenas 20% de enxofre oxidado. Essa tendência deriva, principalmente, do fato de que a neutralização decorrente da decomposição dos argilominerais e feldspatos de potássio pode não estar sendo suficiente para contrabalançar a acidez gerada pela oxidação do sulfeto de Fe.

A oxidação das amostras e conseqüente diminuição no pH provoca uma liberação dos metais para a solução. Os elementos mais liberados foram o Zn e o Pb. Praticamente nenhuma liberação do Cu e Fe foi evidenciada durante os estágios

iniciais da oxidação, comportamento decorrente da resistência inicial oferecida à variação do pH. No ponto em que se teve pH menor que 3,5 (amostra 13A), entretanto, a liberação de metais passa a ser bastante pronunciada. Nesse caso, 47% da fração potencialmente do Zn foi liberado, 15% do Pb e 5% do Cu. Os percentuais de Zn e Pb, em termos da concentração em solução, ultrapassam os valores máximos permitidos para águas subterrâneas, segundo critério MENVIQ (1990). Assim sendo, devido ao fato de que concentrações relativamente altas de metais pesados podem ser liberadas para a fundação em decorrência da exposição do sedimento dragado à atmosfera oxigenada, cuidados devem ser tomados quando da disposição sobre o solo no que se refere à qualidade da água subterrânea.

Mesmo tendo sido liberadas concentrações elevadas no que se refere aos critérios relativos à água subterrânea, uma forte retenção dos metais aos sólidos do sedimento é ainda observada nesse ponto do processo. Isso ocorre porque existem no sedimento componentes tais como a matéria orgânica, os próprios sulfetos de Fe, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn capazes de reter os metais liberados. Entretanto, com a manutenção do pH em valores baixos, a retenção torna-se cada vez menos efetiva, de forma que a tendência é de maior liberação com o avanço do processo.

As velocidades de oxidação são bastante elevadas no início do processo e tendem para uma estabilização em valores bastante baixos ao longo de 8-10 meses. Devido aos tempos cada vez mais longos, a velocidade tende a ser a mesma para ambas as amostras, independentemente da concentração inicial de S. Fazendo-se uma estimativa dos tempos que estariam envolvidos na oxidação de todo o enxofre presente nas amostras ensaiadas, avalia-se que seriam necessários cerca de 1,2 anos para oxidar todo o enxofre presente na amostra 25A e 3,2 anos para oxidar o enxofre presente na amostra 13A.

7.1.5 Extrapolação dos resultados de laboratório para a situação no campo

Assim como os sulfetos de Fe, a matéria orgânica também se comporta de formas diferentes em função das condições redox, podendo interferir na formação de acidez e na velocidade de oxidação do sulfeto de Fe. Essas interferências relacionam-se à forma de disposição do sedimento dragado no campo da seguinte maneira: quando o sedimento fica exposto a uma maior aeração, a oxidação da matéria orgânica pode contribuir para um pequeno aumento na acidificação e conseqüente

liberação de metais pesados. Em contrapartida, nessas situações ela compete com os sulfetos de Fe para o consumo de O_2 gasoso, de forma que, ao longo da profundidade (mas dentro da zona parcialmente saturada), a matéria orgânica passa a interferir na velocidade do processo de acidificação de forma a retardá-lo.

Por outro lado, nas regiões onde não foi promovida a secagem, geralmente as camadas mais profundas do sedimento disposto, a matéria orgânica pode atuar de forma a re-precipitar os sulfatos liberados da parte mais aerada, reduzindo o aporte desses íons para a fundação e consumindo a acidez gerada. O conhecimento da cinética de cada processo em comparação com a velocidade de fluxo da água dentro do sedimento permitiria uma análise mais precisa da resultante do processo, em termos quantitativos. Entretanto, uma modelagem nesse sentido é bastante complexa, levando-se em conta todos os parâmetros envolvidos. No presente trabalho avaliou-se a cinética da oxidação do sulfeto de Fe admitindo-se que todo o sedimento tenha se oxidado.

A forma de disposição do sedimento dragado condiciona o fluxo de O_2, condicionando também a velocidade de oxidação. O fato de se ter trabalhado, em laboratório, com as amostras destorroadas e dispostas em camadas delgadas pode ter aumentado a superfície da pirita exposta à oxidação, aumentando assim a velocidade.

No campo, se o sedimento for remexido para posterior utilização, a exemplo do que aconteceu no sedimento das lagoas em estudo, deve-se atentar para os possíveis efeitos de um aumento na velocidade de oxidação uma vez que o revolvimento promove uma maior aeração do material. Ou então pode-se mesmo adotar essa medida como acelerador do processo, fazendo-se uma espécie de pré-tratamento do material antes de dispo-lo em local definitivo. Nesse caso devem ser prevenidos os efeitos de acidificação, liberação de metais pesados e sulfatos por meio da construção de barreiras isolantes ou de um estudo mais detalhado da qualidade do solo de fundação que irá receber esse material bem como das características hidrogeológicas das áreas circunvizinhas.

No caso específico do sedimento dragado do sistema lagunar de Jacarepaguá, a presença de sulfeto é mais acentuada no ambiente lagunar se comparada ao ambiente fluvial. Esse comportamento é decorrente do maior aporte de sulfato para as lagoas pela ação das marés. Por outro lado, devido às próprias condições de drenagem do sistema hídrico, há a tendência de maior concentração de metais

pesados no ambiente fluvial, próximo às fontes de descarga. Dessa forma, se a programação das operações de dragagem for feita de tal forma que a dragagem do rio anteceda a das lagoas e admitindo-se um mesmo local de disposição, teria-se um sedimento rico em metais sob um sedimento rico em sulfetos, cuja superfície estaria exposta à oxidação. Isso poderia ocasionar, com base na pesquisa feita no presente trabalho, uma maior liberação de metais a partir do sedimento dragado. Se a disposição fosse feita ao contrário, ou seja, o sedimento dragado das lagoas sob o sedimento dos rios, é possível que se tivesse uma minimização desses efeitos. Isso porque estaria-se aumentando a probabilidade dos sedimentos ricos em sulfetos continuarem em ambiente anóxico, favorecendo inclusive a retenção dos metais ocasionalmente liberados das camadas superiores, mais contaminadas.

7.2 Sugestões para futuras pesquisas

Os resultados da presente pesquisa indicaram que, mesmo sendo de origem distinta, os sulfetos de Fe formados em ambientes lagunares atuam de forma a acidificar o meio, assim como os sulfetos de Fe presentes nos resíduos de mineração. A pesquisa indicou, inclusive, que a oxidação dos sulfetos de Fe autigênicos pode ser um processo mais rápido do que a oxidação, por exemplo, da pirita. Dessa forma, para a continuidade da pesquisa nessa linha algumas sugestões são feitas a seguir.

- Tendo em vista que estão envolvidos tempos relativamente longos na oxidação dos sulfetos de Fe e da matéria orgânica, devem-se proceder ensaios mais longos, nos mesmos moldes daqueles apresentados no presente trabalho. Tais ensaios permitiriam avaliar com mais precisão não somente a velocidade de oxidação do sulfeto de Fe, mas também a variação do pH ao longo do processo e os tempos para os quais se espera que haja uma estabilização na concentração de metais pesados liberados. Esses ensaios permitiriam avaliar também a eficiência do tratamento direto com H_2O_2 na previsão da quantidade de metal liberada em função da oxidação. Sugere-se ainda, para melhor controle dos mecanismos atuantes, que seja acompanhada a variação do teor de matéria orgânica ao longo de todo o processo, e não somente nos estágios inicial e final.

- A quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos dificulta a execução de ensaios nos moldes do que vem sendo aplicado aos resíduos de mineração. Por esse motivo adotou-se, no presente trabalho, a simples exposição do sedimento ao

ar, permitindo o acesso do O_2 à superfície do sulfeto de Fe de forma praticamente homogênea. Nas situações de campo, entretanto, espera-se que o sedimento seja disposto de forma a se ter uma camada da ordem de centímetros ou metros e que o fluxo de O_2 para dentro da massa dragada seja governado pelo coeficiente de difusão. Isso implica no avanço da frente de oxidação com o tempo, ao longo da profundidade. Para simular melhor essa condição, o ideal seria trabalhar-se com colunas de sedimento, acompanhando-se a variação da oxidação com o tempo e ao longo da profundidade. Deve-se atentar para o fato de que esses ensaios podem ser extremamente demorados.

- Uma outra situação que se espera que ocorra no campo e que não foi simulada nos ensaios apresentados no presente trabalho é a lixiviação, por mais de uma vez, do mesmo material. Os ciclos de molhagem e secagem foram dificultados devido à presença de matéria orgânica. Uma forma de se contornar o efeito de contração da matéria orgânica e conseqüente formação de trincas poderia ser através do uso de uma mistura de sedimento e areia. Poderiam então ser construídas colunas passando-se, através da amostra, fluxos alternados de ar e água.

- Admitindo-se que o fluxo difusivo é o principal mecanismo de transporte de O_2 para dentro da massa dragada, a velocidade de oxidação e o avanço da oxidação ao longo da profundidade podem ser calculados, através de programas de computador já existentes, a partir da determinação do coeficiente de difusão do O_2. Tendo em vista que o O_2 que penetra por difusão para dentro da amostra pode ser consumido não somente pelo sulfeto de Fe mas também pela matéria orgânica, faz-se necessário, para essa simulação, o conhecimento da fração de O_2 que é consumida pela matéria orgânica. Como sugestão pode-se fazer um ensaio no qual aplica-se fluxo controlado de O_2 , controlando-se também a saída de O_2 e CO_2. A medida da quantidade de O_2 consumido e da quantidade de CO_2 produzido fornece a quantidade de O_2 consumido pela matéria orgânica ao longo do tempo. Pode-se inclusive, ao final do ensaio, medir-se a quantidade de sulfeto oxidada. O controle da produção de O_2 pode ser feito, por exemplo, com auxílio de um equipamento de cromatografia gasosa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEMIAN, H. & CHAU, A.S.Y (1977)
"A study of different analytical extraction methods for non-detrital heavy metals in aquatic systems."
Analyst, 101: 761-767

AIKEN, G.R; MCKINIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.AND MACCARTY, P. (1985)
Humic Substances in Soil, Sediment and Water - Geochemistry, Isolation and Characterization,
John-Wiley & Sons, Estados Unidos, 1985

ALLOWAY, B.J. (1995)
"*Heavy Metals in Soils*"
Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995.

APELLO C.A.J. & POSTMA, D. (1994)
"*Geochemistry, Groundwater and Pollution*"
A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands

AYERS, R.S. AND WESTCOT, D.W. (1985)
"*Water Quality for Agriculture*"
Fao Irrigation and Drainage Paper, 29, Rev.1

AZEVEDO, H.L.P; MONKEN, H.R. & MELO, V.P. (1987)
"Study of heavy metal pollution in tributary rivers of Jacarepaguá Lagoon, Rio de Janeiro State, Brazil, through the sediment analysis"
In: *Heavy Metals in Coastal Environments of Latin America*
Springer-Verlag, Berlim, p.21-29

BARBOSA, M.C. (1992)
"*Migração de Poluentes através do Solo*"
1º Seminário para exame de qualificação ao doutorado-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

BARBOSA, M.C. (1994)
"*Investigação Geoambiental do Depósito de Argila Mole sob o Aterro de Resíduos Urbanos de Gramacho, RJ*"
Tese de Doutorado (Enga. Civil) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

BARCELLOS, C.C. ET AL (1988)
"The role of the Arroio Pavuna River in the transport of particulate heavy metals to Jacarepaguá Lagoon, Brazil"
The Science of Total Environment, 75:211-223

BEAR J. (1979)
"*Dinamic Fluids in Porous Media*"
American Elsevier Publishing Company, Inc., Nova Iorque, 1979.

BENNETT, J.W.; COMARMOND, M.J. & RITCHIE, A.I.M. (1993)
"Oxidation ratesof Aitik dump material: column studies."
Austral. Nuclear Sci. Technology Org. Report, ANSTO/C337.

BERNER, R.A. (1981)
"Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments"
Fortschr. Miner., 59: 117-135

BLACK (1965)
"*Methods of Soil Analysis - Chemical and Microbiological Properties - Part 2*"
Series Agronomy, nº 9, American Society of Agronomy, Inc., Publs., Wisconsin, USA

BORMA, L.S. (1995)
"*Estudo sobre a mobilidade de metais pesados em solos argilosos*"
2º Seminário para exame de qualificação ao doutorado-COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

BRANNON, J.M. & MYERS, T.E (1994)
"Leachate Testing and Evaluation for Freshwater Sediments"
Proc. of Second Intern. Conf. on Dredging and Dreged Material Placement - Dredging'94
Clark McNair Jr.,Ed.
ASCE, Nova Iorque, Vol. 1, p. 737-746

BRANNON, J.M.; MYERS, T.E. & PRICE, C.B. (1992)
"Leachate Testing of Hamlet City Lake North Carolina Sediment"
Miscellaneous Paper D-92-5
US Army Waterways Experiment Station, Vicksburg, Massachussets

CABRAL, S. (1983)
"Mapeamento Geológico-Geotécnico da Baixada de Jacarepaguá e Maciços Circunvizinhos, Rio de Janeiro"
Solos e Rochas, vol. 6, nº 2.

CAÇONIA, A.J. (1984)
"*Distribuição de Cobre, Chumbo e Zinco em sedimentos superficiais da área norte da Baía de Guanabara*"
Tese de Mestrado, Geoquímica, Universidade Federal Fluminense-UFF, 73p.

CASAS, A.M. & E.A. CRECELIUS (1994)
"Relationship Between Acid Volatile Sulfide and the Toxicity of Zinc, Lead and Cooper in Marine Sediments"
Environ. Toxicol. Chem., Vol. 13, 3:529-536

CHESTER, R. & VOUTSINOU, F.G. (1981)
"The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments"
Marine Pollution Bulletin, 3: 84-91

COPPETEC (1996)
"Estudo da contaminação e da disposição dos rejeitos de dragagem das lagoas de Camorim, Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi."
COPPETEC/UFRJ -ET-150686, Setembro, 1996

COUTINHO, R.C. (1986)
Aterro Experimental Instrumentado Levado à Ruptura Sobre Solos Orgânicos-Argilas Moles da Barragem de Juturnaíba
Tese de Doutorado, Depto. de Enga. Civil COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro

DOMENICO P.A. & SCHWARTZ, F.W. (1990)
"*Physical and Chemical Hydrogeology*"
John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 1990.

DUINKER, J.C. & NOLTING, R.F. (1978)
"Mixing, removal and mobilization of trace metals in the Rhine estuary"
Neth. J. Sea Res., 12:205-223.

ELBERLING, B.; NICHOLSON, R.V.; REARDON, E.J. AND TIBBLE, P.A. (1994)
"Evaluation of sulphide oxidation rates: a laboratory study comparing oxygen fluxes and rates of oxidation product release"
Canadian Geotechnical Journal, vol. 31, p. 375.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1992)
"*Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*"
Technical Resource Document, EPA/530/SW-87/006-F, Washington, April 1992, p. 76-86

ESTEVES, F.A. (1988)
"*Fundamentos de Limnologia*"
Ed. Interciência

FARRAH H. & PICKERING, W.F. (1976)
"The sorption of zinc species by clays. I. Kaolinite"
Australian Journal of Chemistry, 29: 1649-1656

FARRAH H. & PICKERING, W.F. (1977)
"Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels"
Water, Air and Pollution, 8: 189-197.

FEDERER, C.N. & HORNBECK, J.W. (1985)
"The buffer capacity of Forest Soils in New England"
Water, Air and Pollution, 26: 163-173.

FEEMA (1984)
"*Quadro de situação ambiental da Bacia de Jacarepaguá*"
Rio de Janeiro, 105p.

FERNANDES, H.M. (1991)
"*Abordagem geoquímica nos estudos da poluição por metais pesados no sistema fluvial-lagunar da Baixada de Jacarepaguá, Rio de Janeiro*"
Tese de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Geoquímica

FETTER, C.W. (1993)
"*Contaminant Hydrogeology*"
MacMillan Publishing Company, Nova Iorque, 1993.

FILKELMAN, R.B. & GIFFIN, D.E. (1986)
"Hydrogen Peroxide Oxidation: an Improved Method for Rapidly Assessing Acid-Generating Potential of Sediments and Sedimentary Rocks"
Recreation and Revegetation Research, 5: p. 521-534

FLETCHER, W.K.; HOLMERS, G.S. & LEWIS, A.G. (1983)
"Geochemical and biological availability of Fe and trace metals in the upper Fraser River estuary"
Marine Chemistry: 12: 195-217

FÖRSTNER, U. (1987)
Metal Speciation in Solid Wastes - Factors Affecting Mobility
in Lecture Notes in Earth Science - Somdev Bhattacharji, Gerard M. Friedman, Horst J. Neugebauer and Adolf Seilacher (Eds.)
Springer-Verlag, Berlin, 1987., p.

FÖRSTNER U. & WITTMAN, G.T.W. (1979)
"*Metal Pollution in the Aquatic Environment*"
Springer-Verlag, Berlim, 1979.

FRANCO, R.S. (1995)
"*Metais pesados nas argilas de Mauá e no Aterro de Jardim Gramacho, RJ - um estudo comparativo*"
Tese de Mestrado, Enga. Civil, COPPE/UFRJ, 71p.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979)
Groundwater
Prentice-Hall, Inc., Nova Jersey, 1979.

FRIND E.O. & MOLSON, J.W. (1994)
"*Modelling of Mill-tailings Impoudments*"
MAC Short Course Handbook, Jambor, J.L. & D.W. Blowes (eds.)
Waterloo, Ontario, May 1994, Vol. 22, p. 19-58.

GALLOWAY, J.N. (1979)
"Alteration of trace metal geochemical cycle due to marine discharge of waste water"
Geochemica et Cosmochimica Acta, 43: 207-218

GALVEZ-CLOUTIER ET AL. (1995)
"Critical Analysis of Sediment Quality Criteria and Hazard/Risk Assessment Tools"
Dredging, Remediation and Containment of Contaminated Sediments, ASTM STP 1293,
K.R.Demars, G.N.Richardson, R.N. Yong & R.C.Chaney, Eds., Philadelphia,
pp. 306-318.

GALVEZ, R. (1989)
"*Clay Suspension as a Buffering System for Accumulation of Lead as a Soil Pollutant*"
M.Sc. Thesis, McGill University, Québec, Canadá

GIBBS, R.J. (1973)
"Mechanisms of metal transport in rivers"
Science, 180: 829-843

GOLDBERG, E.D.; GAMBLE, E.; GRIFFIN, J.J. & KOIDE, M. (1977)
"Pollution history of Narraganset Bay as recorded in sediments"
Estuarine Coastal Marine Science, 5: 549-561.

GOLDHABER, M.B.(1983)
"Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6-9 and 30°C."
Am. J. Sci., 283: 193-217

GOULD, W.D., BÉCHARD, G. & LORTIE, L. (1994)
The nature and Role of Microorganisms in the Tailings Environment
MAC Short Course Handbook, Jambor, J.L. & D.W. Blowes (eds.)
Waterloo, Ontario, May 1994, Vol. 22, p. 185-199.

GRIFFITH S.M. AND SCHNITZER, M. (1975)
"Analytical Characteristics of Humic and Fulvic Acids Extracted from Tropical Volcanic Soils" *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 39, p.861-867.

GRIM, R.E. (1968)
"*Clay Mineralogy*"
McGraw-Hill Bok Company, Nova Iorque, 1968

HARRIES, J.R. & RITCHIE, A.I.M. (1981)
"The use of temperature profiles to estimate the pyritic oxidation rate in a waste rock dump from an open-cut mine"
Water, Air and Soil Pollution, 15: 405-423.

HINCHEE, R.E., DOWNEY, D.C. AND COLEMAN, E.J. (1987)
Enhanced bioreclamation soil venting and ground water extraction; a cost-effectiveness and feasibility comparison
Proc. of the NWWA/API *Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water-Prevention, Detection and Restoration*
National Water Well Assoc., Dublin, Ohio, p. 147-164.

HULJEV, D.J. (1986)
"Interaction of Some Metals Between Marine-Origin Humic Acids and Aqueous Solution"
Environmental Research, 40: 470-478.

HUTCHINSON, I.P.G. & ELLISON, R.D. (1991)
"*Mine Waste Management*"
Lewis Publishers

JACKSON, M.L. (1967)
"Chemical Composition of Soils"
in *Chemistry of the Soil*
F.E. Bear (ed.), 71-141, Reinhold P ublishing Corporation

JØrgensen, B.B. (1982)
"Ecology of the bacteria of the sulphur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments"
Phil. Trans. R. Soc. Lond., B 298, 543-561

KLEINMANN, R., CRERAR, P. & PACELLI, R. (1981)
"*Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation*"
Mining Engineering, March, 1981

KRAUSKOPF, K.B. (1972)
Introdução à Geoquímica
Ed. da Universidade de São Paulo, USP, 1972.

LACERDA, L.D. (1983)
"*Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*"
Tese de Doutorado, Inst. de Biofísica, UFRJ, 136pp.

LAPAKKO, L. (1987)
Prediction of ARD From Duluth Complex Mine Waste in North Eastern Minnesota
Acid Mine Drainage Workshop, DSS Cat. nº En-40-11-7 11987E, p. 187-221

LEAL, M.L.F (1988)
"*Reatividade do cobre antropogênico depositado nos sedimentos da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro.*"
Dissertação de Mestrado, Inst. de Química, PUC-RJ, 107p.

LEE, F. & JONES-LEE, A. (1994)
"*Contaminated dredged sediment disposal criteria*"
Proc. of Second Intern. Conf. on Dredging and Dreged Material Placement - *Dredging'94*
Clark McNair Jr.,Ed.
ASCE, Vol. 1, pp. 121-130.

LEE, G.F. (1973)
"Role of hidrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment"
Inter. Conf. on Heavy Metals in the Aquatic Environment, Tenesse, Dec. 1973
P.R. Krenkel (Ed.), section IV, pp. 137-145

LERMAN, A. (1979)
"*Geochemical Processes: Water and Sediment Environments*"
John Wiley and Sons, Inc., Nova Iorque, 1979.

LIVENS, F.R. (1991)
"Chemical Reactions of Metals with Humic Material"
Environmental. Pollution.,7, p. 183-208.

MAGUIRE, M.; SLAVECK, J.; VIMPANI, I.; HIGGINSON, F.R. E PICKERING, W.F. (1981)
"Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays"
Australian Journal of Soil Research, 19, p. 217-219.

MARQUES, J.S. (1987)
"Intensificação dos processos responsáveis pela sedimentação em lagoas costeiras - o caso da Lagoa de Jacarepaguá"
Anais do 2º Congresso de Defesa do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 2:556-577

MARQUES, J.S. (1990)
"*A participação dos rios no processo de sedimentação da Baixada de Jacarepaguá*"
Tese de Doutorado, Inst. de Geociências, UNESP, Rio Claro, São Paulo.

MARSHALL, C.E. (1964)
"*The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils*"
Vol. 1: Soil Materials, Wiley, Nova Iorque

MCDONALD, D.D. & SMITH, S. (1990)
"*The Development of Canadian Marine Environmental Quality Guidelines*"
Rapport présenté à la Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa.

MCFEE, W.W.; KELLY, J.M. & BECK, R.H. (1977)
Water, Air and Soil Pollution, 7: 401.

MCKNIGHT, D.M. ET AL. (1983)
"Complexation of Copper by Aquatic Humic Substances from different Environments"
The Science of the Total Environment, 28: 65-76.

MEC - MINISTRY ENVIRONMENT CANADA (1992)
"*Review and Recommendations for Canadian Interim Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites*"
Inland Water Directorade, Water Quality Branch, Scientific Series, Nº 197

MEC/MENVIQ (1992)
"Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualitè des sédiments du Saint-Laurent - Plan D'Actions Saint-Laurent",
Environnement Canada Centre Saint-Laurent et Ministère de l'Environnement du Québec, Mai, 1992

MEDEIROS, K. (1982)
"Um modelo de programação para o controle de poluição em corpos d'água"
Dissertação de Mestrado, Geoquímica, Universidade Federal Fluminense-UFF, Niterói

MEND (1991)
New Methods for Determination of Key Minerals Species in Acid Generation Prediction by Acid-Base Accounting,
Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, Canada.

MENDONÇA, M.B. & EHRLICH, M. (1997)
"Chemo-Microbiological Clogging of Drains in Slope Stabilization Works"
Anais 2nd Pan-American Symposium on Landslides
Rio de Janeiro, vol. 1, pp.407-414

MENVIQ - MINISTÈRE DE L'ENVIRONMENT DU QUÉBEC (1990)
"*Guide des Méthodes de Conservation et d'analyses des Échantillons d'eau et de Sol*",
Direction des laboratoires Ministère de l'Environnement du Québec, Mai, 1990.

MITCHELL, J.K. (1993)
Fundamentals of Soil Behavior
Jonh Wiley & Sons Inc. 2nd. ed., Nova Iorque, 1993.

NEFF, J.M.; BEAN, D.J.; CORNABY, B.W.; VAGA, R.M.; GUILBRANSEN, T.C. & SCANLON, J.A. (1986)
"Sediment Quality Criteria Methodology Validation: Calculation of Screening Level Concentrations from Field data"
Work Assignement 56, Task IV. Washington D.C.: US EPA Criteria and Standards Division, Office of Water Regulations and Standards, SCD nº 7, 225pp.

NETO, J.A.B. (1993)
"Sedimentologia e Geomorfologia da Enseada de Jurujuba - Baía de Guanabara"
Dissertação de Mestrado, Geologia, Universidade Federal Fluminense-UFF, Niterói

NICHOLSON, R.V.; GILLHAM, R.W. & REARDON, E.J. (1988)
"Pyrite Oxidation in Carbonate-Buffered Solution:1 Experimental Kinetics"
Geochimica et Cosmochimica Acta, 52: 1077-1085

NICHOLSON, R.V.; GILLHAM, R.W. & REARDON, E.J. (1990)
"Pyrite Oxidation in Carbonate-Buffered Solution:1 Rate Control by Oxide Coatings"
Geochimica et Cosmochimica Acta, 54: 395-402

NICHOLSON, R.V. (1994)
"Iron-Sulfide Oxidation Mechanisms: Laboratory Studies"
MAC Short Course Handbook, Jambor, J.L. & D.W. Blowes (eds.)
Waterloo, Ontario, May 1994, Vol. 22, p. 163-183.

NISSENBAUM A. AND SWAINE, D. (1976)
"Organic matter-metal interactions in Recent sediments: the role of humic substances"
Geochem. et. Cosm. Acta, 40, p. 809-816.

NORDSTROM, D.K. (1982)
"AQUEOUS PYRITE OXIDATION AND THE CONSEQUENT FORMATION OF SECONDARY IRON MINERALS"
IN *ACID SULPHATE WEATHERING*
D.K. Nordstron, Ed.
Soil Sci. Soc. Amer., Spec. publ. nº 10

OSLO COMMISSION (1993)
"*Guidelines for Management of Dredged Material*"

PAPENDICK, R.I. & RUNKLES, J.R. (1965)
"Transient-state oxygen diffusion in soil: I. The case when the rate of oxygen consuption is constant"
Soil Science, 100 (4): 251-261.

PINTO, S.M.A. & GONÇALVES, M.M.M. (1997)
"Atuação das bactérias redutoras de sulfato no processo biológico de remoção de níquel de efluentes líquidos"
Anais da Jornada Interna do CETEM, MCT/CNPq/CETEM

RAMOS, M.O. (1997)
"Diretrizes para disposição e tratamento de rejeitos de dragagem"
1º Seminário para exame de qualificação acadêmica para candidatura ao doutorado - Programa de Enga. Civil, COPPE/UFRJ

RASHID, M.A. (1971)
"Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals"
Soil Science, 111: 298-306.

REARDON, E.J. & MODDLE, P.M. (1985)
"Gas diffusion coefficient measurements on uranium mill tailings: Implications to cover layer design"
Uranium, 2: 111-131.

REBELLO, A.L.; HAEKEL, W.; MOREIRA, I.; SANTELLI, R. & SCHROEDER, F. (1986)
"The fate of heavy metals in an estuarine tropical system"
Marine Chemistry, Amsterdam, 18: 215-225.

RIDGWAY, E.M. & PRICE, N.B. (1987)
"Geochemical associations and post depositional mobility of heavy metals in Coastal Sediments: Loch Etive, Scotland"
Marine Chemistry , 229-248

RITCHIE, A.I.M. (1994)
"*Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport*"
MAC Short Course Handbook, Jambor, J.L. & D.W. Blowes (eds.)
Waterloo, Ontario, May 1994, Vol. 22: 201-246.

ROBERTSON, W.D. (1994)
"*Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport*"
MAC Short Course Handbook, Jambor, J.L. & D.W. Blowes (eds.)
Waterloo, Ontario, May 1994, Vol. 22, p. 163-183.

RONCARATI, H. & NEVES, L.E. (1976)
"*Estudo geológico preliminar dos sedimentos recentes superficiais da Baixada de Jacarepaguá, Município do Rio de Janeiro*"
Petrobrás, 87p.

ROWE, R.K. (1996)
The role of diffusion and the modelling of its impact on groundwater quality
in *Advances in Groundwater Pollution Control and Remediation*, pp. 371-403
(Mini-Curso de Geotecnica Avançada - COPPE-UFRJ, Junho 1997).

ROWE, R.K.; CAERS, C.J. & CHAN, C. (1993)
"Evaluation of a compacted till liner test pad constructed over a granular subliner contingency layer"
Canadian Geotechnical Journal, 30: 667-689

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1980)
"Trace metal analysis of polluted sediments. Part II. Evaluation of environmental impact."
Environmental Technol. Letters, 1: 506-517.

SCHNITZER M. AND KHAN, S.U. (1972)
Humic Substances in the Environment
Marcel Dekker, ed, 372 p.

SEBA (1996)
Sediment Quality Criteria - Document from Working Group on Sea-Based Activities (SEBA), 1996

SINGER, P.C. & STUMM, W. (1970)
"Acid Mine Drainage - The Rate-Determining Step"
Science, 167: p. 1121-1123

SLAVECK ET AL. (1982)
"Selective extraction of Metal Ions Associated with Humic Acids"
Talanta, 29: 743-749.

SOBECK, A.A.; SCHULLER, W.A.; FREEMAN, J.R. & SMITH, R.M. (1978)
Field and Laboratory Methods Applicable to Overbunden and Minesoils
US Environmental Protection Agency - EPA 600/Z-78-054

SPOSITO, G. (1984)
The surface chemistry of soils
Oxford Univ. Press., Nova Iorque, 277p.

STANDART METHODS FOR THE EXAMINATION OF THE WATER AND WASTEWATER (1992)
18th ed., APHA-AWWA-WEF, Washington.

STEVENSON, F.J. (1985)
"Geochemistry of Soil Humic Substances"
in *Humic Substances in Soil, Sediment and Water - Geochemistry, Isolation and Characterization*,
Eds. Aiken, G.R; McKinight, D.M.; Wershaw, R.L.and MacCarty, P.
John-Wiley & Sons, Estados Unidos, 1985

STEVENSON, F.J. & ARDAKANI, M.S. (1972)
"Organic Matter Reactions Involving Micronutrients in Soils"
in *Micronutrients in Agriculture*
J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay, eds.
American Society of Agronomy, pp. 79-114

STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981)
"*Aquatic Chemistry*",
2nd ed., Wiley-Interscience, Nova Iorque

STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1970)
"*Aquatic Chemistry*",
Wiley-Interscience, Nova Iorque

SUESS, E. (1978)
"How can be distinguish between natural and anthropogenic minerals in sediments and can we predict the effects of man's addition?"
In: *Biogeochemistry of Estuarine Sediments*
E.D. Goldberg (Ed.)
UNESCO Press, Paris, pp. 224-237

TANJI, K.K. & DONEEN, L.D. (1966)
"Predictions of Solubility of Gypsum in Aqueous Salt Solution"
Water Resources Research, 2: 543-548

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSOM, M. (1979)
"Sequential Extraction Procedure for Speciation of Particulate Trace Metals"
Analytical Chemistry, 51(7), p. 844-851.

US EPA (1993)
"Technical Basis for Deriving Sediment Quality Criteria for Nonionic Organic Contaminants for the Protection of Benthic Organisms by Using Equilibrium Partitioning"
US EPA Office of Water, EPA-822-R-93-011, Washington, D.C., September, 1993

US EPA and US ACE (1991)
"Evaluation of Dredged Material Proposed for Ocean Disposal (Testing Manual)"
EPA-503/8-91/001
US EPA and US Army Corps of Engineers, Washington, D.C. (1991)

VAN DEN BERG, C.M.G. & REBELLO, A. DE L. (1986)
"Organic-copper interaction in Guanabara Bay, Brazil. An electrochemical Study of Copper Complexation by Dissolved Organic Material in a Tropical Bay"
The Science of Total Enviroment, 58: 37-45.

VEIGA, L.H.S. & FERNANDES, H.M. (1981)
"Estudo da influência da maré na dinâmica do fósforo na lagoa costeira de Jacarepaguá, Rio de Janeiro"
Acta Limnologica Brasiliensia, IV:185-198

WIKLANDER, L. (1967)
"Cation and anion exchange fenomena"
in *Chemistry of the Soil*, F.E. Bear
Reinhold Publishing Corporation, Ed. pp. 320-368.

WILLIAMS, E.G. ET AL. (1982)
"*Factors Controlling the Generation of Acid Mine Drainage*"
Report to the United States Bureau of Mines, Research Granr nº G5105086, 256p.

WINDOM, H.; WALLACE, G.; SMITH, N.; DUBEK, N.; MAEDI, M. DULMAGE, R. & STORKI, F. (1983)
"Behavior of copper in south eastern United States estuaries"
Marine Chemistry, 12: 183-193

YANFUL, E.K. (1993)
"Oxygen diffusion through soil covers on sulfidic mill tailings"
ASCE, *Journal of Geotechnical Engineering*, 119(8), p. 1207-28.

YANFUL, E.K.; BELL, A.V. & WOYSHNER, M.R. (1993)
"Design of a composite soil cover for an experimental waste rock pile near Newcastle, New Brunswick, Canada"
Canadian Geotechnical Journal, 30: 578-587

YANFUL, E.K.; QUIGLEY, R.M. AND NESBITT, H.W. (1988)
'Heavy Metal Migration at a Landfill Site, Sarnia, Ontario, C anada-2: Metal Partitioning and Geotechnical Interpretations'
Applied Geochemistry, Vol. 3, p. 623-629.

YONG, R.N., GALVEZ-CLOUTIER, R. & PHADUNGCHEWIT, Y. (1993A)
'Seletive Sequential Extraction Analysis of Heavy Metal Retention in Soil'
Canadian Geotechnical Journal, 30, p. 834-847.

YONG, R.N., PADUNGCHEWIT, Y. (1993B)
'pH Influence on Selectivity and Retention of Heavy Metals in Some Clays Soils'
Canadian Geotechnical Journal, 30, p. 821-833.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O & WARKENTIN, B.P. (1992)
Principles of Contaminant Transport in Soils
Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1992.

YONG, R.N.; WARKENTIN, B.P.; PADHUNGCHEWIT, Y. & GALVEZ, R. (1990)
'Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clays Materials'
Water, Air and Soil Pollution, 53, p. 53-67.

ZEE, D.M.W (1992)
'Estudo Ambiental - Poluição dos Recursos Hídricos da Baixada de Jacarepaguá'
SERLA - Superintendência Estadual de Rios e Lagos

1. APÊNDICE 1

1.1 Extração seqüencial para as amostras peneiradas e não peneiradas

Para as análises de extração seqüencial também foi feita uma comparação entre as amostras com e sem peneiramento, a exemplo do que havia sido feito para a digestão total.

Na Tab. A1 e Figura A-1 estão apresentados os resultados da extração seqüencial para as amostras 13A e 15A. O índice P refere-se às amostras peneiradas. A amostra 13A foi analisada na 1ª etapa (UdeS) e as amostras 15A; 13A-P e 15A-P fizeram parte da 2ª etapa da ES (COPPE) realizada cerca de 7 meses depois. As diferenças mais significativas foram acusadas para o Pb, estando os demais elementos em concordância satisfatória.

ZINCO

FASE	13A	13A-P	15A	15A-P
TROC.	1,9	7,2	2,1	2,9
CARB.	35,2	24,8	10,5	11,6
RED.	42,3	40,8	24,7	21,3
OXID.	9,0	8,6	16,8	17,7
RES.	11,7	18,5	46,0	46,5
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

COBRE

FASE	13A	13A-P	15A	15A-P
TROC.	0,0	0,9	2,5	2,3
CARB.	2,7	2,2	2,3	3,4
RED.	0,3	4,8	0,0	0,0
OXID.	68,5	64,5	79,3	78,6
RES.	28,4	27,6	15,9	15,7
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

CHUMBO

FASE	13A	13A-P	15A	15A-P
TROC.	0,0	4,1	7,5	4,7
CARB.	13,6	4,1	7,5	42,4
RED.	16,2	10,2	18,9	11,8
OXID.	0,0	56,1	18,9	11,8
RES.	85,9	25,5	47,2	29,4
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

FERRO

FASE	13A	13A-P	15A	15A-P
TROC.	0,6	0,0	0,1	0,1
CARB.	0,1	0,0	0,1	0,1
RED.	18,8	15,7	7,4	7,1
OXID.	31,7	40,9	43,3	44,3
RES.	48,8	43,3	49,1	48,4
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

MANGANÊS

FASE	13A	13A-P	15A	15A-P
TROC.	15,6	9,1	6,2	7,2
CARB.	1,2	5,4	5,5	5,8
RED.	3,2	6,1	4,0	3,6
OXID.	34,2	31,7	48,2	45,9
RES.	45,8	47,6	36,2	37,4
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela A1 - % extraída em cada fase

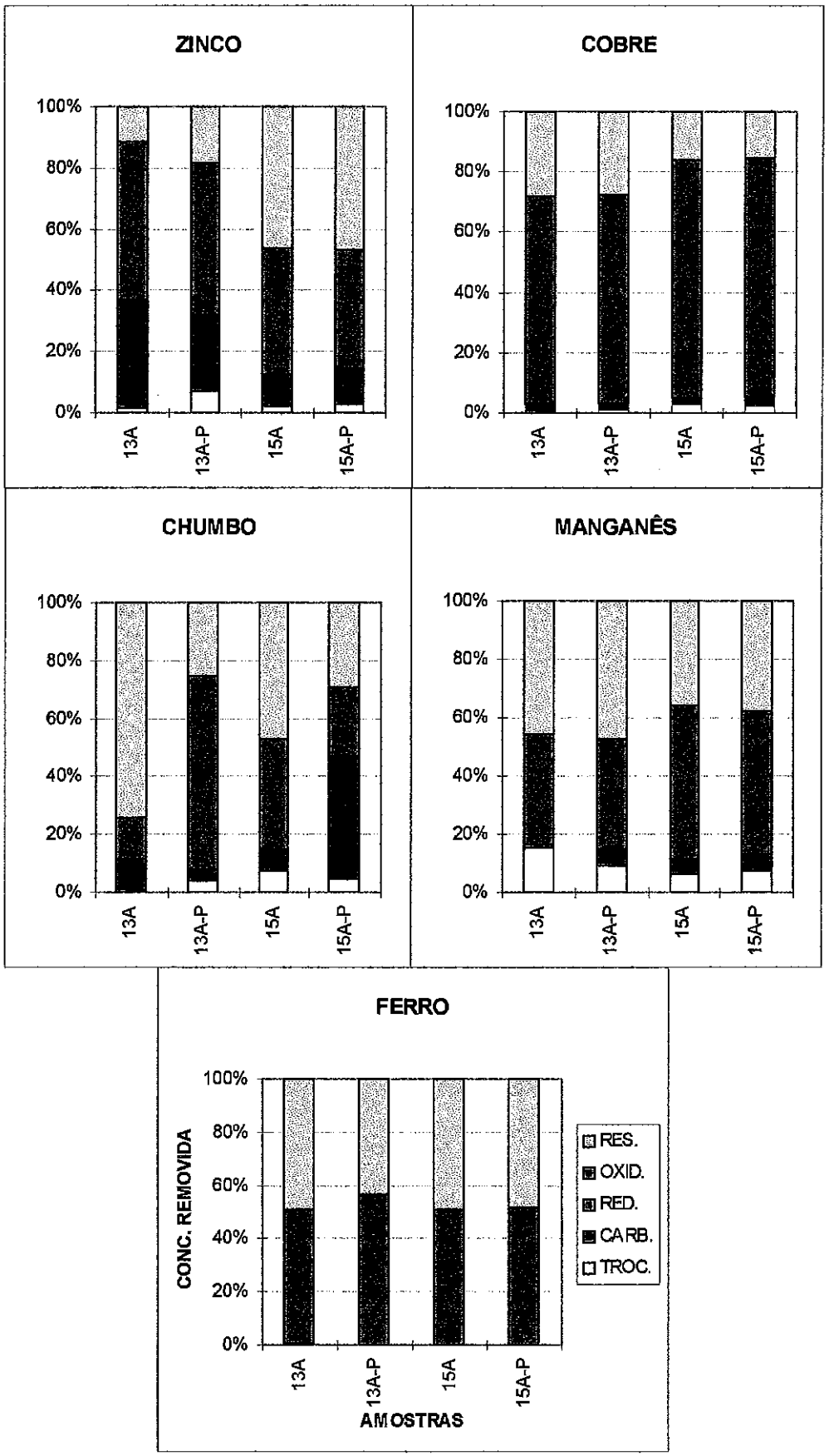


Fig. A1 - Extração seqüencial para as amostras peneiradas e não peneiradas

Adicionalmente, a boa concordância observada entre os resultados das amostras 13A e 13A-P reflete, pelo fato de se ter trabalhado em laboratórios diferentes, uma boa reprodutibilidade dos resultados.

1.2 Extração seqüencial para diferentes formas de secagem

A extração seqüencial para a amostra 13A foi realizada na Universidade de Sherbrooke (UdeS) com diferentes preparos. A amostra de índice SB (seca no Brasil) foi seca em estufa ventilada a 60°C no dia seguinte da coleta. As demais, com sub-índice SE, SA e UM referem-se às amostras secas em estufa a 60°C (SE), secas ao ar (SA) e úmidas (UM), respectivamente, já dentro do laboratório da UdeS. A amostra de sub-índice SB foi transportada seca para o Canadá ao passo que as demais (SE,SA e UM) foram transportadas na condição inicial de coleta e acondicionadas em geladeira de isopor durante todo o transporte, que durou cerca de 30 horas. Após a chegada, as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C até o dia das análises. Os elementos analisados foram Pb, Cu, Zn e Cr por Espectrofotometria de Absorção Atômica usando equipamento modelo Varian 1047. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura A2.

O que se pode inferir através dessa figura é uma distribuição bastante semelhante, independentemente do transporte ou da secagem do material. Assim como no peneiramento, o Pb não mostrou boa reprodutibilidade dos resultados.

ZINCO

FASE	13A-SB	13A-SE	13A-SA	13A-UM
TROC.	4,0	1,9	5,5	0,1
CARB.	36,5	35,2	1,3	36,4
RED.	35,5	42,3	2,1	41,5
OXID.	10,1	9,0	7,7	9,7
RES.	13,9	11,7	3,4	12,5
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

COBRE

FASE	13A-SB	13A-SE	13A-UM
TROC.	0,1	-	-
CARB.	2,4	2,7	0,4
RED.	-	0,3	-
OXID.	67,5	68,5	71,2
RES.	30,1	28,4	28,4
TOTAL	100,0	100,0	100,0

CROMO

FASE	13A-SB	13A-SE	13A-UM
TROC.	-	-	-
CARB.	-	0,5	0,1
RED.	-	0,5	0,1
OXID.	21,8	25,2	23,0
RES.	78,2	73,9	76,8
TOTAL	100,0	100,0	100,0

CHUMBO

FASE	13A-SB	13A-SE	13A-UM
TROC.	-	-	-
CARB.	8,0	13,6	17,7
RED.	-	16,2	17,3
OXID.	-	-	-
RES.	92,0	70,1	69,6
TOTAL	100,0	100,0	100,0

Tabela A2 - % extraída em cada fase

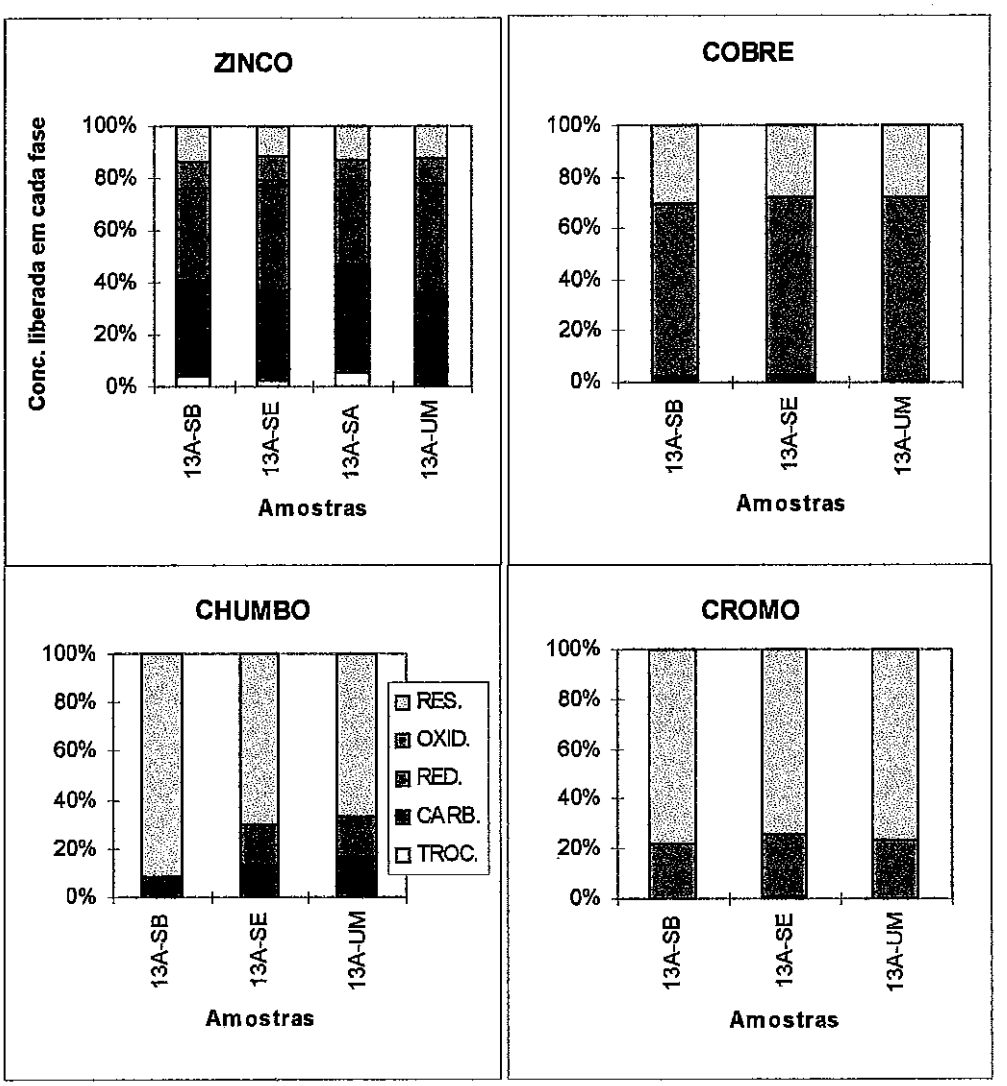


Fig. A2 - Extração seqüencial para diferentes condições iniciais

1.3 Valores que deram origem à Fig. 5.3

AMOSTRA 13A

AMOSTRA	TROC.	CARB.	RED.	OXID.	RES.	TOTAL	DT	ES/DT
ZINCO	4,6	83,5	100,3	21,3	27,7	237,3	231	1,03
%	1,9	35,2	42,3	9,0	11,7	100,0		
COBRE	0,0	1,4	0,0	40,7	18,2	60,3	65	0,93
%	0,1	2,4	0,0	67,5	30,1	100,0		
CHUMBO	0,0	7,5	7,1	0,0	55,4	70,0	85	0,82
%	0,0	10,7	10,1	0,0	79,1	100,0		
FERRO	302	79	10045	16964	26153	53543	47000	1,14
%	0,6	0,1	18,8	31,7	48,8	100,0		
MANGANÊS	30	2	6	65	87	189,0	200	0,95
%	15,6	1,2	3,2	34,2	45,8	100,0		

AMOSTRA 15A

AMOSTRA	TROC.	CARB.	RED.	OXID.	RES.	TOTAL	DT	ES/DT
ZINCO	1,8	9,3	21,9	14,9	40,8	88,7	105	0,84
%	2,1	10,5	24,7	16,8	46,0	100,0		
COBRE	1,0	0,9	0,0	29,8	6,0	37,6	42	0,90
%	2,5	2,3	0,0	79,3	15,9	100,0		
CHUMBO	3,4	3,4	8,5	8,5	21,2	45,0	51	0,88
%	7,5	7,5	18,9	18,9	47,2	100,0		
FERRO	53	54	4435	25854	29334	59730	-	
%	0,1	0,1	7,4	43,3	49,1	100,0		
MANGANÊS	12,7	11,4	8,2	99,4	74,6	206,3	-	
%	6,2	5,5	4,0	48,2	36,2	100,0		

AMOSTRA 25A

AMOSTRA	TROC.	CARB.	RED.	OXID.	RES.	TOTAL	DT	ES/DT
ZINCO	29,6	33,6	82,0	16,5	75,5	237,2	196	1,21
%	12,5	14,2	34,6	7,0	31,8	100,0		
COBRE	2,3	1,5	16,5	33,0	16,7	70,1	62	1,13
%	3,3	2,1	23,6	47,1	23,9	100,0		
CHUMBO	5,8	4,9	45,3	14,1	19,9	90,0	75	1,20
%	6,4	5,5	50,3	15,7	22,1	100,0		
FERRO	50	65	6293	5815	30027	42250	42000	1,01
%	0,1	0,2	14,9	13,8	71,1	100,0		
MANGANÊS	37,0	12,3	41,5	20,8	103,8	215,4	200	1,08
%	17,2	5,7	19,3	9,6	48,2	100,0		