LETÍCIA DOS SANTOS MACEDO

CARACTERIZAÇÃO GEOAMBIENTAL E AVALIAÇÃO DOS
PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA MOBILIDADE DO HCH NO
MEIO POROSO

São Paulo
2014

LETÍCIA DOS SANTOS MACEDO

CARACTERIZAÇÃO GEOAMBIENTAL E AVALIAÇÃO DOS
PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA MOBILIDADE DO HCH NO
MEIO POROSO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

São Paulo
2014

LETÍCIA DOS SANTOS MACEDO

CARACTERIZAÇÃO GEOAMBIENTAL E AVALIAÇÃO DOS
PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA MOBILIDADE DO HCH NO
MEIO POROSO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Hidráulica e
Sanitária

Orientador: Prof. Livre Docente Fernando A. M.
Marinho

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 15 de dezembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Macedo, Letícia dos Santos

Caracterização geoambiental e avaliação dos parâmetros que influenciam na mobilidade do HCH no meio poroso / L.S. Macedo. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.

169 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.

1.Geotecnia 2.Poluição ambiental 3.Contaminação 4.Pesticidas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental II.t.

***À minha família, em especial ao meu
esposo, companheiro de todas as
horas, pelo incentivo.***

AGRADECIMENTOS

À Deus que ilumina meu caminho e minha mente a cada tomada de decisão.

Ao meu esposo Leonardo, pelo apoio e incentivo incondicional em todas as minhas escolhas, pelo companheirismo, amizade, apoio, compreensão, carinho e amor que nunca faltaram. E finalmente por fazer a minha vida muito mais feliz.

Aos meus pais e às minhas irmãs, por estarem sempre presentes em minha vida e por terem me ensinado a base do saber, lembrando sempre que as oportunidades somos nós que fazemos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste estudo.

Ao meu orientador Fernando, por ter aceitado o desafio de me orientar nesta área, pela confiança, pela prontidão em me ajudar sempre que precisei de algo, por me ensinar que a pressa é inimiga da perfeição e exigir de mim sempre mais. Sua orientação me fez crescer e amadurecer academicamente e profissionalmente.

À minha co-orientadora Giulliana Mondelli, pela confiança e orientação em todos os sentidos, por ter me incentivado muito a fazer o mestrado e por me mostrar sempre que eu sou capaz de mais coisas que imagino. Sua orientação no estágio e co-orientação no mestrado foi de fundamental importância na minha vida.

Ao meu orientador do estágio de docência, Profº Dr. Waldemar Coelho Hachich, que me mostrou todas as características de um bom professor, por toda atenção, dedicação e paciência que teve para me orientar na base do ensinar, sua orientação, assim como o convívio com os professores: José Jorge Nader, Maurício Abramento e Fernando Marinho, me fizeram ter a certeza de seguir a carreira na vida acadêmica.

Aos professores membros da banca por terem aceitado o convite e terem feito grandes contribuições para a melhoria deste trabalho.

Aos professores do PEF, do PHD, da Geociências, da Geofísica e da Faculdade de Educação da USP, os quais contribuíram imensamente para a minha formação acadêmica e profissional.

Aos pesquisadores do IPT, em especial Fernanda, Cláudia, Duílio, Nestor, Scandar, José Luís, Gerson, Alexandre, Alex e Giulliana, que contribuíram imensamente na minha escolha pela carreira de pesquisa tecnológica, além da minha formação e me auxiliaram durante o mestrado.

Aos técnicos do Laboratório de Mecânica dos Solos da Poli, Joaquim e Antônio e do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas do IPT, José Aparecido, Reginaldo, Vera, Sebastião e Wilson, por todo apoio e ajuda que me deram com os ensaios e amostragens, por me ensinarem muitas coisas que não aprendi em sala de aula, pelos churrascos e cafés da tarde.

À secretária Wandréa, Gessimara, Juliana, Janete e Beth por todo o apoio administrativo dado durante o mestrado e o estágio de docência e pela prestatividade sempre que precisei.

Ao IPT e à equipe do projeto intitulado "Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados", pela disponibilidade dos dados, equipamentos e espaço laboratorial.

Ao BNDES pelo financiamento do projeto. Ao DAEE pela disponibilidade da área de estudo.

Aos amigos que fiz durante o mestrado e aos que se mantiveram após a graduação.

***"A natureza reservou para si tanta
liberdade que não a podemos nunca
penetrar completamente com o nosso
saber e a nossa ciência." (Goethe)***

RESUMO

Este trabalho apresenta a caracterização geoambiental de solos de uma área contaminada, localizada no município de Santo André, Estado de São Paulo, Brasil. O objetivo foi determinar parâmetros experimentais para permitir o estudo de alguns aspectos do transporte do pesticida organoclorado Hexaclorociclohexano (HCH). A área de estudo contém células com cerca de 30.000 toneladas de um material contendo HCH em elevadas concentrações. As investigações de campo demonstram que há concentrações de HCH na água subterrânea. Em 2011, foram coletadas amostras deformadas e indeformadas de solo em quatro diferentes pontos superficiais da área contaminada, e posteriormente uma amostra composta da camada de solo de alteração de rocha (SAR), a fim de responder a questionamentos quanto à mobilidade do contaminante na área. A caracterização geoambiental, baseada em ensaios laboratoriais, foi realizada por meio das seguintes análises: análise granulométrica, limites de Atterberg, densidade específica, porosidade, umidade do solo, curva de retenção de água no solo, condutividade hidráulica, ensaio de adsorção, pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica e teor de voláteis. O solo superficial da área é heterogêneo e a capacidade de adsorção dos solos analisados foi menor do que o esperado. Esta caracterização subsidiou o estudo de fluxo e transporte do HCH, por meio de simulação numérica, utilizando o programa Hydrus 1D. As simulações tiveram dois objetivos diferentes: no primeiro foi avaliado os resultados da simulação em comparação à situação atual no campo; no segundo foi avaliada a sensibilidade do transporte em função da alteração dos parâmetros obtidos experimentalmente K_s ; K_d ; θ_s e α (Van Genuchten); e dos parâmetros obtidos na literatura. Os resultados permitiram concluir que o modelo Hydrus 1D consegue representar a contaminação do HCH no solo. O parâmetro de degradação na água foi essencial para chegar em ordens de grandeza de concentrações próximas das identificadas em campo. Os parâmetros de degradação, difusividade, dispersividade e condutividade hidráulica são os que mais afetam os resultados finais de concentração do HCH na água subterrânea e, portanto, merecem atenção maior durante as futuras investigações.

Palavras-chave: Hexaclorociclohexano, pesticida, organoclorado, contaminação, transporte de poluentes, simulação numérica, Hydrus.

ABSTRACT

This paper presents the geoenvironmental characterization of soils from a contaminated site, located in Santo André, São Paulo State, Brazil. The objective was to determine experimental parameters to allow the study of some aspects of transport of the organochlorine pesticide hexachlorocyclohexane (HCH). The study site contains trenches with about 30,000 tons of a material containing high concentrations of HCH. The site investigations show that there are HCH concentrations in groundwater. In 2011, disturbed and undisturbed soil samples were collected at four different surface points of the contaminated site, and then a sample of soil from rock alteration layer (SAR) was also composed for characterization in order to answer questions concerning the mobility of contaminant in the site. The environmental characterization based on laboratory tests, was performed by the following analyzes: grain size distribution, Atterberg limits, specific gravity, porosity, moisture content, water retention curve, hydraulic conductivity, pH, electrical conductivity, cation exchange capacity (CEC), organic matter content and volatile content. The surface soil of the area is heterogeneous and the adsorption capacity of the soils analyzed were lower than expected. This characterization allowed the study of flow and transport of HCH through numerical simulation using the Hydrus 1D software. The simulations had two different goals, the first was evaluated the simulation results compared to the current situation in the field. In a second step the sensitivity of transport due to the change of the parameters obtained experimentally K_s ; K_d ; Θ_s and α (Van Genuchten); and parameters obtained from the literature. The results showed that the Hydrus 1D model simulates HCH contamination in soil. Water degradation parameter was essential to get orders of magnitude similar to those identified in field concentrations. The degradation, diffusivity, hydraulic conductivity and dispersivity parameters are those that most affect the final results of concentration of HCH in groundwater and therefore deserve more attention in future investigations.

Keywords: Hexachlorocyclohexane, pesticides, organochlorine, contamination, pollutant transport, subsurface investigation, Hydrus.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização da área de estudo	19
Figura 2 – Desenho esquemático da construção das células (IPT, 2013)	21
Figura 3 – Seção geológico-geotécnico na direção norte-sul, passando pelas células (IPT, 2013)	25
Figura 4 – Perfis de isolinhas de concentração dos isômeros do HCH para a seção A-A no solo (IPT, 2013)	26
Figura 5 – Perfis de isolinhas de concentração dos isômeros do HCH para a seção A-A na água subterrânea (IPT, 2013)	27
Figura 6 – Mecanismos de contaminação (Adaptado de Fetter, 1999)	30
Figura 7 – Variáveis associadas à curva de retenção de água no solo (Adaptado de Rowe, 2001)	37
Figura 8 – Processos que afetam o transporte de poluentes (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999)	40
Figura 9 – Esquema comparativo das propriedades físico-químicas de alguns compostos organoclorados (LOGANATHAN e KANNAN, 1994)	50
Figura 10 – Estrutura dos isômeros de HCH (PHILLIPS <i>et al.</i> , 2005)	53
Figura 11 – Comparação das propriedades dos isômeros do HCH	56
Figura 12 – Principais processos que governam o transporte e destino de pesticida no meio poroso (Adaptado de KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S. e ŠIMŮNEK, 2009)	64
Figura 13 – Fluxograma da metodologia do trabalho	74
Figura 14 – Localização dos quatro pontos de amostragem superficial indeformada (amarelo), comparado à malha amostral de solo deformado da investigação do IPT (azul) (IPT, 2013)	75
Figura 15 – Abertura da trincheira ponto PZ-02 (a) e SE-68 (b)	76
Figura 16 – Amostragem com trado Bravifer Al-100 ponto C-5	77
Figura 17 – Amostragem com Uhland ponto C-5	77
Figura 18 – Esquema de montagem para determinação da condutividade hidráulica	79
Figura 19 – Corpo de prova moldado, saturado, papel filtro, pedra porosa, cabeçote e membrana	80
Figura 20 – Transdutor de volume e sistema de aquisição de dados	80
Figura 21 – Curvas de calibração para os papéis filtro Whatman nº42 e Schleicher e Schuell nº589 (CHANDLER <i>et al.</i> , 1992 <i>apud</i> MARINHO 1997)	82
Figura 22 – Etapas do procedimento para obtenção da solução contaminante (a) e b) pesagem do BHC pesticida, c) mistura, d) agitação, e) filtração e f) Frasco de envio para análise química	87
Figura 23 – Etapas da determinação do tempo de equilíbrio e do ensaio de adsorção, a) Preparação da amostra de solo; b) Identificação dos frascos; c) Pesagem do solo; d) Alíquota da solução contaminante; e) Agitador horizontal; f) Centrífuga; g) Filtração e h) Armazenamento do extrato resultante para análise por cromatografia gasosa	90

Figura 24 – Descrição do 1D simulado. a1 e a2) Delimitação dos materiais; b) Pontos de observação dos resultados; c) Perfil de umidade; d) Curvas de retenção dos materiais simulados	97
Figura 25 – Interface do Hydrus 1D para delimitação das condições de simulação. a) Informações de tempo; b) Intervalo de impressões de resultados e c) Critérios de interação.....	98
Figura 26 – Interface do programa Hydrus 1D para escolha do modelo hidráulico...	99
Figura 27 – Interface do programa Hydrus 1D para entrada dos parâmetros hidráulicos simulados	99
Figura 28 – Dados de entrada de precipitação média anual (Dados de GREC, 2014)	100
Figura 29 – Interface gráfica do Hydrus 1D para delimitação das condições de contorno iniciais em pressão (cm).....	101
Figura 30 – Interface do programa Hydrus 1D para escolha do modelo de Transporte	101
Figura 31 – Interface do programa Hydrus 1D para entrada dos parâmetros específicos do solo e dos solutos (unidades em cm e segundos).....	102
Figura 32 – Interface do program Hydrus 1D para entrada dos parâmetros de transporte e reação dos solutos (unidades em m e ano)	103
Figura 33 – Condição inicial para as concentrações dos isômeros α -HCH e β -HCH (Solute 1 e 2) (unidades de concentração em mg.cm^{-3}).....	104
Figura 34 – Condição inicial para as concentrações dos isômeros γ -HCH e δ -HCH (Solute 3 e 4) (unidades de concentração em mg.cm^{-3}).....	104
Figura 35 – Monitoramento da vazão de infiltração de água no ensaio de condutividade hidráulica (Amostra C-5)	112
Figura 36 – Monitoramento da vazão de infiltração de água no ensaio de condutividade hidráulica (Amostra SE-06)	112
Figura 37 – Curva de retenção da água no solo da amostra C-5.....	113
Figura 38 – Curva de retenção da água no solo da amostra SE-06.....	114
Figura 39 – Curva de retenção da água no solo da amostra PZ-02.....	114
Figura 40 – Curva de retenção da água no solo da amostra SE-68.....	115
Figura 41 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra C-5.....	115
Figura 42 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra SE-06.....	116
Figura 43 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra PZ-02.....	116
Figura 44 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra SE-68.....	117
Figura 45 – Determinação do tempo de equilíbrio do HCH.....	122
Figura 46 – Isotermas de adsorção da amostra C-5, para os isômeros α -, β -, γ -, e δ -HCH	126
Figura 47 – Isotermas de adsorção da amostra PM-14B, para os isômeros α -, β -, γ -, e δ -HCH.....	126

Figura 48 – Porcentagem de adsorção dos isômeros do HCH em função da variação da quantidade de solo (RSS) (Amostra C-5).....	128
Figura 49 – Porcentagem de adsorção do HCH a partir da variação da quantidade de solo da amostra PM-14B.....	129
Figura 50 – Variação da concentração com o tempo no ponto de observação 8 (base) (Simulação 1)	134
Figura 51 – Perfil de concentração dos isômeros do HCH (Simulação 1).....	135
Figura 52 – Fluxo acumulado dos isômeros do HCH no topo e na base (Simulação 1)	136
Figura 53 – Variação da concentração do isômero γ -HCH com o tempo (Simulação 2.1)	138
Figura 54 – Perfil de concentração do isômero γ -HCH na fase diluída (Simulação 2.1)	139
Figura 55 – Fluxo acumulado, no topo e na base do perfil de solo, do isômero γ -HCH (Simulação 2.1)	140
Figura 56 – Variação da concentração do isômero γ -HCH com o tempo. a) e b) em escalas diferentes (Simulação 2.2)	141
Figura 57 – Perfil de concentração do isômero γ -HCH (Simulação 2.2)	142
Figura 58 – Fluxo acumulado no topo e na base do isômero γ -HCH (Simulação 2.2)	142
Figura 59 – Determinação da sensibilidade das características obtidas na literatura (Análise paramétrica 1)	145
Figura 60 – Determinação da sensibilidade às características obtidas experimentalmente (Análise paramétrica 2)	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características físicas da fonte de contaminação da área (Resíduos) (IPT, 2010).....	23
Tabela 2 – Concentrações dos isômeros de HCH encontradas nos diversos compartimentos durante as investigações da área (IPT, 2013)	23
Tabela 3 – Equações relacionadas aos mecanismos físicos de transportes de poluentes.....	43
Tabela 4 – Principais isotermas de adsorção e fator de retardamento	46
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas de alguns dos principais pesticidas organoclorados.....	52
Tabela 6 – Propriedades e características dos principais isômeros do hexaclorociclohexano.....	54
Tabela 7 – Concentrações dos isômeros de HCH no pesticida BHC (MANÉO, 2013)	62
Tabela 8 – Ensaio de caracterização geoambiental realizados.....	78
Tabela 9 – Características dos corpos de prova do ensaio de permeabilidade saturada	81
Tabela 10 – Características dos corpos de prova do ensaio de curva de retenção de água no solo.....	83
Tabela 11 – Parâmetros de entrada requisitados no software Hydrus 1D	94
Tabela 12 – Dados de entrada da análise paramétrica 1 (Dados da literatura)	106
Tabela 13 – Dados de entrada para análise paramétrica 2 (Dados experimentais)	107
Tabela 14 – Características geoambientais dos solos da área	110
Tabela 15 – Parâmetros hidráulicos dos solos obtidos a partir do ajuste da curva de retenção	113
Tabela 16 – Solubilidade do HCH obtida por diversos autores e atingida na solução contaminante.....	118
Tabela 17 – Monitoramento das concentrações da solução contaminante de HCH	118
Tabela 18 – Monitoramento das concentrações de todos os brancos utilizados no ensaio de adsorção	120
Tabela 19 – Resultados das concentrações de equilíbrio após a etapa de determinação do tempo de equilíbrio (Amostra PM-14B).....	121
Tabela 20 – Resultados de S, K_d e %A pontuais para a primeira etapa (Amostra PM-14B).....	123
Tabela 21 – Resultados das concentrações de equilíbrio após o ensaio de adsorção (C-5 e PM-14B)	124
Tabela 22 – Análise comparativa dos resultados de S, K_d e %A de todas as amostras (C-5 e PM-14B)	125
Tabela 23 – Valores de K_d sugeridos para serem adotados e R_d estimados a partir da etapa de determinação do tempo de equilíbrio para amostra PM-14B, da etapa de adsorção para a amostra C-5 e K_d e R_d estimado a partir da porcentagem de matéria orgânica	130

Tabela 24 – Parâmetros de entrada utilizados nas simulações numéricas no programa Hydrus 1D	132
Tabela 25 – Concentrações finais dos isômeros do HCH na base das células (N8) (Simulação 1)	135
Tabela 26 – Concentrações finais do isômero γ -HCH na base das células (N8) (Simulação 2.1)	138
Tabela 27 – Concentrações finais do isômero γ -HCH na base das células (N8) (Simulação 2.2)	141
Tabela 28 – Parâmetros de entrada utilizados na análise paramétrica 1 (Dados da literatura)	143
Tabela 29 – Parâmetros de entrada da análise paramétrica 2 (Dados experimentais)	146
Tabela 30 – Análise integrada das concentrações de HCH deste estudo.....	150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HCH	Hexaclorociclohexano
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
PVC	Cloreto de Polivinila
LRAC	Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
FUNTEC	Fundo Tecnológico
MIP	<i>Membrane Interface Probe</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
RSS	Razão solo / solução
CSI	<i>Constant Soil-Solution Ratio Isotherm</i>
ECI	<i>Environmentally Conservative Isotherms</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
PCBs	Bifenilas Policloradas
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
NAS	<i>National Academy of Sciences</i>
RAIS	<i>The Risk Assessment System</i>
IPCS	<i>International Programme on Chemical Safety</i>
USEPA	<i>United State Environmental Protection Agency</i>
BHC	Hexaclorobenzeno
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
MDIC	Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio
CDI	Conselho de Desenvolvimento Industrial
pH	Potencial Hidrogeniônico
%MO	Porcentagem de Matéria Orgânica
%CO	Porcentagem de Carbono Orgânico
CE	Condutividade Elétrica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
SE	Superfície Específica

LISTA DE SÍMBOLOS

α -HCH	Isômero alfa do pesticida Hexaclorociclohexano
β -HCH	Isômero beta do pesticida Hexaclorociclohexano
γ -HCH	Isômero gama do pesticida Hexaclorociclohexano
δ -HCH	Isômero delta do pesticida Hexaclorociclohexano
θ	Umidade volumétrica (cm^3/cm^3)
θ_s	Umidade volumétrica de saturação
$\alpha, n \text{ e } m$	Constantes empíricas de Van Genuchten
η	Porosidade
K	Condutividade hidráulica em cm/s
K_s	Condutividade hidráulica saturada
Q	Vazão em cm^3/s
A	Área transversal do corpo de prova em cm^2
L	Altura do corpo de prova em cm
ΔH	Diferença de carga de entrada e saída do corpo de prova
H	Carga hidráulica
k	Permeabilidade intrínseca
ρ	Densidade em g/cm^3
∇H	Gradiente hidráulico
Ψ	Sucção ou potencial mátrico
w	Umidade gravimétrica
S	Grau de saturação
π	Sucção osmótica
p_a	Pressão de entrada de ar
θ_r	Umidade volumétrica residual
ℓ	Fator de tortuosidade na função de condutividade
α	α Coeficiente de dispersividade (α_L - longitudinal e α_T transversal)
D	Coeficiente de Dispersão (D_L - longitudinal e D_T - transversal)
v	Velocidade média linear
η_e	Porosidade efetiva
F_x	Fluxo de massa
C	Concentração química de equilíbrio
D_d	Coeficiente de difusão
D^*	Coeficiente de difusão efetivo

ω	Tortuosidade
D_H	Dispersão hidrodinâmica
v_i	Velocidade intersticial
C_0	Concentração química inicial
R_d	Fator de retardamento
$T_{1/2}$	Tempo de meia-vida
λ	Constante de decaimento de primeira ordem
SinkWater1	Constante de decaimento de primeira ordem na água (Hydrus)
K_d	Coeficiente de distribuição ou coeficiente de adsorção em L/kg,
S	Grau de sorção em mg/kg
K_{oc}	Coeficiente de partição do carbono orgânico
ρ_d	Massa específica seca do solo (g/cm^3);
α, β e N	Constantes da isoterma de Langmuir
α e β	Constantes da isoterma de Freundlich
K_f	Coeficiente de partição da isoterma de Freundlich
erfc	Função complementar de erro
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
K_{oa}	Coeficiente de partição octanol-ar
BCF	Fator de bioconcentração
Pe	Número de Peclet
S_r	Sensibilidade relativa
$\Sigma\text{-HCH}$	Somo dos isômeros do HCH
Frac=1	Fração adimensional de sítios de adsorção (Hydrus)
ThImob	Conteúdo de água imóvel (Hydrus)
Difus. W	Difusividade molecular em água (Hydrus)
Difus. G	Difusividade molecular em gás (Hydrus)
Nu	Parâmetro N da isoterma de Langmuir (Hydrus)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	Aspectos Gerais.....	17
1.2.	Objetivos.....	18
1.3.	Área de Estudo.....	18
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	29
2.1.	Caracterização Geoambiental de Áreas Contaminadas.....	29
2.2.	Princípios do Transporte de Poluentes em Meios Porosos.....	32
2.2.1.	Princípios do Fluxo na Zona Saturada.....	32
2.2.2.	Princípios do Fluxo na Zona Não Saturada.....	34
2.2.3.	Transporte de Poluentes em Meios Porosos e a Atenuação Natural dos Poluentes.....	39
2.3.	Pesticidas Organoclorados.....	48
2.3.1.	O HCH e suas Propriedades.....	53
2.3.2.	Transporte do HCH.....	57
2.4.	Simulação Numérica dos Mecanismos de Transporte.....	63
2.4.1.	Modelos aplicados ao transporte de pesticidas em meios porosos.....	63
2.4.2.	Hydrus-1D.....	66
3.	METODOLOGIA.....	73
3.1.	Amostragem dos Solos.....	75
3.2.	Caracterização Geoambiental.....	78
3.2.1.	Condutividade hidráulica saturada.....	79
3.2.2.	Curva de retenção de água no solo.....	81
3.2.3.	Ensaio de Adsorção.....	83
3.2.3.1.	Preparação da Solução contaminante.....	84
3.2.3.2.	Preparação dos solos.....	87
3.2.3.3.	Etapa de determinação do tempo de equilíbrio e adsorção.....	88
3.3.	Simulação Numérica.....	92
3.3.1.	Análise com relação aos dados de campo.....	96
3.3.2.	Análise paramétrica.....	105
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
4.1.	Caracterização Geoambiental.....	109
4.1.1.	Ensaio de Adsorção.....	117
4.2.	Simulação Numérica.....	130
4.2.1.	Análise com relação aos dados de campo.....	131
4.2.2.	Análise paramétrica.....	142
5.	ANÁLISE INTEGRADA DOS RESULTADOS.....	149
6.	CONCLUSÕES.....	153
7.	RECOMENDAÇÕES.....	155
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo tem por objetivo apresentar o tema pesquisado de forma a mostrar a problemática e as motivações do estudo, assim como os objetivos a serem alcançados, a organização do tema da dissertação e o local de estudo.

1.1. Aspectos Gerais

O movimento de fluidos no solo, nesta definição inclui-se líquidos e gases, é um dos fatores mais importantes a ser estudado na investigação de áreas contaminadas, pois determina a extensão da contaminação e conseqüentemente a tomada de decisão das técnicas de remediação.

A extensão da contaminação é função das características do poluente, do meio físico e da interação entre eles. Estudos capazes de fornecer subsídios para a remediação estão baseados numa investigação geoambiental, onde são determinadas a extensão e o grau de contaminação da área, por meio da integração entre estudos geológicos, hidrogeológicos, geotécnicos, químicos, biológicos, entre outros.

O uso indiscriminado de modelos numéricos nos últimos anos para estudar as plumas de contaminação, faz surgir um questionamento quanto à confiabilidade e uso devido dos resultados. Sabe-se que o modelo é uma ferramenta essencial para avaliar o comportamento de um contaminante no solo, de forma dinâmica, devido ao grande número de variáveis envolvido no estudo de transporte de poluentes. Entretanto, os resultados obtidos por simulação devem ser analisados de forma crítica, já que estes dependem da qualidade dos parâmetros de entrada. Deve servir como uma ferramenta de avaliação para o diagnóstico e não como um diagnóstico final.

Durante a etapa de diagnóstico de uma área contaminada, foram encontradas concentrações do pesticida organoclorado HCH (hexaclorociclohexano) na água subterrânea e surgiram os questionamentos quanto à mobilidade deste contaminante. Com vistas a responder esse questionamento este trabalho buscou a

caracterização experimental do solo da área e o levantamento bibliográfico das principais características do pesticida organoclorado HCH, assim como a integração destes resultados com os resultados obtidos nas investigações de campo, por meio de simulação numérica. Também se buscou identificar, por meio de análise paramétrica, quais os parâmetros que mais influenciam no transporte do HCH no meio poroso.

Estes resultados servirão como suporte ao entendimento do comportamento e da interação do poluente com o meio para determinar a natureza, forma, extensão e a distribuição da contaminação presente na área investigada.

1.2. Objetivos

Os principais objetivos deste mestrado foram:

- Determinar experimentalmente alguns parâmetros necessários para o estudo do transporte do HCH no subsolo; e
- Realizar análises numéricas de modo a definir os parâmetros mais sensíveis à definição do padrão de movimento do HCH no meio poroso.

1.3. Área de Estudo

A área em estudo tem cerca de 73.000 m², é situada no Município de Santo André, Região Metropolitana de São Paulo, na margem esquerda do córrego do Oratório (Figura 1). A região está localizada em área de transição sedimentar das Formações São Paulo e Resende, depositados na Bacia de São Paulo, que se sobrepõem às rochas de metamorfismo leve, como micaxistos, de idade proterozóica, posteriormente intrudidos por rochas de composição máfica/diabásio (CPRM, 1999). Sobre estes micaxistos, observam-se sedimentos de idade quaternária como areias, argilas e os demais materiais inconsolidados que estão intercalados (CPRM, 1999).

Figura 1 – Localização da área de estudo

O município situa-se no Planalto Atlântico, a leste no Estado de São Paulo, com uma altitude média de 760 m. Essa região apresenta declividade suave, o que favorece o acúmulo de águas, enchentes e transbordamento dos leitos dos rios em períodos mais chuvosos. Nas áreas de maiores declividades, em períodos de chuva, ocorrem escorregamentos de encostas e erosões, o que impossibilita o assentamento urbano.

A hidrogeologia local é típica de ambiente aluvial, com aquífero livre. Localmente, em função da distribuição das camadas argilosas, apresenta-se como aquífero suspenso, ou como aquífero confinado, denotado pela presença de dois

níveis d'água em algumas sondagens. O meio poroso local apresenta condutividade hidráulica, variando entre $4,7 \times 10^{-6}$ e $1,8 \times 10^{-10}$ m/s na área, característica de meios porosos argilosos (IPT, 2013).

No ano de 1987 esta área foi utilizada para disposição de material (solo contaminado) oriundo da retificação do córrego dos Meninos, município de São Caetano do Sul-SP, que passava atrás de uma unidade fabril, das Indústrias Químicas Matarazzo S.A., produtora de HCH grau técnico. Os resíduos foram dispostos diretamente, sem nenhuma proteção do subsolo. Devido ao forte odor que emanava, a população residente no bairro da Vila Metalúrgica mobilizou-se para que providências fossem tomadas. Em 1987 a CETESB confirmou a presença de HCH e foram construídas sete células especiais para armazenamento do solo, ocupando cerca de 10.500 m^2 , e estimando-se cerca de 30.000 m^3 de material dragado contendo HCH, como medida de contenção.

Estas células consistiram em escavações no terreno natural, de cerca de 3 m de profundidade, com o fundo preenchido por brita nº 3 ou 4 e 0,2 m de areia. Sobre essa camada, de brita e areia, foi colocado um geotêxtil não tecido, coberto por uma geomembrana de PVC (Cloreto de Polivinila) de 0,8 mm, que se estendia até as bordas da célula. Essa geomembrana de PVC foi coberta com 0,30 a 0,50 m de argila. O resíduo foi então depositado e coberto por outra geomembrana de PVC e mais uma camada de argila com 0,20 a 0,40 m de espessura (Figura 2). Em meados de 1988 verificou-se a necessidade de construir mais duas valas de contenção dos resíduos, pois as 5 construídas já estavam cheias e ainda existia material a ser disposto.

A investigação geoambiental no local teve início no ano de 2000, no Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em resposta ao Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), detentor da área, devido a uma suspeita de possível contaminação resultante da danificação das células de contenção. Em 2009 teve início um projeto em parceria com o DAEE e o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) no âmbito do Fundo Tecnológico (FUNTEC), denominado "Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados".

Figura 2 – Desenho esquemático da construção das células (IPT, 2013)

A metodologia da investigação geoambiental utilizada na área incluiu geofísica de superfície (Métodos de sísmica de refração, eletrorresistividade e potencial espontâneo), sondagem MIP (*Membrane Interface Probe*), construção de diversos poços de monitoramento para amostragem e monitoramento de água subterrânea, amostragem e monitoramento da água superficial, amostragem de solo superficial e em profundidade, caracterização do resíduo (fonte da contaminação). Toda esta etapa serviu para determinação da extensão da contaminação, assim como para suprir os ensaios laboratoriais necessários para avaliação das tecnologias de remediação.

Os resultados da investigação geoambiental apresentados por IPT (2013) mostraram que as células de resíduos causam influência sobre o meio físico, principalmente no seu entorno imediato, e que as plumas de contaminação podem atingir profundidades de até 18 m. Como principais resultados que norteiam este estudo podem ser indicados:

- Geofísica de superfície: os resultados da geofísica de superfície através de dois métodos integrados (sísmica de refração e eletrorresistividade) forneceram bons resultados na determinação da espessura das células, que foi confirmada em 3 m, a partir da superfície (GANDOLFO *et al.*, 2012);
- Sondagem MIP: os resultados das 11 sondagens MIP realizadas permitiram avaliar a estratigrafia e os possíveis caminhos preferenciais do pesticida proveniente das células para o aquífero. Foi detectado que a contaminação atinge profundidades maiores que os filtros dos poços de monitoramento

construídos na área até 2009 (entre 7 e 15 m). Os picos obtidos nas sondagens foram confirmados por meio das análises químicas destes solos amostrados como sendo as maiores concentrações de HCH (DE PAULA *et al.*, 2011);

- Monitoramento da água subterrânea e água superficial: o histórico do monitoramento das águas identificou concentrações de HCH na água subterrânea, dando indícios de que o sistema de contenção construído em 1989 não estava contendo o composto, e foi este fato que incentivou o estudo do transporte de HCH. O comportamento ao longo do tempo não é estável, porém as concentrações de HCH na água ultrapassam os limites estabelecidos pela CETESB em praticamente todos os poços de monitoramento construídos no entorno das células e também nas águas superficiais (MACEDO *et al.*, 2011);
- Caracterização geológico-geotécnica: as investigações diretas de coleta de amostras permitiram a elaboração de seções geológico-geotécnicas bastante detalhadas, sendo que a partir destes dados foi identificada uma fonte pequena dos resíduos fora das células (MONDELLI *et al.*, 2011). Sobre a formação das plumas de contaminação, percebeu-se que o HCH aparece pontualmente, tanto em relação ao tempo, como à área geográfica de estudo. Através de interpolação simplificada foi possível identificar a propagação das concentrações de HCH para a água subterrânea, e em cotas profundas do aquífero, assim como em direção ao córrego dos Meninos;
- Solo superficial: a malha amostral para investigação da contaminação superficial contou com mais de 70 pontos, sendo que a porcentagem das amostras onde foram detectados os isômeros é de 96, 78, 83 e 60% para os isômeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH, respectivamente (IPT, 2013);
- Caracterização do Resíduo: amostras de resíduos em diferentes condições de preparo, coleta e de diferentes células foram analisadas físico-quimicamente em laboratório. Foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização para classificação de resíduos, conforme a NBR 10004. Os resultados confirmaram a periculosidade, Classe I. Fisicamente, o resíduo é constituído por uma areia média a fina argilosa amarronzada, com presença de entulho e

predominância de caulinita e montmorilonita. O teor de matéria orgânica não é elevado, variando de 2,55 a 5,96 %, apesar da elevada contaminação, a matriz dos resíduos é inerte (MANÉO, 2013). Também foi realizado o ensaio de lixiviação em coluna, considerando-se o resíduo indeformado da célula, sendo lixiviado por uma água limpa (água deionizada no laboratório, simulando água da chuva em campo) (MANÉO *et al.*, 2014).

As tabelas a seguir resumem as características dos resíduos (Tabela 1), que será utilizado nas simulações numéricas e o panorama de concentrações nos diversos compartimentos investigados (Tabela 2).

Tabela 1 – Principais características físicas da fonte de contaminação da área (Resíduos) (IPT, 2010)

Resíduos	Parâmetros de van Genuchten			K_s (m/s)	Densidade seca (g.cm ⁻³)
	θ_s	α (m ⁻¹)	n (m ³ .m ⁻³)		
	0,317	0,00234	1,127	2,4E-08	1,77

Tabela 2 – Concentrações dos isômeros de HCH encontradas nos diversos compartimentos durante as investigações da área (IPT, 2013)

Compartimentos		Concentrações em (mg/L) e (mg/Kg)			
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
Resíduos	Média das células (mg/Kg)	312	85	15	8
	Extrato solubilizado (NBR 10004)	0,881	0,630	0,623	0,698
	Extrato lixiviado (NBR 10004)	1,447	0,370	0,402	0,430
	Extrato lixiviado (coluna)	0,712	0,430	0,282	0,541
Solo	Superficial (média) (mg/Kg)	0,039	0,018	0,006	0,0086
	Subsuperficial (máxima) (mg/Kg)	494	81	12,3	ND
Água subterrânea	(Máxima)	0,00205	0,00069	0,000975	ND

Obs. Resíduos e Água e Subterrânea em mg/L

As Figuras 3, 4 e 5 foram escolhidas para resumir a caracterização da área e apresentar o comportamento do poluente no meio. Este modelo conceitual da contaminação será utilizado para comparação aos resultados obtidos em laboratório e nas simulações numéricas. A Figura 3 apresenta a planta da área com a seção geológico-geotécnica A - A', paralela às células de resíduos. É possível identificar: a localização das células de resíduos, alguns dos poços de monitoramento instalados,

as amostragens na área e a variação do nível d'água durante o período de monitoramento, cuja variação máxima foi em torno de 2,0 m (setembro/2010) em relação ao mês de abril de 2012, demonstrando flutuações na base da célula.

A Figura 4 apresenta uma interpolação dos resultados de concentrações químicas dos isômeros de HCH analisados no solo em várias profundidades. É possível perceber que o isômero γ -HCH apresenta maior tendência no transporte sendo que a maior mancha de dispersão é encontrada na parte do terreno que tem maior propensão à inundação. É possível perceber que nos demais pontos a contaminação é pontual. A Figura 5 apresenta a interpolação dos resultados das concentrações químicas dos isômeros de HCH analisados na água subterrânea. A movimentação de uma possível pluma dissolvida de HCH é perceptível nesta figura.

Estes fatos atrelados ao conhecimento das propriedades físico-químicas do poluente, da caracterização geoambiental dos solos e das condições do meio ajudarão a entender o comportamento geral do HCH no subsolo.

Figura 3 – Seção geológico-geotécnica na direção norte-sul, passando pelas células (IPT, 2013)

Figura 4 – Perfis de isolinhas de concentração dos isômeros do HCH para a seção A-A no solo (IPT, 2013)

Figura 5 – Perfis de isolinhas de concentração dos isômeros do HCH para a seção A-A na água subterrânea (IPT, 2013)

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como objetivo apresentar os aspectos e conceitos fundamentais para o entendimento do comportamento do HCH no solo, assim como apresentar as ferramentas necessárias para determinação dos parâmetros essenciais para a avaliação dos mecanismos de transporte deste contaminante no meio poroso.

Diversos fatores afetam o comportamento do poluente no meio físico, dentre eles os fatores físico-químicos, avaliados por meio da determinação das características do solo e do poluente, e os fatores ambientais, avaliados por meio da determinação do contexto geológico, hidrogeológico e climático em que está inserida a área de estudo.

A determinação das características do meio físico e do poluente pode ser realizada a partir de experimentos laboratoriais onde as condições são controladas, permitindo assim a obtenção de parâmetros qualitativos e quantitativos. Já os fatores ambientais podem ser agregados ao estudo por meio da simulação computacional, onde os resultados obtidos na investigação da área de estudo, características geológicas, hidrogeológicas e climáticas, são sistematizados com a caracterização realizada em laboratório.

2.1. Caracterização Geoambiental de Áreas Contaminadas

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB),

"uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas

características naturais ou qualidades e determinando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores" (CETESB, 2001a, p.3).

Uma área pode ser contaminada de diversas formas, entre elas: despejos industriais, armazenamentos e disposição de resíduos inadequados, aplicação de fertilizantes e pesticidas. A CETESB (2001) define como atividade potencialmente poluidora "aquelas onde ocorre o manejo de substâncias, cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas podem ocasionar danos aos bens a proteger". A Figura 6 apresenta alguns destes mecanismos de contaminação e as atividades potencialmente poluidoras. Este estudo contempla uma área contaminada pela disposição inadequada de resíduos industriais.

Figura 6 – Mecanismos de contaminação (Adaptado de Fetter, 1999)

O gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil começou a ser abordado de forma específica, a partir da década de 1980, no estado de São Paulo, por meio da CETESB, órgão ambiental estadual responsável pelo controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição. A resolução CONAMA nº 420 é a primeira legislação em território nacional a abordar o tema de áreas contaminadas de forma específica. A criação desta legislação impulsiona o atendimento da demanda nacional de padronização da investigação de áreas contaminadas, assim como impõe uma clareza maior nas definições de responsabilidades e etapas do gerenciamento.

Para Mondelli (2008), o termo “Investigação Geoambiental” engloba todos os ensaios de campo e laboratório, monitoramentos e pesquisas, visando um melhor entendimento das condições *in situ* dos diferentes materiais, aquíferos e contaminantes presentes na área estudada. As técnicas *in situ* permitem uma abordagem mais natural e completa da área contaminada, já as técnicas laboratoriais, apesar de serem realizadas em menor escala, permitem a aquisição de parâmetros físico-químicos essenciais para o entendimento do meio. É a integração dos resultados das duas técnicas, em conjunto com uma posterior modelagem numérica, que possibilita o entendimento completo do comportamento do contaminante na área.

Segundo Rowe (2001), os conceitos de geotecnia não mudaram significativamente nos últimos tempos, porém foram introduzidos muitos conceitos novos. Agora existe uma grande quantidade de técnicas de investigação de campo usadas na prática e a mecânica dos solos não saturados foi reconhecida como importante para a maioria dos projetos geotécnicos e geoambientais. Dentro do sistema solo as interfaces entre sólido, líquido e ar estão continuamente mudando, resultando em várias interações de adsorção, troca iônica, deslocamento, tensão superficial e atrito entre cada fase ou combinações de fases.

Devido à heterogeneidade dos solos, presença de ar; água; sólidos orgânicos e inorgânicos; e microrganismos, enormes quantidades de trocas e processos biológicos, físicos e químicos ocorrem no sistema. Os processos químicos, baseados no equilíbrio e na cinética como dissolução, precipitação, adsorção/dessorção e oxidação/redução afetam a solubilidade, mobilidade, especiação, toxicidade e biodisponibilidade dos contaminantes no solo e na água (SPARKS, 2003).

A investigação geoambiental na zona não saturada é poucas vezes abordada, devido à complexidade deste tipo de estudo. Porém em alguns casos, dependendo do tipo de contaminante e extensão da contaminação, esta abordagem é essencial. A zona não saturada tem influência significativa no movimento e transporte da água e dos contaminantes. Ela faz parte do caminho entre fontes e receptores de contaminantes e pode atuar como reservatório de água e contaminantes.

O estudo dos mecanismos de transporte dos contaminantes engloba todo o entendimento das condições de campo e das características físico-químicas do solo e do contaminante. Deve ser usado para dar suporte ao entendimento do comportamento e da interação do contaminante com o meio e na determinação dos pontos alvos da execução de ações de controle para eliminação ou redução do perigo.

2.2. Princípios do Transporte de Poluentes em Meios Porosos

O movimento dos poluentes no meio não está condicionado apenas ao fluxo do fluido no solo, apesar deste ser responsável por grande parcela do processo, o comportamento dos poluentes é dependente de mecanismos sujeitos aos processos físicos, químicos e biológicos no ambiente.

Os primeiros estudos a abordar os processos que promovem o transporte de poluentes no meio poroso foram realizados por Slichter (1899), o qual foi o primeiro a reconhecer que o cálculo de transporte advectivo puro não permite descrever a totalidade do transporte de solutos. Milhares de estudos na linha de transporte de poluentes podem ser encontrados ao longo dos últimos anos, resultando numa enorme quantidade de modelos de cálculo e modelos de simulação computacional. Na atualidade os temas de pesquisa concentram-se no estudo de transporte de solutos em meio fraturado, fluxo em sistemas multifásicos e o transporte de poluentes em meios não saturados (KNOP, 2007).

Este item apresenta os princípios utilizados no estudo fluxo e transporte de poluentes no meio poroso.

2.2.1. Princípios do Fluxo na Zona Saturada

A razão do fluxo de água através dos solos é governada pela Lei de Darcy (1856), onde o volume de água que passa através de um corpo de prova por unidade de tempo (Q em $cm^3.s^{-1}$) é dependente: da área transversal do corpo de

prova (A em cm^2); da altura do corpo de prova (L em cm); da diferença de carga de entrada e saída do corpo de prova (ΔH) e da condutividade hidráulica (K) (eq.(1)).

$$Q = KA \frac{(\Delta H)}{L} \quad (1)$$

A eq.(2) indica a constante de proporcionalidade entre a condutividade hidráulica (K) e a permeabilidade intrínseca (k), que depende das propriedades, densidade (ρ) e porosidade (η), do fluido e do meio respectivamente.

$$K = \frac{k\rho g}{\eta} \quad (2)$$

A permeabilidade intrínseca é a propriedade somente do meio, indica que o meio não interage com o fluido ou vice-versa e é função da estrutura e da geometria dos poros. Alguns fluidos podem afetar a condutividade hidráulica do solo, através de reações físicas, energia cinética associada às chuvas causando dispersão de partículas, químicas e biológicas, causando a dilatação, reduzindo os poros ou desagregando os minerais.

Os métodos de laboratório para determinar a condutividade hidráulica saturada são realizados por meio de permeâmetros, também chamados de ensaio em coluna. Eles são divididos em permeâmetros de carga constante e carga variável, e podem ser executados em parede rígida e/ou parede flexível. Em laboratório são feitas as seguintes considerações: o solo se comporta com um meio homogêneo e isotrópico e não há variação da permeabilidade nas direções.

A Lei de Darcy não pode ser aplicada a grandes velocidades de fluxo, quando forças de inércia tornam-se significantes em relação às forças de viscosidade. O fluxo na zona saturada depende de gradientes hidráulicos positivos combinados com o potencial gravitacional e de pressão, de elevação (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999).

2.2.2. Princípios do Fluxo na Zona Não Saturada

O estudo na zona não saturada tornou-se parte vital das ciências ambientais e de engenharia, especialmente em relação à caracterização, modelagem e monitoramento de disposição e armazenamento de resíduos sólidos e líquidos (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999).

As variáveis de estado que afetam a zona não saturada incluem pressão, volume e temperatura. Fenômenos do solo tais como o fluxo capilar, adsorção, interações químicas e potencial matricial podem ser ditos como dependentes das variáveis de estado. Este sistema é governado pelos princípios da termodinâmica e seguido pelas leis da físico-química, e não é um sistema isolado. No solo, os constituintes químicos na forma líquida, sólida ou gasosa podem escapar para atmosfera ou serem lixiviados para os aquíferos. É por meio da aplicação dos princípios de cinética em conjunto com a termodinâmica, que é possível interpretar determinadas propriedades dos solos (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999).

Os fenômenos da tensão interfacial e a molhabilidade também são responsáveis pela distribuição dos poluentes no meio. Quanto menor o poro maior a pressão necessária para remover certa quantidade de fluido, a geometria dos poros no meio poroso não pode ser facilmente descrita matematicamente, embora seja comum associar os poros com os capilares (e.g. FETTER, 1999; TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; MAYER e HASSANIZADEH, 2005).

O potencial da água no solo refere-se à medida do trabalho gasto no deslocamento de certa quantidade em massa de solução de um ponto a outro no solo, em condição reversível e isotérmica, à pressão atmosférica específica. Dentro do potencial total existem várias componentes, entre elas, o potencial gravitacional, o potencial osmótico ou potencial da solução, o potencial de vapor, o potencial mátrico, o potencial de pressão hidrostática e o potencial de pressão de sobrecarga (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; LIBARDI, 2005).

O fluxo na zona não saturada é influenciado pelos poros não estarem completamente preenchidos com água, resultando em menores condutividades hidráulica e elétrica. O grau de saturação refere-se à porção de volume do poro preenchido com água e a condutividade hidráulica não saturada reduz rapidamente

com a redução da saturação. Neste caso, o fluxo ocorre devido a gradientes elevados, resultantes da baixa umidade do solo ou elevada sucção.

Se um gradiente é aplicado num fluido no meio não saturado e a água não se move, ou a velocidade não é uma função linear do gradiente hidráulico, ou K não varia com a umidade, então a lei de Darcy não é aplicada e o fluido é chamado de fluido com comportamento não Newtoniano. Entretanto, na maioria dos casos, a lei de Darcy é válida para descrever o movimento da água através do meio poroso não saturado.

Ao longo de uma coluna de solo a molhagem não é uniforme, resultando numa variação da umidade, do potencial mátrico e consequentemente da condutividade. Com a redução do potencial mátrico, aumento da sucção, o gradiente aumenta, com a consequente redução da condutividade hidráulica. Como a lei de Darcy não descreve adequadamente esta variação foi necessário fazer uma extensão onde é assumido que K é função do potencial mátrico e/ou da umidade. A eq.(3) foi inicialmente proposta por Buckingham (1907) e posteriormente generalizada por Richards (1928), e representa a extensão da lei de Darcy para o movimento do fluido em meio isotrópico não saturado.

$$q = -K(\theta)\nabla H \quad (3)$$

Onde ∇H representa o gradiente hidráulico. É importante lembrar que a carga hidráulica H é $h + z$, onde h pode ser expresso como a sucção ou potencial mátrico (ψ_m) e z a carga altimétrica. θ (teta) representa a umidade volumétrica.

Muitas vezes o fenômeno da histerese fornece distintos valores de umidade para a mesma condutividade hidráulica. A histerese pode ser determinada no ensaio de curva de retenção de água no solo, quando são realizadas as etapas de drenagem e molhagem do solo, determinando-se a faixa de umidade que pode ser obtida para um determinado valor de sucção do solo.

A equação da continuidade pode ser alterada para descrever fluxo no meio poroso não saturado, resultando numa equação diferencial não linear, motivo da complexidade das soluções matemáticas. A equação da continuidade (eq.(4)) é

apresentada em três dimensões, onde q_x , q_y e q_z são fluxos nas direções x, y e z respectivamente, também apresentado na forma vetorial (eq.(5)).

$$\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla q \quad (5)$$

Substituindo a eq.(3) na eq.(5) obtém-se a equação de Richards (Richards, 1931):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla [K(\theta) \nabla H] \quad (6)$$

A forma experimental de determinar a relação da pressão capilar com a relação de saturação é por meio da curva de retenção de água no solo. A curva de retenção de água no solo, ou curva característica do solo, é a relação entre a sucção e a quantidade de água no solo. É utilizada para obter a variação da permeabilidade do solo, em função da saturação. A sucção é plotada na abscissa em escala logarítmica e é normalmente expressa em kPa ou m (relacionado a metros de coluna de água). Já a quantidade de água é plotada na ordenada em escala aritmética e pode ser quantificada de três formas: umidade volumétrica (θ), umidade gravimétrica (w) ou grau de saturação (S).

A sucção mátrica (ψ), dada pela diferença entre a pressão do ar, u_a , e da pressão da água, u_w , é apenas uma parcela da sucção total do solo, formada também pela sucção osmótica (π) resultado da concentração química da água no solo. A sucção total é representada pela eq.(7).

$$\psi = (u_a - u_w) + \pi \quad (7)$$

É possível obter dois tipos de curva, a curva de secagem, drenagem ou dessorção do solo, onde a amostra está inicialmente saturada, e a curva de

molhagem, imbibição ou adsorção, onde a amostra está inicialmente seca. Estas curvas normalmente não são as mesmas, porém apresentam o mesmo comportamento. Este fenômeno é chamado de histerese, e é dependente da técnica de umidificação utilizada. Porém, é importante observar justamente essa faixa interna que se forma entre as duas curvas, pois ela mostra o curso que o solo poderia seguir se fosse parcialmente molhado, depois seco, ou vice-versa (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; LIBARDI, 2005; FREDLUND *et al.* 2012). A quantidade de água no mesmo ponto de sucção será sempre maior na curva de dessorção. As variáveis associadas com a curva de retenção de água no solo são apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Variáveis associadas à curva de retenção de água no solo (Adaptado de Rowe, 2001)

A pressão de entrada de ar, (p_a), obtida no gráfico através da extensão da reta da zona de dessaturação representa o valor de sucção em que os poros maiores do solo começam a drenar água e o ar entra. Também é conhecida como pressão de borbulhamento. A umidade residual (θ_r) é definida por Van Genuchten (1980) de forma prática, como a umidade na sucção de 1500 kPa, que representa o ponto de murchamento das plantas. Porém ela pode ser determinada graficamente

baseada na segunda quebra da curva de retenção (FREDLUND, 2006; FREDLUND *et al.*, 2012). Quando a $\psi > 0$, tem-se 100% de saturação, com isto $\theta_s = n$. O valor de entrada de ar e de umidade residual são mais altos para solos mais finos, com poros menores.

Várias técnicas podem ser utilizadas para se obter a sucção dos solos, conforme listadas por Marinho (1997): psicrômetro, papel filtro, tensiômetro, translação de eixos, condutividade térmica e condutividade elétrica. A maioria delas são medidas indiretas e a escolha das técnicas vai depender da faixa de pontos que se deseja obter.

Relações universais são válidas para a relação entre a condutividade e a sucção ou umidade do solo. Portanto o cálculo teórico da condutividade hidráulica pode ser obtido a partir de dados de retenção da água no solo, determinados em campo ou em laboratório. Vários modelos foram apresentados ao longo dos anos (e.g. CHILDS e COLLIS-GEORGE, 1950; BURDINE, 1953; MILLINGTON e QUIRK, 1961; BROKS e COREY, 1966; BAVER, GARDNER, e GARDNER, 1972; MUALEM, 1976; MARSHALL e HOLMES, 1979). Estes métodos são baseados em teorias para prever a função $K(\theta)$, mas necessitam, para tanto, de equações que ajustem da melhor maneira possível à curva de retenção da água no solo (LIBARDI, 2005). Muitos trabalhos apresentam equações para este ajuste, sendo o mais aplicado para transporte de poluentes o modelo apresentado por van Genuchten em 1980, apresentado na eq.(8) (e.g. TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; LIBARDI, 2005; ŠIMŮNEK *et al*, 2008).

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + |\alpha \psi_m|^n\right]^m} \quad (8)$$

Na qual θ_r é a umidade volumétrica residual e θ_s a umidade volumétrica saturada, respectivamente, ψ_m é o potencial mátrico e α , n e m são constantes empíricas. Conforme salientam van Genuchten e Nielsen (1985), na prática, θ_r e θ_s também podem ser considerados empíricos (LIBARDI, 2005).

Van Genuchten (1980) combinou, a eq.(8) com o modelo de Mualem (1976), usando uma simplificação de que $m = 1 - 1/n$ para previsão de $K(\theta)$, obtendo a seguinte expressão:

$$K(\theta) = K_s \omega \ell \left[1 - \left(1 - \omega^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (9)$$

$$\omega = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (10)$$

Onde K_s é a condutividade hidráulica saturada e ℓ é um parâmetro empírico, chamado de fator de tortuosidade na função de condutividade, que foi estimado por Mualem (1976) como sendo aproximadamente igual a 0,5 para a maioria dos solos (LIBARDI, 2005).

Nesta etapa de ajuste da curva é possível fazer o uso de programas que possuem código de computador para analisar a retenção de água no solo e condutividade hidráulica de solos não saturados. O programa RETC (1991), por exemplo, usa os modelos paramétricos de Brooks-Corey e van Genuchten para representar a curva de retenção de água. Assim como os modelos teóricos de tamanho e distribuição de poros propostos por Mualem e Burdine para prever a função de condutividade hidráulica não saturada a partir de dados experimentais da curva de retenção de água do solo (VAN GENUCHTEN, 1991).

2.2.3. Transporte de Poluentes em Meios Porosos e a Atenuação Natural dos Poluentes

Alguns mecanismos naturais no meio ambiente são responsáveis pela atenuação dos poluentes. A atenuação natural refere-se à redução de toxicidade, mobilidade, volume, concentração e massa de um contaminante orgânico ou inorgânico devido a processos que ocorrem naturalmente no solo e na água, ou

seja, sem intervenção humana. Estes processos podem ser físicos, químicos e/ou biológicos (WIEDEMEIER *et. al*, 1998).

O poluente pode ocorrer na água e no solo como íons, moléculas ou partículas sólidas, e poderá ser transportado na fase gasosa, aquosa e fase livre (fluidos que não são completamente miscíveis com água) por três mecanismos físicos: advecção, dispersão e difusão. Estes três processos operam simultaneamente no ambiente (ROWE, 2001; MAYER e HASSANIZADEH, 2005). O transporte de poluentes através da zona saturada e não saturada depende de muitos fatores (Figura 8), entre eles: troca de íons; volatilização; dissolução e precipitação; transformações biológicas e químicas; adsorção; difusão; dispersão e umidade; condutividade hidráulica não saturada; e do potencial mátrico do meio (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999).

Figura 8 – Processos que afetam o transporte de poluentes (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999)

A Figura 8 apresenta os fatores ambientais que ocorrem provocando a mobilização dos poluentes. Estes processos podem ser divididos em processos

físicos (advecção, dispersão e difusão), químicos e/ou bioquímicos (adsorção – dessorção; precipitação - dissolução; oxidação – redução; formação de complexos e atividades biológicas), sendo eles os responsáveis pela atenuação natural do poluente no meio.

A obtenção dos parâmetros de transporte do poluente é essencial para estudar o comportamento e a extensão da contaminação de uma área contaminada. Os parâmetros têm sido obtidos, experimentalmente, por meio de três ensaios: ensaio de coluna, ensaio de adsorção em lote ou equilíbrio em lote (*batch equilibrium test*) e ensaio de difusão (FETTER, 1999; YONG; NAKANO e PUSCH, 2012). A modelagem numérica também tem sido uma ferramenta importante na determinação destes parâmetros.

Quando se trata dessas transformações físico-químicas, a distribuição dos poluentes no solo pode ser classificada em 4 fases: imiscível, vapor, adsorvida e dissolvida (e.g. TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; FREEZE e CHERRY, 1979; FETTER, 1999). A distribuição do poluente nas quatro fases ocorre por meio dos mecanismos de partição: volatilização, sorção, dissolução ou coalescência. São as seguintes propriedades que determinam a distribuição do poluente no meio ambiente: solubilidade, densidade, viscosidade e pressão de vapor do produto, além dos parâmetros do solo que influenciam no retardamento e degradação dos poluentes.

O mecanismo de advecção é sempre o processo de transporte dominante, quando o soluto é transportado junto com o fluxo de água (MAYER e HASSANIZADEH, 2005). Na difusão molecular ou apenas difusão, o soluto se moverá de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração. Este fenômeno é simultâneo à dispersão mecânica e resulta de variações na concentração de soluto na fase líquida (TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999). A dispersão mecânica ocorre devido à diferença de velocidades no movimento do fluido causada pela irregularidade dos poros (FETTER, 1999). A dispersão hidrodinâmica é associação dos fenômenos de difusão molecular e dispersão mecânica (FETTER, 1999; TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999).

A dispersão ocorre em duas direções, longitudinal e transversal, com maior frequência na direção longitudinal (ao longo da linha de fluxo). Dispersões

transversais são menores, exceto quando a velocidade de fluxo diminui o suficiente para que ela seja igual ou superior à dispersão longitudinal, porém neste caso a difusão molecular dominará. A dispersão mecânica predomina em fluxos com maiores velocidades, devido à maior turbulência nos poros do solo (FETTER, 1999; TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999).

A difusão molecular também é descrita pelas leis de Fick e é função da velocidade linear média, então é possível introduzir um coeficiente de dispersão mecânica que representa uma propriedade do meio chamado de dispersividade (α). Os valores de dispersividade e velocidade média linear serão diferentes nas direções de fluxo. O mecanismo de dispersão hidrodinâmica é a soma dos efeitos da difusão molecular e da dispersão mecânica, assim para a direção longitudinal (D_L e α_L) e transversal (D_T e α_T).

O coeficiente de dispersividade longitudinal (α_L) está relacionado à distribuição granulométrica do solo (KLOTZ e MOSER, 1974 *apud* ARÊAS, 2006). Os valores de dispersividade no campo são estimados com base na evolução da pluma de contaminação, por meio do comprimento da pluma. Gelhar *et al.* (1992) mostraram que a dispersividade pode variar até 3 ordens de grandeza (WIEDEMEIER *et al.*, 1998). Palma, Zuquette e Elis (2004) apresentaram valores de dispersividade para material residual e Relíquiar inconsolidados, da região de poços de caldas, entre 5 e 10 cm.

A Tabela 3 apresenta um resumo das equações envolvidas no cálculo de transporte de poluentes no meio poroso, sendo que para o meio não saturado os coeficientes são função do teor de umidade.

É possível avaliar a contribuição relativa da dispersão mecânica e da difusão no transporte do soluto, através do número de Peclet (P), que relaciona a efetividade do transporte de massa por advecção e dispersão ou difusão (FETTER, 1999). O transporte geralmente é controlado pela velocidade de percolação, pois a parcela de difusão é pequena, ocorrendo o inverso quando a velocidade de percolação é reduzida.

No caso do transporte particulado ao longo do caminho, as partículas são retidas por filtração devido aos poros menores e ao longo do tempo se acumulam, causando a obstrução do caminho. A zona não saturada tem maior capacidade de

retenção das partículas, pois elas ficam sorvidas na interface ar-água (WAN e WILSON, 1994).

Tabela 3 – Equações relacionadas aos mecanismos físicos de transportes de poluentes

Mecanismos Físicos	Equações	Definições
Advecção	$v = \frac{K}{n_e} \frac{dh}{dl}$	Velocidade média linear (v) Condutividade hidráulica (K) Porosidade efetiva (n_e) Gradiente hidráulico (dh/dl)
	$F_x = v_x n_e C$	Fluxo de massa (F_x) Concentração química (C)
	$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x}$	Equação de transporte advectivo unidimensional
Difusão molecular	$F = -D_d \frac{\partial C}{\partial x}$	Fluxo de massa (F) Coeficiente de difusão (D_d)
	$D^* = \omega D_d$	Coeficiente de difusão efetivo (D^*) Tortuosidade (ω)
	$\frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$	Segunda lei de Fick
Dispersão hidrodinâmica	$D_H = \alpha v_i + D^*$	Dispersão hidrodinâmica (D_H) Dispersividade (α) Velocidade intersticial (v_i)

Os parâmetros apresentados podem ser determinados basicamente através do ensaio em coluna, que consiste na percolação de uma solução contaminante num perfil de solo de diâmetro e altura conhecidos. O resultado é a curva de concentração relativa (C/C_0), também conhecida como *breakthrough curve* (SHACKELFORD, 1991; FETTER, 1999).

Na determinação de parâmetros de transporte de poluentes é comum determinar quais processos físicos ocorrem. Assim como os processos de degradação e/ou retardamento através do chamado fator de retardamento (R_d) do poluente no meio (OGATA e BANKS, 1961; EHRLICH, 2004 *apud* ARÊAS, 2006; SHACKELFORD, 1995).

Os mecanismos que retardam e/ou degradam os poluentes estão associados a processos biológicos, físicos e químicos. Estes processos transformam, retardam e/ou atenuam o contaminante. O processo de adsorção reduz a velocidade de fluxo dos poluentes em relação ao fluxo da água, já os processos reativos, como a biodegradação, reduzem a massa do contaminante (e.g. BEAR, 1972; TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; FETTER, 1999; BOSCOV, 2008).

Outra maneira de expressar a degradação do contaminante em determinado compartimento é a partir do tempo de meia-vida ($T_{1/2}$) deste no ambiente, atrelado ao tempo necessário para a concentração reduzir pela metade. Desta forma, a constante de decaimento de primeira ordem (λ) pode ser dada pela eq.(11) (CETESB, 2001b).

$$\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}} \quad (11)$$

O tempo de meia vida do contaminante é normalmente estimado com base na pluma de contaminação da área. A constante de decaimento de primeira ordem é aquela na qual a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente.

Adsorção é o processo de aderência de espécies dissolvidas numa solução na superfície de substâncias sólidas, promove o retardamento de solutos, ou seja, causa uma redução na mobilidade, pois este adere à superfície do sólido e desta forma é transportado mais lentamente que a água (e.g. TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; FREEZE e CHERRY, 1979; FETTER, 1999; SPARKS, 2003).

O processo de adsorção é resultante de reações físico químicas, como reações de troca iônica e das forças de Van der Waals, além de envolver fortes ligações (YONG; NAKANO e PUSCH, 2012). Características como, superfície específica, presença de matéria orgânica, pH da solução, tipo de minerais, entre outros, afetam diretamente a capacidade de retenção dos poluentes pelo solo.

O parâmetro que representa a adsorção é o coeficiente de distribuição, também conhecido como coeficiente de adsorção, (K_d), e indica a afinidade de um composto químico em ser fixado na superfície de partículas de solo. Para solutos em baixas concentrações, a partição água-solo é expressa como:

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (12)$$

Onde K_d é o coeficiente de distribuição em L/kg, S a concentração de poluente adsorvido em mg/kg e C a concentração de equilíbrio na água em mg/L. O K_d expresso dessa forma é obtido em laboratório, mas também há expressões empíricas que possibilitam a estimativa do K_d por meio do K_{oc} (coeficiente de partição do carbono orgânico) e/ou matéria orgânica do solo. Entretanto a heterogeneidade do solo e as diferenças climáticas e biológicas do meio variam muito de caso para caso e ainda, quando em contato com o poluente o comportamento pode mudar totalmente. Os dados de K_{oc} e K_d presentes na literatura são normalmente obtidos em experimentos que utilizam ácidos húmicos ou argilominerais puros, dificilmente usa-se o solo natural, além disso os solos do Brasil exigem ensaios específicos.

O processo de adsorção é descrito pela isoterma de adsorção, que apresenta a relação entre a quantidade de soluto adsorvido no solo e a concentração do soluto restante na fração líquida (concentração de equilíbrio) a uma temperatura constante. Estas concentrações são determinadas a partir do ensaio de adsorção, que avalia a capacidade dos solos de remover constituintes químicos da solução contaminante. Ele permite identificar a influência deste mecanismo no transporte do contaminante no meio. Não simula as características de sorção que podem ocorrer no subsolo, pois no ambiente todas as reações ocorrem em conjunto e neste ensaio a adsorção é avaliada de forma isolada e em amostras de solo deformadas.

O ensaio consiste na mistura de um determinado volume de solução de poluente (com concentração conhecida) com uma determinada massa solo (adsorvente) por um tempo predeterminado (tempo de equilíbrio); o tempo de equilíbrio ocorre quando a taxa de adsorção é igual à de dessorção. As razões solo / solução (RSS) também são testadas, as isotermas de sorção podem ser obtidas fixando-se uma RSS e variando-se a concentração da solução aplicada ao solo (isoterma CSI – *Constant Soil-Solution Ratio Isotherm*), ou fixando-se a concentração da solução e variando o volume de solução aplicado ao solo (isoterma ECI – *Environmentally Conservative Isotherms* RSS) (ROY et al, 1992). A solução é

agitada durante este intervalo de tempo e em seguida é separada do adsorvente. Após esta etapa a fração líquida é analisada. Com os resultados constrói-se a isoterma de adsorção.

Os modelos de isotermas mais aplicados para interpretação dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote são isoterma Linear, isoterma de Freundlich e isoterma de Langmuir (Tabela 4).

Tabela 4 – Principais isotermas de adsorção e fator de retardamento

Isotermas	Fator de retardamento
<div>Linear</div> <div> </div>	$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad (13)$
<div>Langmuir</div> <div> </div>	$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} KNC_e^{N-1} \quad (14)$
<div>Freundlich</div> <div> </div>	$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{\alpha\beta}{(1 + \alpha C_e)^2} \quad (15)$

A isoterma Linear e de Freundlich não apresentam um limite de quantidade de soluto adsorvido pelo solo, enquanto que a isoterma de Langmuir considera que

existe um máximo de partículas que podem ser adsorvidas para certo volume de solo (FETTER, 1999; TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; SPARKS, 2003). Para o HCH as isotermas encontradas em outros estudos são correlacionadas principalmente com a isoterma de Freundlich e também com a isoterma Linear (ROOD; BROEKMAN e AALBERS, 1994; SPRYNSKY; LIGOR e BUSZEWSKI, 2008; WADASKAR; EKHE e KALE, 2006). O fator de retardamento relaciona as características do solo ao coeficiente de adsorção, e é dependente dos modelos de adsorção dado pelas equações da Tabela 4.

O movimento da água por uma coluna pode ser descrito pelo modelo advectivo-dispersivo, conforme equação abaixo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (16)$$

Onde C é a concentração do soluto, D é o coeficiente de dispersão longitudinal (m^2/s), v é a velocidade média de fluxo, t é o tempo, x é a distância ou comprimento da coluna e R denota o fator de retardamento, definido pela eq.(13). Onde ρ_d é a massa específica seca (Kg/L), n a porosidade do material da coluna e K_d é o coeficiente de distribuição (L/kg) definido como a razão da concentração no solo e a concentração no líquido.

A eq.(17) substitui a eq.(13) na eq.(16) e contempla todos os mecanismos de transporte citados, ou seja, considera que o fluxo total de soluto é dado pela soma de todos os fluxos: advectivo, difusivo e dispersivo. Utilizando os parâmetros obtidos experimentalmente, os resultados apresentados pelas simulações numéricas se tornam mais confiáveis.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \left(1 + \frac{\rho K_d}{n} \frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad (17)$$

A eq.(17) apresenta o transporte advectivo-dispersivo unidimensional de poluentes em meio poroso saturado, homogêneo e sob fluxo de água permanente,

com adsorção linear. A eq.(18) apresenta a solução analítica para a eq.(17) para o movimento da frente de água limpa através da coluna (OGATA e BANKS, 1961).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v}{R}t}{2\sqrt{\frac{D}{R}t}} \right) + \exp \left(\frac{v_x}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v}{R}t}{2\sqrt{\frac{D}{R}t}} \right) \right], \quad (18)$$

Onde *erfc* representa uma função complementar de erro e v_x a velocidade na direção longitudinal. Frequentemente, somente o primeiro termo desta equação é usado como uma aproximação, que é válida para pequenos valores do coeficiente de dispersão.

2.3. Pesticidas Organoclorados

O pesticida é definido pela *World Health Organization* (WHO), como

...“qualquer substância ou mistura de substâncias ou microrganismos, incluindo os vírus, destinados a repelir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas ou de animais, pragas incômodas, espécies indesejáveis de plantas ou animais que provoquem danos ou interfiram na produção, processamento, armazenamento, transporte ou comercialização de alimentos, produtos agrícolas, madeira e produtos de madeira ou de alimentos para animais, ou que pode ser administrado a animais para o controle de insetos, aracnídeos ou outras pragas em ou em seus corpos. O termo inclui substâncias destinadas a ser utilizadas como insetos ou reguladores do crescimento das plantas; desfolhantes; dessecantes, agentes de fixação, o desbaste ou prevenir a queda prematura dos frutos, e as substâncias aplicadas às culturas, quer antes ou depois da colheita para proteger a mercadoria de deterioração durante o armazenamento e transportar. O termo também inclui sinérgicos de pesticidas e agentes de proteção, onde eles são essenciais para o desempenho satisfatório do pesticida" (WHO, 2010).

O primeiro pesticida orgânico desenvolvido foi o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), que se revelou como agente efetivo contra uma ampla variedade de insetos além de ser econômico. No entanto, verificou-se uma alta resistência à degradação e persistência no ambiente (e.g. FETTER, 1999). As propriedades inseticidas do DDT foram descobertas em 1939, pelo químico suíço Paul Hermann Muller, que, por essa descoberta, recebeu o Prêmio Nobel de Medicina de 1948. A

presença de insetos sempre esteve associada à transmissão de doenças, como a Malária, por exemplo, e com isso o pesticida começou a ser largamente utilizado após a Segunda Guerra Mundial.

Os pesticidas organoclorados foram muito utilizados no Brasil, tanto através de importações e da formulação a partir dos princípios ativos importados, como através da síntese dos produtos técnicos. Atualmente, alguns pesticidas organoclorados ainda são utilizados para a preservação de madeira. Com relação à exportação, apenas o DDT e o Lindano eram importados nas décadas de 70 e 80. O período de maior exportação foi em 1982, quando até mesmo o aldrin foi exportado (ALMEIDA *et al*, 2007).

O uso do DDT nos Estados Unidos foi proibido quando se percebeu os danos causados aos pássaros e ao próprio homem, no início da década de 70. Estes fatos foram relatados no livro “*Silent Spring*” pela pesquisadora e escritora Rachel L. Carson em 1962. Os conhecimentos científicos foram apresentados de forma poética e a publicação se tornou um marco para a área ambiental. No Brasil, a fabricação, a comercialização e o uso de pesticidas organoclorados foram proibidos em 1985, através da Portaria nº 329.

Com o tempo, a indústria tentou reduzir a toxicidade e a persistência de alguns compostos, por meio de mudanças nas formulações, ocasionando no surgimento de diversos novos produtos, porém no mundo inteiro a fabricação, a comercialização e o uso da maioria dos pesticidas organoclorados foram proibidos. A contaminação atual está relacionada, na maioria das vezes, aos problemas de armazenamento, destinação e descarte dos resíduos gerados nas enormes indústrias de pesticidas, no Brasil e no mundo.

A relação entre persistência e degradação dos pesticidas no solo é dependente tanto das características do próprio solo, como das características físico químicas das substâncias e de fatores climáticos que controlam os processos físicos de transformação, como evaporação, lixiviação, erosão, por meio das mudanças de temperatura e umidade. Substâncias de cadeias extensas e complexas são mais persistentes e solos argilosos, com alto teor de matéria orgânica, tendem a reter mais poluentes, facilitando a persistência dos pesticidas (FLORES *et al*, 2004).

Há uma grande preocupação devido ao longo alcance do transporte dos POPs pelo ar e com isso foi criado um acordo internacional, na convenção de Estocolmo em 2001, para proibir o uso e a emissão dos POPs. Foram priorizados 12 poluentes: aldrin, endrin, dieldrin, clordano, DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenzeno, PCB, dioxinas e furanos. Em 2009 na Conferência das Partes, realizada em Copenhague, Dinamarca, foram inseridas mais 9 substâncias: entre elas o α , β e γ -HCH (Hexaclorociclohexano).

Estudos como do National Academy of Sciences (1971); e Goldberg (1975) mostram o transporte destes poluentes na atmosfera, chegando a atingir os pólos. Por este motivo Loganathan e Kannan (1994) apresentaram a tendência de investigações futuras relativas à dinâmica dos organoclorados e seus impactos no meio ambiente e na saúde se voltarem para os mares e para as regiões tropicais.

Almeida *et al* (2007) também sumarizou os dados da literatura sobre a concentração deste tipo de poluente nas matrizes de água, solo, sedimento, ar, vegetação e seres humanos. Apesar dos pesticidas apresentarem tendência ao transporte aéreo, este tipo de estudo é pouco difundido no Brasil, já no solo são adsorvidos na matéria orgânica ou nos minerais argilosos, sendo posteriormente carregados pelas chuvas podendo, finalmente, atingir o lençol freático. Sparks (2003) também mostra que a matéria orgânica do solo tem um efeito importante na bioatividade, persistência, biodegradabilidade, lixiviação e volatilização de pesticidas.

Por meio apenas das propriedades apresentadas na Tabela 5 é possível perceber que o γ -HCH ou lindano é o mais móvel entre os pesticidas, pois apresenta o menor coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e a maior solubilidade em água, além de possuir o menor coeficiente de partição entre o carbono orgânico e água (K_{oc}). Ou seja, entre os pesticidas ele é o que possui menor tendência de adsorção. Os isômeros do HCH são os poluentes de interesse neste estudo, com isso são apresentadas suas características e propriedades mais detalhadamente a seguir.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas de alguns dos principais pesticidas organoclorados

	CAS- Number	Densidade (g/cm ³)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de Vapor (mmHg - 20°C)	Log K _{ow}	K _{oc} (L/Kg)	Características
Aldrin	309-00-2	1,6*	1,70E-02	1,20E-04	6,50	8,20E+04	Aldrin e dieldrin, são fortemente adsorvidos no solo com alta quantidade de matéria orgânica, alta persistência, meia vida entre 4 e 7 anos (WHO, 1989).
Dieldrin	60-57-1	1,75	1,95E-01	3,00E-06	5,40	2,01E+04	
Clordano	12789-03-6	-	5,60E-02	9,98E-06	6,22	3,38E+04	Os componentes de clordano são relativamente insolúveis em água e fortemente adsorvidos em partículas do solo (WHO, 1984a).
DDT	50-29-3	1,6*	5,50E-03	1,60E-07	6,91	1,69E+05	O DDT é um composto químico muito estável e, portanto, persistente. É fortemente tóxico para os peixes (WHO, 1979).
Endosulfan	115-29-7	1,75	3,25E-01	6,00E-07	3,83	6,76E+03	Apresenta diferença entre os isômeros, sendo o alfa mais móvel que o beta, este último é fortemente adsorvido e tem meia vida mais longa (WHO, 1984b).
Endrin	72-20-8	1,7*	2,50E-01	3,00E-06	5,20	2,01E+04	A meia-vida do endrin pode chegar a 12 anos. Maior retenção ocorre em solos com alto teor de orgânicos, é adsorvido fortemente e de difícil remoção (WHO, 1992).
Heptaclor	76-44-8	1,57	1,80E-01	4,00E-04	6,10	4,13E+04	A dissipação do heptacloro no solo pode ser mais rápida em regiões tropicais e a contaminação da água subterrânea é baixa (WHO, 1984c).
Hexacloroben- zeno	118-74-1	2,04	6,20E-03	1,80E-05	5,73	6,20E+03	Hexaclorobenzeno (BHC) é resistente à degradação. Ocorrem processos de volatilização, sedimentação e adsorção a partículas em suspensão (WHO, 1997).
γ-HCH	58-89-9	1,9*	7,30E+00	3,52E-05	3,72	2,81E+03	O isômero gama do Hexaclorociclohexano (HCH), conhecido como lindano, tem alta taxa de volatilização, é fortemente adsorvido à matéria orgânica (WHO, 1991).
Toxafeno	8001-35-2	1,65*	7,40E-01	1,42E-06	5,78	7,72E+04	O toxafeno penetra pouco no solo e é altamente adsorvido, é resistente a lixiviação. Pode ser transportado por erosão (WHO, 1984d).

RAIS (*The Risk Assessment System* - EPI) e *INCHEM (IPCS – *International Programme on Chemical Safety* / ICSC), 2011

2.3.1. O HCH e suas Propriedades

O HCH ($C_6H_6Cl_6$) é um composto químico de origem industrial da extensa família dos organoclorados conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs). O processo de sintetização do HCH gera uma mistura de vários isômeros, em diferentes proporções. Os isômeros de HCH possuem a mesma fórmula molecular, porém com arranjos atômicos diferentes, como apresentado na Figura 10, e consequentemente propriedades físico-químicas diferentes, apresentadas na Tabela 6. O produto pesticida comumente encontrado no mercado é o HCH grau técnico (t-HCH), uma mistura de isômeros, sendo os principais α -HCH (alfa), β -HCH (beta), δ -HCH (delta) e γ -HCH (gama), também chamado lindano, sendo este último o mais tóxico entre eles.

Figura 10 – Estrutura dos isômeros de HCH (PHILLIPS *et al.*, 2005)

A sintetização do HCH ocorreu na França, em 1825, por Michael Faraday, ao reagir cloro com benzeno na presença de luz solar (DOMINGUEZ, 2001; LI, 1999; WILLET; ULRICH e HITES, 1998). As propriedades inseticidas foram descobertas em 1942 e em 1949 passou a ser utilizado na agricultura, assim como para

finalidades não-agrícolas. Foi usado no mundo inteiro, com a exceção principal do Japão, de onde todos os usos de HCH foram cancelados em 1971, principalmente por causa da poluição ambiental. Em 1979, o Ministério da Agricultura dos EUA e a Agência de Proteção estabeleceram restrições quanto ao uso do lindano nos EUA (WHO, 1990).

Tabela 6 – Propriedades e características dos principais isômeros do hexaclorociclohexano

Propriedades		Isômeros			
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
CAS-Number		319-84-6	319-85-7	58-89-9	319-86-8
Peso molecular		290,8	290,8	290,8	290,8
Ponto de fusão (°C)		158	309	112,5	141,5
Ponto de ebulição (°C)		288	288	323,4	288
Densidade (g/cm ³)		1,9	1,89	1,87	
Solubilidade em água (mg/L)		2,00E+00	2,40E-01	7,30E+00	3,14E+01
Constante de Henry (adimensional)''		4,35E-04	3,05E-05	5,74E-04	2,10E-4***
Log K _{ow} (25°C)		3,80	3,78	3,72	4,14
Log K _{oa} * (25°C)		6,90 – 7,61	8,74 – 8,96	7,70 – 8,08	8,80 – 8,84
BCF**		2,03 – 3,20	2,44 – 3,18	-1,78 – 4,30	1,95 – 3,25
K _{oc} (L/Kg)''		1,23E+03	1,26E+03	1,07E+03	6,61E+02
Meia vida (T _{1/2})'	Solo	7,1 – 8,2 a	-	~2 a	-
	Água superficial	1,7 – 77 d	-	3 – 300 d	-
	Água subterrânea	-	-	300 d	-
	Ar	2,3 d	-	2,3 – 13 d	-
	Biota	19,2 h	-	6 h – 90 d	-
Difusividade em água (cm ² /s)'''		5,0574E-06	7,34E-06	5,0574E-06	-
Difusividade no ar (cm ² /s)'''		0,043284	0,027667	0,043284	-
Dose de referência crônica - Oral (mg/Kg-dia)		8,00E-03	-	3,00E-04	-
Limite Máximo Permitido Residencial – Água (ug/L)/Solo (mg/Kg) (BRASIL, 2009)		-	0,07 / 0,10	2,00 / 0,07	-
Limite Máximo Permitido – Água de torneira (solo residencial) (mg/Kg) (USEPA, 2013)		0,0062 / 0,077	0,022 / 0,27	0,036 / 0,52	-

*Coeficiente de partição octanol/ar **Fator de bioconcentração em espécies aquáticas ***HCH grau técnico ('MACKAY, 2006; INCHEM, 2012; RAIS, 2012; EPI Suite, 2012; #WILLET; ULRICH e HITES, 1998; ""USEPA, 2013; "USEPA, 1996).

O HCH também é conhecido como BHC, erroneamente, já que este se refere ao composto hexaclorobenzeno (IUPAC, 2006), que possui estrutura molecular diferente. Somente o isômero γ -HCH possui ação inseticida; com isso, ele passou a ser mais largamente utilizado na forma pura, gerando conseqüentemente resíduos dos outros isômeros (WHO, 2004). Apesar de apenas o lindano apresentar atividade inseticida, todo o grupo HCH é considerado tóxico e potencialmente carcinogênico (WALKER; VALLERO e LEWIS. 1999).

Relatos da produção de HCH são encontrados no mundo inteiro (HEINISCH; KETTRUP; WENZEL-KLEIN, 1994; COMMISSION FOR ENVIRONMENTAL COOPERATION, 2000; UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE, 2000; LI, *et al.* 2001; SECCHI, 2001; HOLOUBEK *et al.*, 2004; OKAN, 2004; HAUZENBERGER, 2004; LI, 2005; VIJGEN, 2006) e o descarte inadequado dos resíduos industriais é a principal fonte destes no ambiente. Casos de contaminação no Brasil são relatados por diversos autores, como Cidade dos Meninos, Indústrias químicas Matarazzo e Feira de Santana (BA) (OLIVEIRA e BRILHANTE, 1996; BRILHANTE e FRANCO, 2006; BORGES, 1996; CUNHA, 1997; CRE-BA, 2003; ANVISA, 2006) e em países como Estados Unidos, China e Espanha, entre outros (WU *et al.*, 2005; *EARTHFAX ENGINEERING INC*, 2010; CONCHA-GRANA *et al.*, 2006; BARQUÍN, 1999).

A produção mundial de HCH é incerta, devido a pouca informação durante as décadas de produção e uso, porém estima-se que o HCH foi mundialmente produzido em quantidades de cerca de 4 milhões de toneladas de HCH grau técnico entre os anos de 1952 a 1984 (LI, 1999) e de 102.600 toneladas de lindano entre os anos de 1991 a 2000 (LI *et al.*, 2001). A China e a Índia são indicadas como as maiores produtoras e possuem hoje a maior quantidade de áreas contaminadas por HCH no mundo.

Almeida *et al* (2007) levantou dados do MDIC (Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio) e do CDI (Conselho de Desenvolvimento Industrial) e constatou que a produção do HCH no Brasil foi iniciada em 1955. Entre 1955 a 1982 estima-se um total produzido de 18,4 mil t de HCH 100% e no mesmo período o total importado foi de 6,5 mil t. Porém os únicos registros de importação pelo MDIC foram feitos após 1996 e totalizaram apenas 14 t até julho de 2003. O lindano isolado dos

demais isômeros também foi comercializado desde a década de 60. Entre 1961 a 1982 estima-se que o Brasil importou 900 t, e no período de 1996 a julho de 2003 o total foi de 600 t. O lindano ainda tem seu uso permitido no Brasil para preservação de madeiras.

Uma análise comparativa entre os isômeros do HCH permite identificar a seguinte ordem de estabilidade química: o β -HCH é o isômero mais estável, possui a menor solubilidade em água e a menor pressão de vapor, ou seja, menor capacidade de volatilização, ainda inclui um dos maiores K_{oc} , que indica alta capacidade de adsorção. O isômero α -HCH vem em seguida na solubilidade, porém apresenta a maior capacidade de volatilização entre os quatro isômeros, também possui um valor alto valor de K_{oc} . O isômero γ -HCH é o terceiro na ordem de estabilidade, possui a terceira maior solubilidade, e a pressão de vapor e o K_{oc} intermediários, porém é o isômero considerado mais tóxico. Por último o isômero menos estável é o δ -HCH, pois possui alta solubilidade, pressão de vapor intermediária e a menor capacidade de adsorção. A Figura 11 apresenta esta comparação.

Figura 11 – Comparação das propriedades dos isômeros do HCH

Segundo Willett; Ulrich e Hites (1998), os isômeros do HCH causam problemas no sistema nervoso central, reprodutivo e endócrino. Kalbitz *et al* (1997) mostrou que o isômero β -HCH possui grande afinidade com a matéria orgânica dissolvida no solo, fazendo com que este isômero seja mobilizado e transportado para horizontes mais profundos, provavelmente por ligação com a matéria orgânica. Bhatt; Kumar e Chakrabarti (2009) apresentaram relatos de contaminações por HCH onde são encontradas altas concentrações do isômero β -HCH no solo, já no ar o isômero α -HCH é encontrado em maiores concentrações que os outros isômeros. Sendo que ambos sofrem forte influência da temperatura e clima.

Esta análise mostra que a tendência em contaminações antigas é que os isômeros β -HCH e α -HCH sejam encontrados em maiores quantidades, o isômero γ -HCH em baixas quantidades e o isômero δ -HCH dificilmente encontrado. Outro fator que ajuda na menor identificação do isômero γ -HCH é que este é o único com propriedades inseticidas e assim, durante a fabricação do pesticida purificado os outros isômeros eram descartados em maior quantidade.

2.3.2. Transporte do HCH

As estimativas de produção e importação do HCH no Brasil e no mundo mostram que o produto foi comercializado de forma imprudente e veloz causando extensas contaminações. Porém foi a falta de destinação adequada dos resíduos destes produtos que resultaram nos casos de contaminação mais expressivos encontrados.

Borges (1996) avaliou os mecanismos de transporte de HCH no solo da Cidade dos Meninos. O trabalho possibilitou algumas avaliações teóricas a partir das propriedades do composto, do solo e das características da área. Foi destacada a importância da realização de ensaios de equilíbrio em lote para determinação das isotermas de adsorção; estudos do HCH na forma particulada, para estimar a profundidade que o contaminante pode alcançar; estudos de outras formas de

retardamento no solo, como a biodegradação e isomerização e a realização de simulação numérica para estimar a possível pluma de contaminação.

É conhecido que os pesticidas têm uma forte afinidade com a matéria orgânica do solo, sendo este o principal responsável pela quantidade de pesticida adicionada ao solo. Os fatores que afetam esta retenção incluem o número, tipo e acessibilidade de grupos funcionais de substâncias húmicas que retêm este contaminante por troca iônica; a natureza dos pesticidas; as propriedades do solo incluindo tipos e quantidades dos argilominerais e de outros componentes presentes no solo, pH, cátions trocáveis, umidade e temperatura (SPARKS, 2003).

As características de adsorção e dessorção do lindano tem sido o objeto de uma série de estudos (e.g. KAY e ELRICK, 1967; MILLS e BIGGAR, 1969; BALUJA *et al.*, 1975; PORTMANN, 1979; WAHID e SETHUNATHAN, 1979, 1980, WIRTH, 1985 *apud* WHO 1991), os quais mostraram que o lindano é fortemente adsorvido à matéria orgânica do solo e fracamente adsorvido à matéria inorgânica. Na ausência de matéria orgânica, os argilominerais e os óxidos de ferro livres contribuem para sorção de lindano (WAHID e SETHUNATHAN, 1979 *apud* WHO, 1991). Os autores concluíram que a mobilidade do lindano é muito baixa em solos com alto teor de matéria orgânica, mas pode ser maior em solos contendo pouca matéria orgânica (WHO, 1991).

Cova *et al* (1990) *apud* National Institute of Hydrology (1999) apresentaram valor característico de K_d , para pesticida, menor que 5,0 e usualmente, menor que 1. Sprynskyy *et al* (2008) obteve K_d para isoterma linear de 50 L/Kg para adsorventes específicos. Os fatores mais importantes que afetam a adsorção de pesticidas no solo são: solubilidade, textura, acidez, temperatura, e a estrutura molecular e hidrofobicidade do pesticida (BAILEY and WHITE, 1970 *apud* EL BEIT; WHEELLOCK e COTTON, 1981).

A sorção-dessorção do HCH e do Endosulfan em solo foi estudada por Wadaskar, Ekhe e Kale (2006), na Índia, usando o ensaio de adsorção de equilíbrio em lote. As concentrações iniciais da solução contaminante para o HCH variaram de 0,03 a 30,0 mg/L, e os resultados de K_d obtidos variaram de 183 a 381 mL/g. O HCH seria mais móvel do que o Endosulfan (K_d entre 1.121 a 32.903 mL/g), no mesmo tipo de solo e sob as mesmas condições ambientais. Essa diferença entre os valores

de K_d e K_{oc} de HCH e Endosulfan pode ser atribuída à várias propriedades do HCH, como a maior solubilidade em água, estabilidade química e maior resistência a biotransformações no solo (WADASKAR; EKHE e KALE, 2006).

Gawlik *et al* (2003) avaliou o comportamento adsorativo de 6 tipos diferentes de solos, para a atrazina, 2,4-D e o lindano, e obteve valores do coeficiente de partição da isoterma de Freundlich (K_f) para lindano variando de 0,74 a 13,42 mL/g. Weber; Wilkerson e Reinhardt (2004) apresentaram as correlações de alguns pesticidas com as propriedades do solo, verificando que a capacidade de adsorção é influenciada principalmente pela % de matéria orgânica (%MO), pela % de argila e pelo pH. Os autores utilizaram a relação apresentada na eq.(19) para correlacionar o carbono orgânico (%CO) do solo em função do conteúdo de matéria orgânica e a eq.(20), que relaciona o K_d com o carbono orgânico e o coeficiente de partição água/solo (K_{oc}).

$$\%CO = 0,58 (\%MO) \quad (19)$$

$$Kd = (Koc) (\%CO) / 100 \quad (20)$$

Weber; Wilkerson e Reinhardt (2004) também correlacionaram 12 resultados de K_d do isômero γ -HCH, utilizando bases de dados e publicações científicas, e encontrou como valor principal de K_d 16,7 mL/g. Os autores chegaram à eq.(21) para as correlações do lindano, considerando que a sorção de pesticidas não-ionizáveis no solo é fortemente relacionado ao conteúdo de matéria orgânica.

$$Kd = -11,3 + 11,1 (\%MO) - 0,5 (\%MO) \pm 5,3 \quad (21)$$

A lixiviação de três formulações de lindano foi investigada em uma série de estudos, em diferentes tipos de solo, não publicados por Heupt (1974), mas citados no relatório da WHO (1991). O sistema de teste consistiu de colunas com 30 cm de altura preenchida com o solo em que formulações de lindano foram aplicadas a taxas de aplicação correspondente a 6 kg de ingrediente ativo por hectare. A precipitação foi simulada numa taxa de 200 mm em dois dias. O lindano não foi encontrado no lixiviado para o limite de detecção utilizado de 1 μ g/L (WHO, 1991).

Um estudo publicado pelo *National Institute of Hydrology* da Índia (2000) apresenta resultados de ensaios de coluna de amostra de solo arenoso e siltoso, para o lindano padrão, onde as seguintes variáveis de operação foram estudadas: concentração do lindano (concentrações iniciais variaram entre 1,0 e 10,0 mg/L), pH da fase móvel, comprimento da coluna e a vazão. As faixas de concentrações de lindano retidas na coluna foi de 5 a 25 µg/L para o solo arenoso e de 5 a 35 µg/L para o solo siltoso. O transporte mínimo do lindano ocorreu num pH de 7,0 e a quantidade de lindano transportado reduz com o aumento da coluna. Já o efeito da vazão não foi significativo.

A difusão do lindano através do solo foi investigada por Ehlers *et al.* (1969) e Shearer *et al.* (1973) *apud* WHO (1991). Os autores observaram que a difusão é fortemente influenciada pelo teor de umidade do solo, pela maior densidade do solo e pela temperatura. Se a adsorção do poluente no solo é muito alta, o processo de difusão pode ser eliminado.

O comportamento do isômero α -HCH e β -HCH apresentado por Li *et al.* (2002), demonstra que o isômero α -HCH possui grande transporte atmosférico e condensa com o frio, resultando em aprisionamento nas camadas de gelo, e posteriormente sendo encontrado em concentrações oceânicas e migrando principalmente para o Oceano Ártico e Pacífico Norte. O autor mostra que o isômero β -HCH não acumula sob os blocos de gelo, e é menos transportado pela atmosfera, sendo depositado por precipitação em águas superficiais. As águas geladas têm maior quantidade de gás dissolvido e a solubilidade relativa do HCH aumenta.

Ma *et al.* (2003) investigou o transporte do lindano nas Pradarias canadenses, no período de maio de 1998 a abril de 1999, e identificou um forte impacto da aplicação do lindano nos campos de canola, sobre o ecossistema dos Grandes Lagos, comparado a outras fontes de aplicação. O autor indica a dinâmica atmosférica como o principal fator que governa o destino do HCH no meio, além dos processos físico-químicos, que incluem o transporte e a difusão turbulenta na atmosfera, deposição seca e úmida, a troca nos limites interfacial de ar-água e ar-solo e processos de remoção do solo, tais como difusão, lixiviação e degradação.

A principal degradação abiótica que os isômeros do HCH sofrem é por hidrólise, porém a biodegradação, aeróbica e anaeróbica, é a principal responsável

pela redução do contaminante no meio (BHATT; KUMAR e CHAKRABARTI, 2009). Os principais subprodutos gerados na degradação aeróbica dos isômeros são: pentaclorociclohexano, tetraclorociclohexano, tetraclorociclobenzeno, triclorobenzeno, diclorobenzeno, pentaclorobenzeno, pentaclorociclohexano-1-ol, sendo os produtos finais o monoclorobenzeno e o benzeno.

Abhilash e Singh (2008) apresentaram evidências de que a degradação do lindano é acelerada com a mistura de bagaço de cana, pelo aumento da atividade microbiana e pelo aumento da adsorção que previne a movimentação do pesticida no solo. Caicedo *et al.* (2011) também demonstrou que a lixiviação de lindano é dependente da quantidade de matéria orgânica na matriz do solo, por meio de ensaios de lixiviação em solos modificados com diferentes porcentagens de biossólidos. A presença dos biossólidos diminuiu a mobilidade e a biodisponibilidade do lindano, reduzindo assim a absorção das plantas.

Ngueleu, Grathwohl e Cirpka (2013) estudaram a influência de partículas coloidais no transporte do γ -HCH através dos meios porosos saturados por experimentos de coluna. A análise foi realizada por meio de modelagem numérica com o transporte descrito por transporte advectivo-dispersivo acoplado a 3 locais de sorção. No estudo a presença de lindano aumentou com a presença de partículas, ou seja, o lindano não é só transportado em solução aquosa, mas também pelas partículas móveis. Segundo os autores as reações de primeira ordem expressaram bem o transporte de lindano.

Manéo (2013) estudou a biodisponibilidade do HCH presente na área do presente estudo, e para isso utilizou uma amostra bruta do pesticida BHC (Hexaclorobenzeno), cedida por um agricultor do Paraná, como *background*. Foram realizados os seguintes ensaios de caracterização físico-química no BHC: concentração dos isômeros do HCH, análise granulométrica; densidade dos grãos; determinação do teor de matéria orgânica; determinação do pH de materiais granulares em água; determinação de condutividade elétrica (CE); determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), da superfície específica (SE) e da atividade dos argilominerais presentes no solo ou resíduos; determinação dos teores de umidade e voláteis. Este material foi utilizado para produzir a solução contaminante para os ensaios de adsorção em lote do presente trabalho.

A amostra de BHC apresentou altas concentrações de HCH, com um total de 71.000 mg/kg da soma dos isômeros (Σ -HCH), com maiores porcentagens de α -HCH, seguido do γ -HCH, β -HCH e δ -HCH (Tabela 7) (MANÉO, 2013).

Tabela 7 – Concentrações dos isômeros de HCH no pesticida BHC (MANÉO, 2013)

Amostra	Composto	Concentrações		
		mg/kg	(%) de HCH na massa total do BHC	(%)/ Σ -HCH
BHC	α -HCH	26.000	2,6	37
	β -HCH	15.000	1,5	21
	γ -HCH	16.000	1,6	22
	δ -HCH	14.000	1,4	20
	Σ -HCH	71.000	7,1	100

Os ensaios de adsorção de azul de metileno indicam que o mineral predominante na amostra de BHC é a caulinita e, conforme os resultados de difração de Raios-X o BHC apresenta em sua fase cristalina: ilita, caulinita, talco, quartzo, hematita e possível presença de goetita e elementos químicos como: silício e alumínio (em maiores proporções); magnésio, cloro, potássio, ferro e titânio (em menores proporções) e traços de bário, manganês, zircônio, sódio, enxofre, cálcio, fósforo, cobre, rubídio, ítrio e níquel (MANÉO, 2013).

Também foram realizados ensaios de solubilização e lixiviação, conforme as normas NBR 10005/04 e NBR 10006/04, respectivamente, para classificação de resíduos. Para ambos os ensaios, os valores de γ -HCH ficaram acima dos máximos permitidos tanto para extrato lixiviado, quanto para o extrato solubilizado, segundo a NBR 10004/04. Comparando os resultados apresentados nos ensaios conforme a metodologia de lixiviação de compostos voláteis *versus* a metodologia de lixiviação para compostos semivoláteis, concluiu-se que não houve perda de HCH por volatilização na metodologia de lixiviação para compostos semivoláteis (MANÉO, 2013).

2.4. Simulação Numérica dos Mecanismos de Transporte

A ferramenta de simulação numérica é essencial para avaliar o comportamento de um contaminante no solo, de forma dinâmica, devido ao grande número de variáveis envolvido no estudo de transporte de poluentes. Entretanto os resultados obtidos por simulação devem ser analisados de forma crítica, já que estes dependem da qualidade dos parâmetros de entrada, servindo sempre como uma ferramenta de avaliação para o diagnóstico e não como um diagnóstico final.

Os modelos vão dos mais simples (de *screening*) como o *Bioscreen* e o *Biochlor* (NEWELL; MCLEOD e GONZALES, 1996; NEWELL, 1998), que estão disponíveis em planilhas de Excel, até modelos de transporte específicos para pesticidas, todos disponíveis na página da internet da USEPA. Modelos mais sofisticados, como o *Modflow*, permitem uma abordagem em escalas maiores, com melhor detalhamento do modelo conceitual da área e baseados em dados geológicos, hidrogeológicos e geoquímicos. O *Hydrus* já representa bem as condições de não saturação em até 3 dimensões (1D, 2D ou 3D).

O estudo de fluxo e transporte de qualquer contaminante deve incluir um modelo hidrodinâmico que pode ser utilizado para entender, acompanhar ou ainda prever a mudança de plumas de contaminação devido à mudança de algum parâmetro ou condição específica do meio. Neste estudo o modelo será utilizado de duas formas: na primeira comparando os resultados obtidos no modelo com os resultados da investigação de campo e; na segunda de forma paramétrica, avaliando a sensibilidade do comportamento do contaminante para diversos parâmetros do solo e do contaminante com o objetivo principal de avaliar qual destes possui uma parcela maior de influência no transporte do HCH no meio.

2.4.1. Modelos aplicados ao transporte de pesticidas em meios porosos

Os principais processos que regem o transporte e destino de pesticidas no solo foram ilustrados por Köhne, J. M.; Köhne, S. e Šimůnek (2009b) (Figura 12). O fluxo

e transporte de pesticidas organoclorados entre as zonas não saturada e zona saturada é caracterizado pelo não equilíbrio hidráulico e pelo não equilíbrio físico. Ou seja, apresentam diferenças locais distintas entre as velocidades de fluxo, o conteúdo de água, pressão e por diferentes velocidades advectivas de transporte de solutos. Esta conceitualização levou a modelos físicos de não equilíbrio que particionam o sistema solo-água em regiões móveis (onde o fluxo ocorre) e regiões estagnadas (onde o fluxo não ocorre) (VAN GENUCHTEN e WAGENET, 1989; KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S. e ŠIMŮNEK, 2006).

Figura 12 – Principais processos que governam o transporte e destino de pesticida no meio poroso (Adaptado de KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S. e ŠIMŮNEK, 2009)

Além disso, o movimento de pesticidas também é fortemente afetado pelo não equilíbrio químico. A cinética de sorção é um processo de não equilíbrio químico onde a reação de sorção na interface de solução do solo ou a difusão para os locais de sorção é lenta. O conceito *de two-site sorption* presume que a sorção ou os sítios

de trocas nos solos podem ser classificados em duas frações: na primeira assume-se que a sorção é instantânea, e na outra fração a sorção é considerada dependente do tempo.

O não equilíbrio físico e o não equilíbrio químico podem produzir efeitos um pouco semelhantes de sorção de pesticidas durante o transporte, e podem agir simultaneamente (VAN GENUCHTEN e WAGENET, 1989; KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S. e ŠIMŮNEK, 2006), tornando o processo complexo. Em modelos deste tipo, a troca de solutos entre duas fases líquidas é frequentemente considerada um processo de reações de primeira ordem, aquelas na qual a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente (VAN GENUCHTEN e WAGENET, 1989).

Van Genuchten e Wagenet (1989) apresentaram estudos de solução analítica para dois tipos de modelos de transporte de convecção-dispersão usados para estudar simultaneamente a sorção e degradação de pesticidas. A solução para o modelo de *two-site sorption*, pode ser usada com sucesso para descrever o transporte de um grande número de solutos que interagem com uma fase sólida composta por diferentes constituintes como minerais do solo, matéria orgânica e óxidos variados.

O transporte de pesticidas é influenciado por um grande número de propriedades e processos simultâneos. Estes processos não ocorrem em equilíbrio, mas tendem ao equilíbrio, quando se considera poucas alterações nas condições de temperatura e umidade, por exemplo. Os modelos de transporte de pesticidas podem assumir fluxo e transporte unidimensional (vertical), devido à alta densidade deste contaminante e a preferência pelo fluxo advectivo.

Segundo Köhne, J. M.; Köhne, S. e Šimůnek (2009) a principal dificuldade da aplicação dos modelos é a parametrização do fluxo preferencial e dos processos dos pesticidas. As estratégias de simulação visam o aumento nas descrições dos processos. Estudando a sensibilidade dos parâmetros, a incerteza e a apresentação gráfica do comportamento do contaminante na área. A capacidade de previsão dos modelos de pesticidas não calibrados permite atualmente na melhor das hipóteses (por ordem de magnitude) uma estimativa aproximada de concentrações (KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S. e ŠIMŮNEK, 2009). Quando as concentrações na área de estudo

são conhecidas, é possível fazer modificações nas simulações para chegar a resultados próximos aos encontrados na área, ou seja, a calibração do modelo.

A degradação biológica é outro processo importante para o transporte de pesticidas. A biodegradação de compostos orgânicos ocorre primeiramente na fase líquida do solo, já a degradação na fase sorvida pode ser muito difícil. Desta forma, a separação da degradação do pesticida em relativas contribuições das fases sorvidas e solução, é uma preocupação constante para cientistas e microbiologistas do solo que lidam com o estudo da destinação final dos pesticidas no ambiente (VAN GENUCHTEN e WAGENET, 1989). Além disso, os modelos devem atingir todo o sistema solo-planta-atmosfera, incluindo os processos acima do solo como a volatilização de pesticidas, interceptação, sorção pelas plantas, sorção radicular, e as perdas por escoamento superficial (KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S. e ŠIMŮNEK, 2009).

As equações envolvidas no transporte de poluentes apresentam não linearidade, por isto deve ser tomado cuidado com os parâmetros de entrada que influenciam mais no resultado final da simulação. As equações que governam o transporte de poluentes são apresentadas em detalhes em Šimůnek *et al.*, 2008 e Šimůnek *et al.*, 2012.

2.4.2. Hydrus-1D

O modelo *Hydrus* 1D é um pacote de *softwares* para simular o movimento de calor, água e solutos em diferentes meios, diferentes saturações em uma dimensão, sendo esta na vertical, horizontal, ou numa direção geralmente inclinada. A última versão do modelo, 4.15 (2012), foi desenvolvida por J. ŠIMŮNEK, M. Šejna, H. Saito, M. Sakai, e M. Th. Van Genuchten, no Departamento de Ciências Ambientais da Universidade de Riverside Califórnia e resolve numericamente a equação de Richards para fluxo de água saturado e não saturado, e as equações de advecção-dispersão baseadas na lei de Fick.

As equações de transporte de solutos consideram fluxo advectivo-dispersivo no transporte em fase líquida, e a difusão na fase gasosa. O programa pode ser

usado para analisar a água e o movimento de solutos em meios porosos não saturados, parcialmente saturados, ou completamente saturados, sendo que a região de fluxo pode ser composta de solos não uniformes. As propriedades hidráulicas do solo não saturado são descritas utilizando van Genuchten (1980), Brooks e Corey (1964) e funções de análise de tipo modificada van Genuchten (ŠIMŮNEK *et al.*, 2008).

A escolha do Hydrus-1D deve-se ao fato dele ser um programa livre (disponível em <http://www.pc-progress.com/en/Default.aspx>) e por representar adequadamente as condições de não saturação, de relativa importância neste estudo. Chaves (2007) aponta o modelo Hydrus-1D como um dos mais usados atualmente para a estimativa do movimento de água e de compostos químicos na zona não saturada do solo.

Diversos estudos apresentaram resultados de simulação com o modelo Hydrus-1D muito próximos dos resultados experimentais, principalmente relacionados ao transporte de íons, ou metais. Chaves (2007) estudou a sensibilidade relativa (S_r) do modelo Hydrus-1D aos parâmetros hidráulicos do solo, concluindo que esse modelo é mais sensível aos parâmetros η e θ_s . Jankosz (2008) avaliou o modelo Hydrus-1D para utilização na análise de risco da contaminação de águas subterrâneas por nitrato, iniciando por ensaios de lixiviação em coluna e posterior avaliação pelo modelo. Os resultados indicaram boa precisão na predição dos processos de lixiviação de nitrato nas condições estudadas. Pinho (2009) aplicou o modelo para simular o movimento da água e de íons nitrato e potássio, comparando a resultados de laboratório, para avaliar o desempenho e sensibilidade do referido modelo para os parâmetros de fluxo de entrada, K_s , θ_s , α e η , K_d e D . O autor concluiu que o modelo foi eficiente para simular o deslocamento do potássio, porém para o nitrato há necessidade de estimar mais parâmetros e o θ_s apresentou grande sensibilidade. Silva (2010) e Oliveira (2010) utilizaram o programa para estimativa de parâmetros comparando este a um aparato experimental de transporte de soluto em coluna de material de uma pilha de estéreis da produção de Urânio. Seus resultados mostraram que o parâmetro D (coeficiente de dispersão) foi mais bem estimado quando comparado com o θ_s e K_s .

Não foram encontrados estudos que envolveram o transporte do HCH por simulações numéricas no Hydrus-1D especificamente, porém foram encontrados estudos com outros contaminantes de características similares.

Um estudo sobre o transporte de herbicidas através da zona não saturada mostrou que estes químicos são rapidamente transportados, e alcançam a água subterrânea num curto espaço de tempo (MEIWIRTH e MERMOUD, 2004). Após eventos de precipitação, os autores utilizaram o Hydrus-1D para simular o transporte utilizando o modelo de *two-region*, conceito de fase móvel e imóvel da água para o transporte rápido, concluindo que o modelo não teve uma boa adaptação para prever o transporte do herbicida, no contexto específico, devido principalmente aos problemas para definir as condições de contorno inferiores num modelo unidimensional para condições de não saturação. Entretanto, o modelo permitiu descrever qualitativamente algumas observações e confirmar o pressuposto de que fluxo acelerado ocorre nos lotes experimentais (MEIWIRTH e MERMOUD, 2004). Sarmah *et al.* (2005) estudaram o transporte de 5 pesticidas junto com brometo como elemento traçador, valores medidos em campo foram simulados usando Hydrus-1D e outros modelos e comparados. Os autores citam que o Hydrus-1D torna-se complexo por requerer mais dados, especialmente os parâmetros de retenção de água, e concluíram que o Hydrus-1D previu com razoável grau de exatidão os resultados.

De Wilde *et al.* (2009) realizaram experimentos em colunas contendo diferentes misturas orgânicas para 4 pesticidas (isoproturon, bentazone, metalaxyl e linuron). Para dois dos quatro pesticidas analisados as curvas de eluição (*breakthrough curves*) foram bem descritas usando o modelo de transporte baseado na equação de convecção-dispersão e degradação de primeira ordem, realizado com o Hydrus-1D. Para os outros dois pesticidas foi utilizado o modelo de convecção-dispersão expandido com a cinética do tipo Monod. O coeficiente de adsorção de Freundlich, e os coeficientes de degradação de primeira ordem e da cinética de Monod, foram estabelecidos para as curvas de eluição. Os valores obtidos para o coeficiente de adsorção de Freundlich, no ensaio de adsorção em lote, foram muito maiores do que os obtidos em coluna. O comportamento destes pesticidas foi estudado em três fluxos diferentes. Devido ao processo de adsorção

dependente do tempo, a retenção dos pesticidas com mobilidade intermediária foi significativamente influenciada pelo fluxo. Quanto maior o fluxo, mais lentamente os pesticidas eram adsorvidos, o que resultou numa menor retenção. A degradação dos pesticidas de mobilidade intermediária também foi dependente das variações de fluxo. Um aumento no fluxo levou a uma diminuição na retenção, o que por sua vez diminuiu o tempo disponível para a biodegradação (DE WILDE, *et al.* 2010).

Segundo Cheyns *et al.* (2010), para os modelos de transporte de pesticidas é comum assumir a cinética de degradação de primeira ordem para descrever o transporte reativo no solo. Esta hipótese foi avaliada em estudos de mini-colunas com testes de degradação em lote associados. As mini-colunas foram irrigadas com atrazina em duas etapas intermitentes de cerca de 30 dias, separados por 161 dias, de aplicação da água da chuva artificial. A concentração de atrazina no efluente atingiu seu ponto máximo àquele da concentração de entrada depois da *breakthrough curve* inicial, mas diminuiu acentuadamente quando foi mantida a percolação da solução inicial, sugerindo uma fase de degradação retardada. O mesmo padrão foi apresentado no segundo passo, mas a altura do pico e percentagem de atrazina recuperada no efluente foi menor. Um modelo de Monod com decomposição da biomassa foi calibrado com sucesso a esses dados. O modelo foi avaliado com sucesso em relação aos dados de degradação em lote e experimentos de mini-colunas com uma vazão inferior. O estudo sugeriu que os modelos de degradação de primeira ordem podem subestimar o risco de lixiviação de pesticidas se o potencial de degradação de pesticidas precisar de amplificação durante a degradação (CHEYNS *et al.*, 2010).

No Hydrus 1D as taxas de decaimento reais podem ser calculadas em função da temperatura e da umidade do solo, para as fases dissolvidas e sólidas, na região de fluxo preferencial e na matriz (ou região imóvel). A adsorção pode ser descrita utilizando isothermas linear, de Freundlich ou de Langmuir em equilíbrio, sorção de *one ou two-site*, assumido ser semelhante ou diferentes em diferentes regiões do solo (ŠIMŮNEK *et al.*, 2008).

O destino e transporte de pesticidas em solos de campo estruturados é frequentemente afetada pelo fluxo preferencial. O progresso científico no desenvolvimento do modelo inclui descrições de equilíbrio de domínio separados

e/ou cinética de sorção e degradação de condições de fluxo variavelmente saturadas e outro de processos de superfície e subsuperfície. Aspectos mais práticos de progresso no modelo de aplicação incluem o desenvolvimento de interfaces gráficas, as provisões para parâmetro inverso e estimativa de incerteza, disponibilidade permanente, modernização e apoio, os testes documentados e aplicações. Segundo Köhne, J. M.; Köhne, S. e Šimůnek (2009), o Hydrus-1D é um dos principais sistemas-modelo para simular o transporte preferencial de pesticidas em solos de campo estruturados agrícolas, por abranger todos os aspectos acima em conjunto.

Os parâmetros de entrada exigidos nas simulações no Hydrus estão associados primeiramente aos processos principais de simulação, geometria (permite simular camadas diferentes de solo), tempo de simulação e impressão dos resultados. Para o estudo de transporte de poluentes os processos principais utilizados são: modelo de fluxo da água e o modelo de transporte do soluto.

Para o modelo de fluxo de água deve-se optar pelo tipo de modelo hidráulico, que permite escolher um modelo de porosidade simples ou dupla e a histerese, já considerando a não saturação. Os parâmetros principais serão os relacionados à não saturação do solo. No caso deste estudo os de Van Genuchten: θ_r , θ_s , α , n , K_s e l (fator de tortuosidade na função de condutividade – entre 0,5 – 1, está relacionado às trajetórias de fluxo no meio poroso). Por último são determinadas as condições de contorno do fluxo no topo, na base e as condições iniciais. Sendo que os parâmetros de entrada serão função do modelo escolhido, no caso de condição de contorno atmosférica serão solicitados dados climáticos.

Para o transporte do contaminante, inicia-se também pela escolha do modelo de transporte de soluto, podendo ser um modelo de equilíbrio, ou de não equilíbrio químico e/ou físico. Há diversas opções, sendo que a quantidade de dados de entrada exigidos aumentam com a complexidade das simulações, devido à necessidade de maiores quantidades de parâmetros de entrada. Os principais parâmetros para transporte do contaminante são divididos nas propriedades do solo e do próprio contaminante e na interação dos dois (transporte e reação). Para o solo: densidade aparente seca (g/cm^3); dispersividade (m); $\text{Frac}=1$ (fração adimensional de sítios de adsorção, definido igual a 1 se todos os sítios de adsorção estiverem em

contato com a água móvel e quando o transporte em equilíbrio é considerado) e Th_{mob} (Conteúdo de água imóvel - igual a zero quando modelo de equilíbrio é considerado). Para o contaminante: difusividade molecular em água e difusividade molecular em gás. Por fim da interação entre solo e soluto: K_d , N_u (parâmetro n da Langmuir), β (expoente do Freundlich), Henry (adimensional), que mostra a distribuição de equilíbrio entre a fase líquida e gasosa e $SinkWater1$, a constante de primeira ordem (λ) para degradação na fase dissolvida.

Por último devem-se selecionar as condições de contorno de topo, base e as condições iniciais do problema.

3. METODOLOGIA

Este capítulo descreve os materiais, equipamentos, métodos e metodologias, e os procedimentos adotados para o desenvolvimento deste estudo.

A metodologia deste estudo é baseada na determinação experimental das características geoambientais de amostras de solo de uma área contaminada com o pesticida organoclorado hexaclorociclohexano (HCH), assim como do levantamento bibliográfico das principais características deste contaminante. Tendo como objetivo principal o estudo da forma de transporte e interação deste pesticida no subsolo.

A Figura 13 apresenta todas as atividades necessárias para atingir os objetivos específicos deste estudo. A caracterização geoambiental foi dividida em três áreas principais nas quais são detalhados os ensaios utilizados para avaliar fatores específicos que podem influenciar no comportamento do contaminante no meio.

A caracterização hidrogeológica foi realizada dentro do estudo de investigação do IPT (2013), apresentado no Item 1.3 (Área de Estudo), que traz os principais resultados obtidos e que servirão para a retro-análise e comparação com os resultados da simulação.

A caracterização geotécnica incluiu ensaios de determinação dos índices físicos, ensaios para determinação dos parâmetros hidráulicos dos solos, ensaio de condutividade hidráulica e determinação da curva de retenção de água no solo, e o ensaio de adsorção em lote.

Por fim, a caracterização geoquímica teve como objetivo determinar os principais componentes químicos do solo.

Após estas etapas considerou-se que estes dados seriam suficientes, para a simulação do transporte dos isômeros do HCH no programa Hydrus 1D. Servindo como integração de todos os dados levantados e ao mesmo tempo como estimativa da mobilidade do HCH no meio. Entretanto para confirmar a sensibilidade do modelo aos parâmetros levantados, também foram realizadas análises paramétricas.

Figura 13 – Fluxograma da metodologia do trabalho

3.1. Amostragem dos Solos

A definição dos pontos de amostragem na área foi realizada com base no mapa potenciométrico e nos conhecimentos prévios sobre a área. A Figura 14 apresenta os 4 pontos de amostragem superficial, em amarelo, assim como a delimitação das células de contenção de resíduos. O ponto C-5 representa o material de recobrimento das células, ou seja, a camada de *liner* argiloso utilizada para contenção dos resíduos da área, o ponto SE-68 a montante das células e os pontos PZ-02 e SE-06 a jusante das células. Estes 4 pontos foram escolhidos dentro de uma malha maior de amostragem superficial, e neles foram coletadas amostras deformadas e indeformadas.

Figura 14 – Localização dos quatro pontos de amostragem superficial indeformada (amarelo), comparado à malha amostral de solo deformado da investigação do IPT (azul) (IPT, 2013)

O ponto PM-14B é uma amostra composta coletada em profundidade com sistema *direct-push* (liner de PVC), que representa o solo de alteração de rocha (SAR), ou solo saprolítico, no caso arenito da Formação Resende, ou seja, a última camada de solo natural que poderia reter o HCH no perfil do solo, da área (Figura 3).

Todas as amostras foram caracterizadas, porém apenas os pontos C-5 e PM-14B foram escolhidos para estimativa de parâmetros de transporte do HCH, já que o primeiro representa a barreira de proteção artificial, utilizada na construção das células e o segundo a camada de proteção natural da área. Os outros pontos são caracterizados como aterro, por serem altamente laterizados ou com características geológicas predominantemente diferentes àquelas naturais da área.

A amostragem em estado deformado foi executada em trincheira de forma ascendente, seguindo as seguintes etapas:

- Limpeza da parte superficial do perfil do solo e abertura da trincheira, em torno de 0,15 m com enxada;
- Amostragem de solo deformado, de cerca de 6,0 kg, abrangendo todo o horizonte de interesse e acondicionando em saco plástico;
- Identificação da amostra utilizando etiquetas adequadas. Foi colocada uma etiqueta na parte interna do saco e outra fixada ao barbante que amarrava a abertura do saco plástico;

Figura 15 – Abertura da trincheira ponto PZ-02 (a) e SE-68 (b)

A amostragem indeformada foi realizada por meio de duas metodologias: uma para as amostras de diâmetro de 5,0 cm (100 cm^3) utilizando trado Bravifer AI-100

(Figura 16), e outra para as amostras de 7,0 cm utilizando amostrador *Uhland* (Figura 17).

Figura 16 – Amostragem com trado Bravifer AI-100 ponto C-5

O amostrador *Uhland* Modificado ou Similar é um equipamento composto por sistema de percussão (haste-guia e soquete de cravação), camisa do amostrador (aço/níquel), anel protetor, cilindros e conjunto de anéis (vazados em alumínio) que possibilitam a retirada de amostras sem destruir a estrutura do solo. O equipamento é descrito na NBR 9813.

Figura 17 – Amostragem com Uhland ponto C-5

3.2. Caracterização Geoambiental

A determinação das características geoambientais da área, objetivam subsidiar o entendimento do comportamento do HCH no subsolo, assim como comparar posteriormente, por meio das simulações, a importância de cada parâmetro no transporte global do contaminante.

A Tabela 8 apresenta todos os ensaios de caracterização geotécnica, geoquímica e química realizados, e a respectiva metodologia utilizada. A maioria destes ensaios foi realizada no Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas do IPT, sendo que os índices de consistência, a curva de retenção de água no solo e a condutividade hidráulica foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos da Escola Politécnica da USP. Os ensaios de química analítica foram realizados pelo Laboratório de Análises Químicas do IPT.

Tabela 8 – Ensaios de caracterização geoambiental realizados

Ensaio	Metodologia
Análise granulométrica	ABNT NBR 7181 (1984)
Limite de liquidez	ABNT NBR 6459 (1984)
Limite de Plasticidade	ABNT NBR 7180 (1984)
Densidade dos grãos	ABNT NBR 6508 (1984)
Teor de umidade	ABNT NBR 6457 (1986)
Condutividade hidráulica / Ensaio de coluna	ASTM D5084 (2003)
Curva de retenção de água	Placa de sucção e pressão e papel filtro (Marinho, 1994; 1997; 2006; ASTM D5298; 1992)
Ensaio de adsorção em lote (<i>Bach Test</i>)	ASTM C1733 (2010) e D4646 (2003)
Determinação do pH em água (pH)	USEPA 9045 C, apresentado pela EMBRAPA (2009)
Condutividade elétrica (CE)	EMBRAPA (2009)
Capacidade de troca catiônica (CTC)	Lan (1977) e Pejon (1992)
Matéria orgânica e voláteis (MO)	ABNT NBR 13600 (1996)
Ensaios analíticos (HCH)	Método 8081B (USEPA, 2007)

Alguns ensaios, que necessitam de detalhamento maior nos procedimentos, devido as suas especificidades, são apresentados a seguir.

3.2.1. Condutividade hidráulica saturada

A determinação da condutividade hidráulica saturada foi realizada em célula triaxial, com parede flexível (Figura 18). Foram utilizados 2 gradientes e amostras em duplicatas. Os corpos de prova foram inicialmente saturados por vapor d'água, depois moldados num diâmetro médio de 3,45 cm e altura média de 6,10 cm. A amostra de solo foi montada entre 2 papéis filtros, 2 pedras porosas, cabeçotes de base e topo, e a membrana impermeável de látex encobrendo todo o corpo de prova para garantir apenas o fluxo vertical, conforme Figura 19. Em todas as etapas da montagem foram retiradas as bolhas de ar do sistema.

Figura 18 – Esquema de montagem para determinação da condutividade hidráulica

Depois de montada na célula triaxial, o corpo de prova passou por uma fase de adensamento, onde a pressão confinante utilizado foi 200 kPa, e a pressão de topo e base de 150 kPa, gerando uma tensão efetiva de 50 kPa. Desta forma não houve fluxo através da amostra, apenas a saída das bolhas de ar que restavam no sistema. A pressão confinante deveria ser definida em função da profundidade de coleta da amostra na área (superficial até 1 m), porém tendo em vista a baixa permeabilidade da amostra, e consequentemente o enorme tempo necessário para os ensaios foi necessária a aplicação de um gradiente elevado.

Figura 19 – Corpo de prova moldado, saturado, papel filtro, pedra porosa, cabeçote e membrana

A variação de volume percolado foi controlada através do transdutor de volume e do sistema de aquisição de dados apresentados na Figura 20, que mostra o transdutor de volume ligado na entrada do fluxo, ou seja, na base. A pressão confinante de 200 kPa foi mantida durante todo o ensaio, apenas a pressão de base variou. No primeiro gradiente a pressão da base foi aumentada para 170 kPa e no segundo para 180 kPa. A Tabela 9 apresenta as características dos corpos de prova e as condições do ensaio de permeabilidade.

Figura 20 – Transdutor de volume e sistema de aquisição de dados

Tabela 9 – Características dos corpos de prova do ensaio de permeabilidade saturada

Amostra	C-5-9	C-5-15	SE-06-16	SE-06-01	PZ-02-08	PZ-02-16	SE-68-10	SE-68-11
Altura (cm)	5,70	6,78	5,80	5,90	5,95	5,77	6,57	6,17
Diâmetro (cm)	3,51	3,34	3,53	3,61	3,50	3,54	3,46	3,38
Densidade Natural (g/cm ³)	2,11	2,05	2,11	1,93	1,92	2,01	2,01	2,10
Umidade Natural (%)	16,65	22,06	18,42	22,13	19,71	23,28	17,09	17,63
Índice de Vazios (e)	0,48	0,59	0,50	0,69	0,67	0,65	0,58	0,51
Grau de Saturação Inicial (%)	93,17	100,40	98,34	86,02	78,57	96,56	80,20	92,84
1º Gradiente	35,09	29,50	34,48	33,90	33,61	34,66	22,83	32,41
Pressão Confinante (kPa)	200	200	200	200	200	200	200	200
Pressão no Topo (kPa)	150	150	150	150	150	150	150	150
Pressão na Base (kPa)	170	170	170	170	170	170	170	170
2º Gradiente	52,63	44,25	51,72	50,85	50,42	51,99	45,66	48,62
Pressão Confinante (kPa)	200	200	200	200	200	200	200	200
Pressão no Topo (kPa)	150	150	150	150	150	150	150	150
Pressão na Base (kPa)	180	180	180	180	180	180	180	180

3.2.2. Curva de retenção de água no solo

A curva de retenção de água no solo foi obtida utilizando 3 métodos diferentes, sendo cada um para cada trecho da curva de retenção, aplicados em todos os corpos de prova analisados: técnica do papel filtro, técnica da placa de sucção e técnica da placa de pressão.

Na placa de sucção a sucção é aplicada através de diferencial de altura. Esta técnica foi utilizada na faixa de sucção de 0,5 e 30 kPa, ou seja, até 3 m de altura. Já na placa de pressão a pressão é aplicada através de compressores e foi utilizada de 30 a 500 kPa. Esta técnica usa como base a técnica de translação de eixos para controlar as sucções durante os ensaios. O detalhamento dos pontos iniciais deve-se ao melhor entendimento das sucções que ocorrem em campo, desta forma os pontos finais foram mais espaçados.

O método do papel filtro consiste na obtenção do equilíbrio da pressão quando o papel e o solo são colocados em contato. O tempo de equilíbrio definido para as amostras deste estudo foi em torno de 7 dias. O papel filtro utilizado foi o Whatman Nº 42 (Figura 21), a curva de calibração foi obtida por Chandler *et al.*

(1992). A técnica do papel filtro foi utilizada para sucções a partir de 500 kPa, trecho final da curva de retenção de água no solo.

Figura 21 – Curvas de calibração para os papéis filtro Whatman nº42 e Schleicher e Schuell nº589 (MARINHO 1997).

As relações para o papel filtro Whatman nº 42 em função do teor de umidade são dadas por Chandler *et al.*, (1992):

Para umidades (w) $>47\%$

$$\psi = 10^{(6,05-2,48\log w)} \quad (22)$$

Para umidades (w) $\leq 47\%$

$$\psi = 10^{(4,84-0,0622w)} \quad (23)$$

Todas as etapas foram acompanhadas por meio de medidor de umidade relativa e temperatura. O último ponto de sucção na secagem ao ar foi obtido por meio da medição da umidade relativa (RH) do ar a 20°C, através da seguinte equação:

$$\psi = -135055 \ln(RH) \quad (24)$$

A Tabela 10 apresenta as características das amostras e as condições do ensaio.

Tabela 10 – Características dos corpos de prova do ensaio de curva de retenção de água no solo

Amostra	C-5-8	C-5-3	SE-06-8	SE-06-4	PZ-02-9	PZ-02-12	SE-68-1	SE-68-14
Altura (cm)	5,30	5,29	5,29	5,31	5,29	5,30	5,30	5,30
Diâmetro (cm)	4,83	4,86	4,83	4,87	4,88	4,88	4,86	4,86
Densidade Natural (g/cm ³)	2,13	2,11	1,81	1,95	1,95	1,96	2,06	2,02
Umidade Gravimétrica Saturada (%)	17,52	18,02	24,41	23,12	26,35	23,45	19,89	22,69
Índice de Vazios (e)	0,49	0,50	0,74	0,60	0,73	0,66	0,56	0,64

Depois de obtidos os dados experimentais foram ajustados utilizando o programa RETC (van Genuchten *et al.*, 1991) e foram considerados os seguintes dados de entrada:

- Tipo de problema: apenas dados de retenção;
- Unidades: metros e segundos;
- Tipo de modelo: van Genuchten, $m = 1 - 1/n$ e modelo de condutividade de Mualem;
- Parâmetros hidráulicos do solo: catálogo de solo para estimativa inicial: silte argiloso e entrada da condutividade hidráulica saturada obtida em laboratório;
- O θ_s obtido no ensaio foi definido como parâmetro para modelagem inicial;
- Dados da curva de retenção (17 pontos).

3.2.3. Ensaio de Adsorção

Por entender que o estudo da adsorção é essencial quando se trata de pesticidas organoclorados, foi elaborado um procedimento experimental para avaliar o comportamento do HCH em dois tipos diferentes de solo, presentes na área de estudo, por meio do ensaio de adsorção em lote.

O ensaio de adsorção em lote avalia a capacidade dos solos de remover constituintes químicos da solução contaminante. É realizado com o solo totalmente desestruturado, aumentando a superfície de contato, também não há fluxo hidráulico, e não há difusão, de maneira que cada mecanismo atua sozinho. É para garantir isto que há um branco, amostra de solução contaminante sem o solo, em todos os lotes. A perda por volatilização foi apresentada por Manéo (2013) como sendo insignificante e a degradação fotolítica foi evitada utilizando-se frasco âmbar, porém estes mecanismos são eliminados por meio do branco que acompanha todas as etapas do ensaio.

A metodologia é baseada nos procedimentos descritos pelas normas ASTM C1733/10 e D4646/03. Consiste numa mistura de um volume de solução contaminante de concentração conhecida com certa massa de solo adsorvente por um tempo determinado, chamado tempo de equilíbrio. As razões solo / solução (RSS) também são testadas nesta etapa, normalmente mantém-se a mesma massa de solo para diferentes concentrações do contaminante (*Constant Soil-Solution Ratio Isotherms CSI*), mas é possível manter a mesma concentração para diferentes massas de solo (*Environmentally Conservative Isotherms - ECI*). Sendo este último o mais viável para o HCH devido às dificuldades de análises, manuseio e diluição.

A solução é agitada durante o intervalo de tempo definido e em seguida é separada do adsorvente, e a fase líquida analisada. Com os resultados constrói-se a isoterma de adsorção. Algumas modificações foram realizadas para tornar viável a aplicabilidade ao contaminante proposto, no caso os isômeros de α , β , γ e δ de HCH, conforme serão descritas em detalhe abaixo.

3.2.3.1. Preparação da Solução contaminante

Para obtenção da solução contaminante foi utilizada a amostra de resíduo do pesticida (BHC) puro doada pelo produtor do Paraná (Tabela 7). O uso do resíduo do pesticida neste estudo difere dos demais estudos encontrados (ROOD; BROEKMAN e AALBERS, 1994; SPRYNSKY; LIGOR e BUSZEWSKI, 2008; WADASKAR; EKHE e KALE, 2006) já que a maioria utiliza padrões de cada isômero

do HCH para os ensaios. Estes padrões são de alto custo, e o uso do produto comercial nos estudos mostra abordagem mais próxima da realidade do campo.

Espera-se que a solução elaborada tenha o comportamento mais próximo possível daquele que o composto apresentaria no meio ambiente. Por isso decidiu-se realizar apenas uma solubilização dos compostos com água deionizada, seguida de filtração para remover as demais partículas insolúveis em água, ensaio baseado na norma da ABNT NBR 10.004/04, utilizando-se conjuntamente as metodologias descritas nas normas ABNT NBR 10.005/04 e ABNT NBR 10.006/04. O ensaio de solubilização segundo a NBR 10.006/04 permite a solubilização de compostos presentes em uma massa, a 23 °C (+/- 2 °C), em meio líquido. Esta foi a principal metodologia utilizada como base para a preparação da solução contaminante.

As concentrações desejadas deveriam alcançar o grau de solubilidade máximo de cada isômero na água, para que houvesse margem de detecção nas análises químicas.

A definição da massa de pesticida utilizada teve como base a solubilidade do poluente encontrada na literatura e os resultados das concentrações dos isômeros de HCH em um teste preliminar realizado com a solubilização do pesticida do Paraná (Tabela 16). Neste teste preliminar, foram utilizados 50 g de BHC misturados a 1 L de água deionizada.

Com base nos resultados obtidos no teste preliminar, nas concentrações de isômeros de HCH no BHC e no grau de solubilidade de cada um deles, foi realizado um cálculo da massa que seria utilizada de BHC para cada litro de água. Considerou-se para cada isômero qual seria a melhor relação massa-líquido para alcançar as concentrações máximas de solubilidade de cada um deles. Além disto, foi definida uma margem de segurança, considerando a mínima geração de resíduos tóxicos, levando-se em conta que o BHC, após a solubilização dos isômeros de HCH, seria descartado. Portanto, chegou-se a um valor de 5 g de BHC por litro de água deionizada, para produzir a quantidade necessária de 42 L de solução contaminante.

A elaboração da solução contaminante foi realizada em duplicata e seguiu o seguinte procedimento:

- Em uma cápsula de porcelana foram pesados 7,5 g de BHC que foram misturados, em um frasco de vidro de borossilicato de 1,8 mL, a 1,5 L de água deionizada (razão sólido-líquido de 1:200);
- Agitou-se a solução por 18 horas, a 23 (+/- 2) °C, em agitador rotativo de 28 rpm (NBR 10.005/04);
- Repouso de 06 dias em temperatura de 23 (+/- 2) °C, completando um período de contato do BHC com a água deionizada de 07 dias (NBR 10.006/04);
- Permanência de 05 horas em estufa a 32 (+/- 2) °C;
- Agitação de 05 minutos em agitador rotativo de 28 rpm (NBR 10.006/04);
- Filtração em aparelho pressurizado com membrana em éster de celulose de malha de 0,45 µm (NBR 10.006/04) até retirar todo o extrato, sobrando apenas o BHC no filtro;
- Análise química por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons USEPA (2007), limite de detecção (LD) de 0,00001 mg/L e de quantificação (LQ) 0,00003 mg/L.

Percebe-se que algumas modificações, com relação às normas, foram realizadas para obter a maior concentração possível no extrato solubilizado. Como as concentrações da massa bruta são muito superiores ao teor de solubilidade de cada isômero, sabe-se que (salvo a variação de temperatura) as concentrações solubilizadas não dependem das variações no processo de solubilização, pois quando a solubilidade do isômero é atingida, o processo de solubilização é cessado. A Figura 22 apresenta a sequência das etapas realizadas em laboratório para obtenção da solução contaminante.

A solução contaminante foi monitorada em função do tempo para avaliar se os isômeros estavam sofrendo degradação. Foram produzidos 42 L de solução contaminante para atender a demanda dos ensaios de adsorção e demais análises de repetição do ensaio.

Figura 22 – Etapas do procedimento para obtenção da solução contaminante (a) e b) pesagem do BHC pesticida, c) mistura, d) agitação, e) filtração e f) Frasco de envio para análise química

3.2.3.2. Preparação dos solos

Foram escolhidos 2 diferentes tipos de solo da área de estudo, para realização dos ensaios: amostra de solo **C-5** (coletada sobre o centro da célula 5 – camada de cobertura superior das células sobre a geomembrana de PVC) e amostra composta de solo residual argiloso compacto coletado quando da construção de

alguns poços de monitoramento de 7,50 a 16,50 m, denominada **PM-14B** (*liner* natural do aquífero ou representativo solo residual e SAR). As características geotécnicas destas amostras são apresentadas na Tabela 14. A preparação das amostras de solo seguiu as seguintes etapas:

- Secagem ao ar;
- Destorroamento;
- Peneiramento em malha de 2,00 mm;
- Homogeneização; e
- Determinação da umidade higroscópica (NBR 6457/1986).

3.2.3.3. Etapa de determinação do tempo de equilíbrio e adsorção

O ensaio de adsorção foi baseado em duas etapas principais: a etapa de determinação do tempo de equilíbrio e a etapa de adsorção. A determinação do tempo de equilíbrio não está prevista na ASTM D4646-03 (2008), o tempo de 24 h é usado para tornar o teste conveniente e também para minimizar a degradação microbial. Porém neste estudo esta etapa se mostrou importante para entender melhor o comportamento do contaminante HCH, assim como outros pontos que serão tratados de forma detalhada neste capítulo.

Para a determinação do tempo de equilíbrio foi adotada uma razão solo-solução (RSS) de 1:4, ou seja, foram utilizados 50 g de solo para 200 mL de solução contaminada. Essa RSS foi definida em função de ser a maior RSS que será utilizada na etapa de adsorção. A norma sugere a RSS de 1:20.

A etapa de determinação de equilíbrio foi realizada em duplicata e com a presença de um branco para cada lote, ou seja, para cada tempo. Seguiu as seguintes etapas:

- Identificação dos frascos âmbar;
- Em uma cápsula de porcelana foram pesados 50,0 g de solo e próximo do início da agitação foram adicionadas 200 mL da solução contaminante;
- Agitou-se, em agitador horizontal, os frascos nos tempos de ensaio predeterminados, a 29 rpm;

- Os frascos foram centrifugados por 20 min a 1250 rpm;
- Filtração em aparelho pressurizado com membrana em éster de celulose de malha de 0,45 μm ;
- Análise química por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons USEPA (2007).

Os frascos foram colocados para agitar, em agitador horizontal, a 29 rpm, em ambiente com temperatura controlada de $22^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, sendo utilizados tempos de agitação diferentes: 2; 4; 8; 24; 48; 72 e 168 horas. Cada condição (tempo e amostra) teve 1 duplicata e 1 branco (200 mL de solução contaminada, sem o solo). Neste ponto encontra-se uma das dificuldades atribuídas a este poluente, a análise química por cromatografia gasosa necessita em torno de 700 mL a 1 L de amostra para extração, fato relacionado ao LD e LQ do método. Como cada frasco de vidro âmbar utilizado possuía capacidade de 250 mL, foi preciso juntar 4 frascos para chegar próximo deste valor.

Devido ao tamanho do agitador, os 84 frascos foram agitados em 4 lotes de 24 frascos cada, a capacidade máxima do agitador horizontal é 30 frascos. Após o término da agitação, as amostras passaram por uma separação de sólido / líquido através de centrífuga em 1250 rpm, por 20 minutos e filtração em aparelho pressurizado com membrana em éster de celulose de malha de 0,45 μm .

O extrato resultante foi armazenado em câmara refrigeradora a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e encaminhado ao Laboratório de Análises Químicas do IPT, para análise dos isômeros do HCH por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons USEPA (2007). O prazo de validade de 14 dias foi respeitado. A Figura 23 apresenta as etapas da determinação do tempo de equilíbrio.

No final desta etapa, os valores de Grau de Sorção (S) (eq.(25)) são calculados para cada isômero analisado pelo laboratório e gráficos de S em função do tempo são construídos. Pela norma ASTM D4646-03 (2008), o coeficiente de adsorção ou partição (K_d) pontual pode ser calculado por meio da eq.(26) e o percentual de adsorção pela eq.(27).

Figura 23 – Etapas da determinação do tempo de equilíbrio e do ensaio de adsorção, a) Preparação da amostra de solo; b) Identificação dos frascos; c) Pesagem do solo; d) Alíquota da solução contaminante; e) Agitador horizontal; f) Centrífuga; g) Filtração e h) Armazenamento do extrato resultante para análise por cromatografia gasosa

$$S = \frac{(C_i - C_e)(V)}{(M)} \quad (25)$$

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)(V)}{(M)(C_e)} \quad (26)$$

$$\% A = \frac{(C_i - C_e)}{(C_i)} * 100 \quad (27)$$

Onde C_i é a concentração inicial, ou seja, a contração obtida no branco, C_e a concentração de equilíbrio, V é o volume de solução e M a massa de solo.

O tempo de equilíbrio é aquele a partir do qual observa-se comportamento constante do composto de interesse. Quando o composto não atinge o equilíbrio, recomenda-se a utilização de 24 h na etapa de adsorção, conforme recomendado pela norma ASTM D4646 – 03 (2008).

Na etapa de adsorção o tempo foi constante para todas as amostras, 24 horas, e o que variou foi a massa de adsorvente (isotermas do tipo ECI). Neste caso, foram adotadas as seguintes razões solo-solução: 1:4; 1:10; 1:20; 1:50 e 1:100, com as respectivas massas de solo: 50 g; 20 g; 10 g; 4 g e 2 g $\pm$ 0,1 g, misturados ao volume constante de 200 mL da solução contaminante. Cada condição de RSS também teve 1 duplicata e 1 branco, totalizando 60 frascos e 15 análises químicas. As correções para base seca da amostra de solo foram realizadas posteriormente.

As demais etapas são as mesmas da determinação do tempo de equilíbrio: agitação, centrifugação, filtração e análise química. Vários autores indicam que a etapa de filtração pode afetar os resultados de adsorção (ROY *et al.*, 1992; BORGES, 1996; LEITE, 2001). Desta forma foi realizada uma repetição do ensaio, na amostra C-5, sem a etapa de filtração.

A metodologia adotada neste caso permitiu a construção de isotermas de sorção do tipo ECI, devido à dificuldade de obter várias concentrações diferentes da solução contaminante. A isoterma de adsorção é construída plotando o Grau de Sorção (S) no eixo y e a Concentração de Equilíbrio (C_e) no eixo x, e os parâmetros são obtidos através do ajuste dos modelos de adsorção Linear, Freundlich e/ou Langmuir. Para o modelo Linear o K_d será o coeficiente angular da reta formada

entre os pontos experimentais. Para o modelo de Freundlich, estes valores serão plotados em escala logarítmica obtendo os seguintes parâmetros: N (coeficiente angular da reta) e $\log$ de K_f (intercepção no eixo das ordenadas). Para o último modelo, de Langmuir, deve ser adotado um procedimento de linearização, podendo ser o método de inversão dos parâmetros S e C_e ($1/S$ e $1/C_e$) (ROY *et al.*, 1992), onde $1/\alpha\beta$ é o coeficiente angular e $1/\beta$ é a intercepção no eixo das ordenadas.

3.3. Simulação Numérica

A hipótese testada no presente trabalho é a de que o modelo Hydrus 1D é capaz de reproduzir os resultados de percolação de água e de lixiviação do HCH, que ocorrem no laboratório e em campo, a partir das características geoambientais do solo e do HCH.

Para esta simulação simplificada, em uma única dimensão, foi utilizado apenas um modelo advectivo-dispersivo. Foram considerados todos os parâmetros obtidos em laboratório, assim como as propriedades físico-químicas levantadas na literatura para este poluente.

As simulações foram realizadas com dois objetivos diferentes: no primeiro foi avaliado o comportamento do HCH em relação aos dados de campo. São elas a simulação 1 (sem degradação), simulação 2.1 (com degradação na água subterrânea) e 2.2 (com degradação na água subterrânea e no solo). A simulação foi iniciada com o modelo de fluxo e em seguida foi inserido o transporte do HCH. Foi utilizado um perfil básico da área das células, limitando assim o nível d'água na base das células. Os quatro materiais utilizados no perfil representam: a camada de cobertura da células C5 (M1), os resíduos (M2), a camada de areia (M3) e brita (M4).

O segundo objetivo foi avaliar o comportamento do fluxo e transporte do HCH com relação à alteração dos parâmetros de entrada do modelo. Estes parâmetros foram divididos naqueles levantados na literatura (Análise Paramétrica 1) e nos parâmetros obtidos experimentalmente (Análise paramétrica 2).

Na análise paramétrica 1 os parâmetros levantados na literatura foram avaliados variando ordens de grandezas, já que estes não passaram por obtenção

experimental e sim por levantamento bibliográfico. O objetivo foi definir a sensibilidade de cada um. Todas as análises foram realizadas utilizando as características da amostra C-5 e as propriedades do isômero γ -HCH. A análise paramétrica 1 incluiu 9 simulações (da simulação 2.3 a simulação 2.11).

Na análise paramétrica 2 foram variados os parâmetros de fluxo, no caso a permeabilidade saturada (K_s), parâmetros de característica do solo não saturado como os de Van Genuchten (θ_s e α) e um parâmetro específico do transporte, o coeficiente de adsorção (K_d), todos eles obtidos em laboratório. Os parâmetros tiveram 3 graus de variação (pequeno, médio e grande), foram realizadas 9 simulações (simulação 3A, 3B, 3C, com grau de variação pequeno; 4A, 4B, 4C, com grau de variação médio; e 5A, 5B e 5C, com grau de variação grande).

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de entrada requisitados no software Hydrus 1D. Por meio da síntese dos resultados encontrados na literatura e sumarizados nos itens (2.4.1. Modelos aplicados ao transporte de pesticidas em meios porosos e 2.4.2. Hydrus-1D). Foi possível considerar a simulação de fluxo de água e transporte de solutos, num modelo hidráulico de porosidade simples, sem histerese, com condições de contorno de topo atmosférica e escoamento superficial, condições de contorno de base de drenagem livre, e condições iniciais de pressão em equilíbrio. Modelo de transporte de equilíbrio para os 4 solutos (α , β , γ e δ -HCH), com condição de contorno de topo por concentração e na base de gradiente de concentração zero e condições iniciais em concentração na fase líquida.

A tabela é dividida entre os parâmetros de fluxo, do solo, do soluto, de reação e transporte e por fim, parâmetros das condições de contorno. A fonte de dados experimentais é basicamente apresentada no item 4 (Resultados e Discussão) e no item 1.3 (Área de Estudo), Tabela 2, Tabela 14, Tabela 15 e

Tabela 23. Já a fonte bibliográfica é apresentada no item 2.3.1 (O HCH e suas Propriedades), Tabela 6, e os demais valores ao longo do texto, porém foram sumarizados aqui para facilitar o entendimento das simulações.

Tabela 11 – Parâmetros de entrada requisitados no software Hydrus 1D

Parâmetros	Significado	Obtenção do parâmetro	Fonte	Obs.
FLUXO				
θ_r (cm ³ cm ⁻³)	Umidade residual	EXPERIMENTAL	-	
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	Umidade saturada	EXPERIMENTAL	-	
α (cm ⁻¹)	Inverso da sucção de entrada de ar	EXPERIMENTAL	-	
n	Constante empírica do modelo de ajuste de van Genuchten	EXPERIMENTAL	-	
K_s	Permeabilidade saturada	EXPERIMENTAL	-	
ℓ	Fator de tortuosidade (entre 0,5 - 1)	Hydrus	Default	
SOLO				
ρ_d (g/cm ³)	Densidade aparente seca	EXPERIMENTAL	-	
Disp. (cm)	Dispersividade (pode variar até 3 ordens de grandeza)	BIBLIOGRAFIA	Wiedemeier <i>et al.</i> , 1998	
Frac=1	Conteúdo de água imóvel. Igual a zero quando modelo de equilíbrio é considerado	HYDRUS	Default	
Thlm=0	Fração adimensional de sítios de adsorção, definido igual a 1 se todos os sítios de adsorção estiverem em contato com a água móvel e quando o transporte em equilíbrio é considerado	HYDRUS	Default	
SOLUTO				
Difus. W. (cm ² /s)	Difusividade em água	BIBLIOGRAFIA	USEPA, 2013	
Difus. G. (cm ² /s)	Difusividade em ar	BIBLIOGRAFIA	USEPA, 2013	

continua

					conclusão
Parâmetros	Significado	Obtenção do parâmetro	Fonte	Obs.	
TRANSPORTE E REAÇÃO					
K_d (M1)	Coeficiente de adsorção para o M1 (C-5)	EXPERIMENTAL	-	O K_d foi definido, para M2= 1 e para M3/M4= 0.	
Nu	Parâmetro n de adsorção da isoterma de Langmuir (igual a 1 se a sorção linear - K_d - for considerada)	HYDRUS	Default		
Beta	Expoente de adsorção da isoterma de Freundlich (igual a 1 se a sorção linear - K_d - for considerada)	HYDRUS	Default		
Henry (adimensional)	Constante de proporcionalidade do equilíbrio entre a concentração do soluto na água e no ar	BIBLIOGRAFIA	USEPA, 1996		
SinkWater1 (anos)	Taxa de decaimento de primeira ordem na fase dissolvida (representa as reações de degradação que estão ocorrendo neste compartimento)	BIBLIOGRAFIA	MACKAY, 2006	Estimado a partir do tempo de meia vida no ambiente (ZOETEMAN <i>et al.</i> 1980 <i>apud</i> MACKAY, 2006)	
SinkSolid1 (anos)	Taxa de decaimento de primeira ordem na fase sólida (representa as reações de degradação que estão ocorrendo neste compartimento)	BIBLIOGRAFIA	MACKAY, 2006	Estimado a partir do tempo de meia vida no ambiente (NASH e WOOLSON, 1997 <i>apud</i> MACKAY, 2006)	
CONDIÇÕES DE CONTORNO					
Precipitação (cm/ano)	Volume anual acumulado de águas pluviais	BIBLIOGRAFIA	GREC, 2014	Precipitação média histórica simulada	
Evapotranspiração (cm/ano)	Perda de água do sistema solo-planta por evaporação e transpiração	BIBLIOGRAFIA	EMBRAPA, 2003	Banco de dados climáticos do Brasil, evapotranspiração real, município de São Paulo - Período de 1941 – 1970	
hCritA	Altura de água acumulada em que se inicia o escoamento superficial	BIBLIOGRAFIA	GREC, 2014		
Pressure Heads	Perfil de pressões no solo	EQUILÍBRIO	-		
Concentração inicial	Opção de fase líquida (massa de soluto/volume de água) e Total (massa de soluto/volume de solo)	EXPERIMENTAL /BIBLIOGRAFIA	MANÉO, 2013	Concentração inicial referente ao ensaio de lixiviação em coluna (concentração "disponível" ou dissolvida na massa de resíduos M2)	

Obs. Para os materiais 3 e 4 (areia e brita) todos os parâmetros foram estimados com base no amplo conhecimento das areias na literatura e no próprio catálogo presente no Hydrus (*Default*)

3.3.1. Análise com relação aos dados de campo

A análise do fluxo e transporte do HCH foi realizada com base nos resultados obtidos pelo modelo conceitual da área (item 1.3 Área de Estudo), integrado aos resultados da caracterização geoambiental deste estudo e aos parâmetros físico-químicos do poluente da literatura. Desta forma durante estas simulações apenas foram inseridos estes dados de entrada, a fim de avaliar os resultados do comportamento do HCH no modelo de transporte e no campo.

A hipótese testada nestas simulações é de que não há a geomembrana de PVC protegendo as células, ou que ela está rompida, desde a disposição do material na área. Ou seja, há fluxo de água através das células de resíduos durante os 30 anos considerados para simulação.

SIMULAÇÃO 1 – Sem degradação

A simulação 1 consiste na etapa de análise retroativa dos resultados de campo, ou seja, comparar os resultados obtidos pelo modelo com os resultados das concentrações do HCH obtidas nas investigações de campo. Será apresentado o panorama da contaminação atual da área, sendo a forma principal de comparação a Figura 5 (perfil de concentrações do HCH na água) e as concentrações médias encontradas nas campanhas de estudo (Tabela 2). Foram definidas as seguintes condições de contorno para esta simulação:

- Processos principais: fluxo de água e transporte de soluto (padrão);
- Perfil do solo: foram definidos 4 materiais (M1, representa a amostra C5; M2, representa os resíduos, M3 e M4 a areia e a brita).

Os 4 materiais foram distribuídos nas 5 camadas do perfil simulado conforme a Figura 24a1 e 24a2. O perfil simulado é representativo da Figura 2 (esquema das células) e da Figura 3 (seção geológico-geotécnica). Com profundidade total de 3,2 m (Figura 24). Foram definidos 8 pontos de observação neste perfil, sendo N1 o ponto de observação de topo e N8 o ponto de observação de base. É possível visualizar os demais pontos em vermelho na Figura 24b.

O ponto observado durante a apresentação dos resultados foi sempre o ponto 8, que representa a entrada da contaminação no aquífero, ou seja, a base das células.

Figura 24 – Descrição do 1D simulado. a1 e a2) Delimitação dos materiais; b) Pontos de observação dos resultados; c) Perfil de umidade; d) Curvas de retenção dos materiais simulados

A Figura 24 também apresenta o perfil de umidade e as características de retenção dos 4 materiais utilizados no perfil. É possível identificar que as duas últimas camadas, representadas pela areia e brita, estão praticamente secas, devido à condição inicial de drenagem livre na base. A drenagem ocorre mais rapidamente do que a entrada do fluxo de água pelo topo. Esta camada apresentará menor permeabilidade devido a não saturação. No campo o nível freático atinge a base das células.

- O tempo de análise foi definido com base no tempo aproximado da existência das células, 30 anos, sendo o período de 1985 a 2014. As informações de tempo e os critérios de interação utilizados são apresentados na Figura 25. A impressão dos resultados foi dividida em 5, ou seja, em 6 em 6 anos (T0, inicial; T1, 6 anos; T2, 12 anos; T3, 18 anos; T4, 24 anos e T5, 30 anos);

The figure consists of three screenshots of the Hydrus 1D software interface, labeled a), b), and c).

a) Time Units and Time Discretization: This panel shows the 'Time Units' section with 'Years' selected. The 'Time Discretization' section includes fields for 'Initial Time' (0), 'Final Time' (30), 'Initial Time Step' (2.73973e-006), 'Minimum Time Step' (2.73973e-008), and 'Maximum Time Step' (0.0136986). There are buttons for 'OK', 'Cancel', 'Previous ...', 'Next ...', and 'Help'.

b) Print Options: This panel shows 'Print Options' with 'T-Level Information' checked, 'Every n time steps' set to 1, 'Print at Regular Time Interval' unchecked, 'Time Interval' set to 0.000114, 'Screen Output' checked, 'Print Fluxes (instead of Temp) for Observation Nodes' unchecked, and 'Hit Enter at End?' checked. The 'Print Times' section shows 'Number of Print Times' set to 5 and a 'Select Print Times ...' button.

c) Iteration Criteria: This panel shows 'Iteration Criteria' with 'Maximum Number of Iterations' set to 20, 'Water Content Tolerance' set to 0.001, and 'Pressure Head Tolerance' set to 1. The 'Time Step Control' section includes 'Lower Optimal Iteration Range' (3), 'Upper Optimal Iteration Range' (7), 'Lower Time Step Multiplication Factor' (1.3), and 'Upper Time Step Multiplication Factor' (0.7). The 'Internal Interpolation Tables' section includes 'Lower Limit of the Tension Interval' (0.01) and 'Upper Limit of the Tension Interval' (1e+007).

Figura 25 – Interface do Hydrus 1D para delimitação das condições de simulação. a) Informações de tempo; b) Intervalo de impressões de resultados e c) Critérios de interação

- A interface para escolha do modelo hidráulico está apresentada na Figura 26. Modelo de porosidade simples de van Genuchten – Mualem, sem histerese;
- Os parâmetros hidráulicos utilizados na simulação para o material 1 (C-5) e 2 (resíduos) foram os resultados obtidos da caracterização geoambiental

(Tabela 14 e Tabela 15). Para o material 3 (areia) e 4 (brita) foi utilizado o catálogo de solos existente no próprio programa, utilizando os parâmetros da areia e apenas zerando o θ_r . A Figura 27 apresenta os parâmetros hidráulicos simulados. As curvas de retenção são apresentadas na Figura 24d e da Figura 37 a 40.

Figura 26 – Interface do programa Hydrus 1D para escolha do modelo hidráulico

Mat	Qr [-]	Qs [-]	Alpha [1/cm]	n [-]	Ks [cm/year]	l [-]
1	0	0.321	0.0005565	1.1135	0.873547	0.5
2	0	0.317	0.00234	1.127	75.6864	0.5
3	0	0.43	0.145	2.68	260172	0.5
4	0	0.43	0.145	2.68	260172	0.5

Figura 27 – Interface do programa Hydrus 1D para entrada dos parâmetros hidráulicos simulados

- A condição de contorno no topo foi atmosférica com escoamento superficial. Os dados de precipitação e evapotranspiração são da estação climática da Água Funda, Zona Sul de São Paulo, região mais próxima da área de estudo, pertencente ao IAG (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP). Os dados a partir do ano de 1998 até 2013 estão disponíveis no site do GREC, Grupo de Estudos Climáticos

(www.grec.iag.usp.br), para os anos anteriores e 2014 foi adotada essa média histórica. A Figura 28 apresenta a variação anual da precipitação utilizada nas simulações para estes 30 anos. O valor de evapotranspiração adotado foi de 92,3 cm/ano, refere-se à média do período de 1941-1970 para a cidade de São Paulo (EMBRAPA, 2003).

Figura 28 – Dados de entrada de precipitação média anual (Dados de GREC, 2014)

- A condição de contorno na base é de drenagem livre;
- A condição inicial de contorno foi definida em pressão, em equilíbrio. Pressão constante, no topo -320 cm e na base 0 (Figura 29);
- A escolha do modelo de transporte inclui toda a delimitação do problema da contaminação, e dos conhecimentos prévios do contaminante, sendo que a escolha do modelo dependerá dos dados de entrada que o usuário possui (Figura 30). Os dois itens mais importantes definidos neste estudo foram: a definição do modelo de transporte de equilíbrio e a quantidade de solutos (4 solutos, sendo α , β , γ e δ -HCH);

Figura 29 – Interface gráfica do Hydrus 1D para delimitação das condições de contorno iniciais em pressão (cm)

Time Weighting Scheme ☐ Explicit Scheme ☒ Crank-Nicholson Scheme ☐ Implicit Scheme		Space Weighting Scheme ☒ Galerkin Finite Elements ☐ Upstream Weighting FE ☐ GFE with Artificial Dispersion		OK Cancel Previous ... Next ... Help
Mass Units: <input type="text" value="mg"/>		Stability Criterion: <input type="text" value="2"/>		
Dependence on Environmental Factors ☐ Temperature Dependence of Transport and Reaction Parameters ☐ Water Content Dependence of Transport and Reaction Parameters				
Nonequilibrium Solute Transport Models ☒ Equilibrium Model ☐ One-site sorption model (Chemical Nonequilibrium) ☐ Two-site sorption model (Chemical Nonequilibrium) ☐ Two Kinetic Sites Model (Particle Transport Using Attachment/Detachment, Chemical Nonequilibrium) ☐ Two Kinetic Sites Model (Based on Filtration Theory, Chemical Nonequilibrium) ☐ Dual-Porosity (Mobile-Immobile Water) Model (Physical Nonequilibrium) ☐ Dual-Porosity Model with Two-Site Sorption in the Mobile Zone (Physical and Chemical Nonequilibrium) ☐ Dual-Permeability Model (Physical Nonequilibrium) ☐ Dual-Permeability Model with either Immobile Water in the Matrix or Kinetic Sorption (Physical and Chemical Nonequilibrium)				
Iteration Criteria - Only for Nonlinear Problems <input type="text" value="0"/> Absolute Concentration Tolerance <input type="text" value="0"/> Relative Concentration Tolerance <input type="text" value="1"/> Maximum Number of Iteration		Tortuosity ☒ Use Tortuosity Factor ☒ Millington & Quirk ☐ Moldrup Number of Solutes: <input type="text" value="4"/> Pulse Duration: <input type="text" value="40"/>		

Figura 30 – Interface do programa Hydrus 1D para escolha do modelo de Transporte

- Os parâmetros de transporte de entrada no Hydrus são apresentados na Figura 31. Parâmetros específicos para os solos e para os solutos. Para os solos foram adotados valores de dispersividade em função da composição granulométrica dos materiais e dos dados levantados na literatura. A simulação foi realizada para os 4 solutos sendo a seguinte ordem: Solute 1, 2, 3 e 4 representando os isômeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH, respectivamente. A difusividade na fase dissolvida e gasosa foi levantada na literatura (Tabela 6);

Soil Specific Parameters:					Solute Specific Parameters:		
Mat	Bulk.D.	Disp.	Frac = 1	Thlm = 0	Sol	Diffus. W.	Diffus. G.
1	1.75	9.4	1	0	1	5.05739E-006	0.0432839
2	1.77	10	1	0	2	7.33999E-006	0.0142
3	1.59	20	1	0	3	5.06E-006	0.0432839
4	1.64	25	1	0	4	0	0

Figura 31 – Interface do programa Hydrus 1D para entrada dos parâmetros específicos do solo e dos solutos (unidades em cm e segundos)

- Os parâmetros de reação são apresentados na Figura 32. Dentre os parâmetros de retenção o K_d foi obtido em laboratório para a amostra C-5. Para o material 2 (Resíduos) foi definido o valor de 1 mL/g, considerando apenas que este material é reativo de forma idêntica para todos os isômeros num valor intermediário aos encontrados em laboratório para as outras amostras. Para os materiais 3 e 4 foi definido 0 (zero), considerando a não reatividade da areia e brita. A constante da Lei de Henry (adimensional) foi levantada na literatura (Tabela 6);
- As condições de contorno definidas para o transporte foram em concentração no topo e gradiente de concentração zero na base;
- As condições iniciais da simulação, ou seja, as concentrações consideradas estão na fase líquida (massa de soluto/volume de água).

A concentração inicial foi definida como sendo as concentrações obtidas nos extratos da lixiviação em coluna. Considerando que o ensaio simulou a disponibilização dos isômeros do HCH apenas pela passagem de água através da coluna. Essas concentrações são apresentadas na Tabela 2 (Resumo das concentrações encontradas na área).

Solut 1 - α -HCH					
Mat	Kd	Nu	Beta	Henry	SinkWater1
1	7.5E-007	0	1	0.000435	0
2	1E-006	0	1	0.000435	0
3	0	0	1	0.000435	0
4	0	0	1	0.000435	0

Solut 2 - β -HCH					
Mat	Kd	Nu	Beta	Henry	SinkWater1
1	2.07E-006	0	1	3.05E-005	0
2	1E-006	0	1	3.05E-005	0
3	0	0	1	3.05E-005	0
4	0	0	1	3.05E-005	0

Solut 3 - γ -HCH					
Mat	Kd	Nu	Beta	Henry	SinkWater1
1	1.87	0	1	0.000574	0
2	1	0	1	0.000574	0
3	0	0	1	0.000574	0
4	0	0	1	0.000574	0

Solut 4 - δ -HCH					
Mat	Kd	Nu	Beta	Henry	SinkWater1
1	1.35E-006	0	1	0.00021	0
2	1E-006	0	1	0.00021	0
3	0	0	1	0.00021	0
4	0	0	1	0.00021	0

Figura 32 – Interface do programa Hydrus 1D para entrada dos parâmetros de transporte e reação dos solutos (unidades em m e ano)

A Figura 33 apresenta as condições de contorno iniciais para as concentrações dos 4 solutos, sendo que todas foram condicionadas inicialmente ao material 2. Note que os limites máximos das escalas gráficas são diferentes. As concentrações iniciais estão apresentados em mg/cm^3 , já que o programa trabalha apenas com unidade de volume em cm, porém nos resultados já foram transformadas para mg/L .

Todos os dados de entrada utilizados na Simulação 1 estão sumarizados na Tabela 24, item Resultados.

Figura 33 – Condição inicial para as concentrações dos isômeros α -HCH e β -HCH (Solute 1 e 2) (unidades de concentração em mg.cm^{-3})

Figura 34 – Condição inicial para as concentrações dos isômeros γ -HCH e δ -HCH (Solute 3 e 4) (unidades de concentração em mg.cm^{-3})

SIMULAÇÃO 2.1 – Com degradação na água subterrânea

Para testar a inclusão de pelo menos um parâmetro de degradação, a constante de decaimento de primeira ordem (λ) foi estimada conforme a eq.(11). Foi utilizado o tempo de meia-vida em água subterrânea, apenas para o isômero γ -HCH (Tabela 6), que é de 300 dias. Portanto $\lambda_{as} = 0,00231$ (em dias).

SIMULAÇÃO 2.2 – Com degradação na água subterrânea e no solo

Na simulação 2.2 foi adicionado o parâmetro de degradação no solo. O tempo de meia vida do isômero γ -HCH no solo pode chegar a 2 anos (Tabela 6), ou 730 dias, $\lambda_s = 9,49E-4$ (em dias).

3.3.2. Análise paramétrica

A análise paramétrica tem como objetivo estimar a influência da variação de cada parâmetro no padrão da mobilidade do HCH no meio. Ela foi dividida em duas fases: simulação dos dados obtidos na literatura (solo e soluto) (Análise paramétrica 1) e simulação dos parâmetros obtidos em laboratório (K_s , Van Genuchten (θ_s e α) e K_d) (Análise paramétrica 2). Para tanto se utilizou como base sempre a Simulação 2.1, e foram alterados apenas os parâmetros do Material 1 (M1) e do isômero γ -HCH.

Foram realizados testes iniciais aleatórios de sensibilidade do modelo para a simulação 2.1 a fim de definir as ordens de grandeza das análises finais.

ANÁLISE PARAMÉTRICA 1: Dados de entrada da literatura

Na análise paramétrica 1 foram avaliadas as alterações de 9 parâmetros levantados na literatura (Tabela 12). Ou seja, foram realizadas 9 simulações, da Simulação 2.3 a Simulação 2.11, todas partindo da Simulação 2.1.

Os parâmetros foram variados para o material 1 (C-5) e isômero γ -HCH, aumentando cada parâmetro em uma ordem de grandeza com relação a S2.1 ou

como indicado na Tabela 12. O resultado principal avaliado foi a concentração final, $T = 30$ anos (T_5), na base da célula, ponto de observação $N = 8$.

Tabela 12 – Dados de entrada da análise paramétrica 1 (Dados da literatura)

Parâmetros	Simulação	Materiais
		M1
Dispersividade (cm)	S2.3	Aumento de uma ordem de grandeza
Precipitação média histórica simulada (cm ³ /ano)	S2.4	Máxima precipitação histórica
Evapotranspiração (cm ³ /ano)	S2.5	Pequeno aumento
hCritA (cm)	S2.6	Pequeno aumento
ISÔMEROS DO HCH		γ -HCH
Difusividade em água (cm ² /ano)	S2.7	Aumento de uma ordem de grandeza
Difusividade em ar (cm ² /ano)	S2.8	Aumento de uma ordem de grandeza
Henry (adimensional)	S2.9	Aumento de uma ordem de grandeza
SinkWater1 (anos)	S2.10	Meia vida aumentada em 2 vezes
Temperatura (°C)	S2.11	Pequeno aumento

Todos os dados de entrada utilizados na análise paramétrica 1 estão sumarizados na Tabela 26, item Resultados.

ANÁLISE PARAMÉTRICA 2: Dados de entrada experimentais

A análise paramétrica 2 também foi realizada a partir da Simulação 2.1, trabalhando as variações de 3 parâmetros: K_s , Van Genuchten (θ_s e α) e K_d , apenas para o Material 1 (C-5) e para o isômero γ -HCH.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros alterados para cada simulação. Sendo que os parâmetros de van Genuchten utilizados são inspirados nas amostras de solo superficial SE-06, PZ-02 e SE-68 (Tabela 15).

Os K_d 's da Simulação 5B foram calculados com base na eq.(21), utilizando os resultados de %MO obtidos em laboratório (

Tabela 23). Para os dados de condutividade hidráulica saturada foram alteradas as ordens de grandeza, assim como para os K_d 's das demais simulações.

Foram avaliados 3 graus de variação, sendo eles, pequeno (Simulação 3), médio (Simulação 4) e grande (Simulação 5), Estes graus de variação foram

definidos em função de máximos e mínimos obtidos em campo, laboratório e encontrados na literatura. Para cada grau de variação são realizadas três simulações, em cada uma delas altera-se um dos parâmetros, totalizando 9 simulações.

Tabela 13 – Dados de entrada para análise paramétrica 2 (Dados experimentais)

Simulações		Parâmetros (C-5 / γ -HCH)			
		K_s (cm.s ⁻¹)	K_d (mg/L)	Van Genuchten θ_s (cm ³ cm ⁻³)	α (cm ⁻¹)
SIMULAÇÃO 2.3					
S2.1	Com degradação	C-5	C-5	C-5	C-5
SIMULAÇÃO 3 – PEQUENO					
		Dobra	Soma 1	SE-68	SE-68
S3A	Alteração K_s	Dobra	C-5	C-5	C-5
S3B	Alteração K_d	C-5	Soma 1	C-5	C-5
S3C	Alteração θ_s e α	C-5	C-5	SE-68	SE-68
SIMULAÇÃO 4 – MÉDIO					
		Triplica	Dobra	PZ-02	PZ-02
S4A	Alteração K_s	Triplica	C-5	C-5	C-5
S4B	Alteração K_d	C-5	Dobra	C-5	C-5
S4C	Alteração θ_s e α	C-5	C-5	0,394	PZ-02
SIMULAÇÃO 5 – GRANDE					
		Aumenta uma ordem de grandeza	K_d [%MO]	SE-06	Aumento de uma ordem de grandeza
S5A	Alteração K_s	Aumenta uma ordem de grandeza	C-5	C-5	C-5
S5B	Alteração K_d	C-5	K_d [%MO]	C-5	C-5
S5C	Alteração θ_s e α	C-5	C-5	SE-06	Aumento de uma ordem de grandeza

A análise final foi realizada na concentração final, tempo de 30 anos, na base da célula (ponto de observação N=8). Sendo que foi avaliada a sensibilidade do movimento do HCH para cada mudança de parâmetro.

Todos os dados de entrada utilizados na análise paramétrica 2 estão sumarizados na Tabela 27, item Resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados finais e conclusões parciais da investigação experimental são apresentados neste capítulo seguidos pela discussão de cada etapa dentro do trabalho como um todo.

4.1. Caracterização Geoambiental

A caracterização geoambiental busca a integração entre as diferentes áreas de estudo envolvidas na investigação de áreas contaminadas. Portanto os resultados da caracterização geotécnica e geoquímica, assim como os resultados das investigações de campo, foram analisados conjuntamente. A amostra PM-14B foi analisada separadamente, já que em função da sua origem possui propriedades diferentes da camada superficial, formada basicamente por aterros. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos.

É possível identificar que a fração fina do solo influencia na maioria dos parâmetros analisados. A porcentagem de argila nas 4 amostras segue a seguinte ordem da maior para menor: C-5, SE-68, SE-06, PZ-02, consequentemente, a CTC segue o mesmo comportamento, sendo que, nestas quatro amostras há presença predominante dos argilominerais caulinita e illita, que possuem baixa capacidade de troca de cátions. A permeabilidade saturada, o índice de vazios e a porosidade seguem a ordem inversa, ou seja, a amostra PZ-02, com maior porcentagem de areia e menor porcentagem de argila é a mais permeável, já a amostra C-5 a menos permeável. A amostra C-5 apresenta as características básicas de um *liner* (argila compactada), porcentagem de finos mais elevada e baixa permeabilidade.

O teor de matéria orgânica e voláteis é em média 3,5% e 6,0%, respectivamente, com exceção da amostra PZ-02, que apresentou teor de matéria orgânica de 6,13 %, o que pode estar relacionado à disposição de esgoto ou resíduos domiciliares neste ponto específico, devido ao forte odor de decomposição percebido durante a amostragem. A condutividade elétrica (CE) apresenta valores baixos, sendo um pouco maior para a C-5 e o pH é considerado básico (acima de 7)

para todas as amostras, com exceção da C-5, mais ácido, cuja origem é laterítica e da amostra PM-14B, natural. Esse pH elevado nas amostras superficiais é devido à presença de materiais diferenciados de aterro de terraplanagem, como entulhos e resíduos de construção e demolição.

Tabela 14 – Características geoambientais dos solos da área

Amostra	C-5	SE-06	PZ-02	SE-68	PM-14B
Profundidade (m)	0,15 - 0,22	0,15 - 0,22	0,40 - 0,50	0,30 - 0,40	7,50 - 12,50
Teor de umidade natural (w) (%)	20,78	24,77	21,17	23,14	22,00
Teor de umidade volumétrica seca ao ar (θ_r) (%)	4,9	2,75	4,5	5,5	NA
% argila (<2 μm)	45,10	37,80	33,00	43,00	29,00
% silte	23,90	10,20	13,00	11,00	17,00
% areia	30,50	48,40	54,00	46,00	54,00
Classificação	CL	CL	CL	CL	NA
ρ_n (g/cm³)	2,08	2,02	1,97	2,05	2,05
ρ_d (g/cm³)	1,75	1,68	1,62	1,76	1,75
ρ_s (g/cm³)	2,67	2,67	2,68	2,71	2,71
LL	44	37	35	36	NA
LP	20	19	22	20	NA
IP	24	18	13	17	NA
E	0,49	0,67	0,69	0,60	0,55
n (%)	33,03	40,10	40,85	37,42	35,00
n_e (%)	28,13	37,35	36,35	31,92	NA
K_s (m/s)	2,77E-10	4,70E-10	5,82E-10	3,17E-10	NA
Teor de voláteis (%)	5,54	5,63	7,66	6,09	NA
M.O. (%)	3,22	3,95	6,13	3,76	1,70
Ph	6,82	8,25	7,57	7,92	5,66
C.E. (μScm⁻¹)	184,27	98,33	125,80	69,70	19,65
CTC (meq100g⁻¹)	10,60	7,20	4,20	9,10	25,00
α-HCH	0,0126	0,0085	0,0053	0,0082	0,029
β-HCH (0,1*)	0,0249	0,0023	0,0038	0,0018	0,003
γ-HCH (0,07*)	0,0042	0,0011	0,0032	0,0009	0,002
δ-HCH	ND	ND	ND	ND	ND
Σ-HCH	0,0417	0,0119	0,0123	0,0109	0,034

*Valor de intervenção (VI) Residencial CETESB, 2005; NA - Não Analisado; ND – Não Detectado;

#Limite de quantificação: 0,000003 mg/L

A amostra PM-14B apresenta CTC alta devido à presença do argilomineral montmorilonita, que possui alta capacidade de troca de cátions. Comparando a CTC e a porcentagem de finos no solo superficial e na camada profunda é possível

perceber que o argilomineral predominante influencia mais na CTC do que a quantidade deste na composição.

As concentrações do pesticida são relativamente baixas quando comparadas ao valor de intervenção (VI) da CETESB (2005) para áreas de uso residencial e às concentrações dos resíduos dentro das células. As maiores concentrações de HCH foram encontradas na amostra C-5, ou seja, imediatamente acima das células de resíduos. As maiores concentrações do isômero α e β -HCH deve-se à menor solubilidade destes e consequente acumulação. Para o isômero δ -HCH os limites de quantificação do método utilizado impediram a detecção das concentrações na área. Sabe-se que a adsorção do HCH estaria relacionada principalmente com a presença de matéria orgânica, porém essa relação não é percebida nas concentrações do pesticida entre as amostras.

Com relação ao posicionamento dos pontos de amostragem não foi possível identificar características de ponto de montante na amostra SE-68, ou de jusante nas amostras PZ-02 e SE-06. A comparação entre as amostras superficiais e a amostra em profundidade indica o transporte do HCH, em baixas concentrações, no perfil de solo, assim como concentrações encontradas na água subterrânea na investigação realizada pelo IPT (2013).

Os dados do ensaio de condutividade hidráulica e da curva de retenção são essenciais para a simulação. Por isso serão apresentados alguns detalhes dos resultados destes ensaios.

O ensaio de condutividade hidráulica levou em torno de 30 horas para a total estabilização da variação do volume no tempo. A vazão média foi calculada apenas com os dados estabilizados, que indica que todo o ar do sistema saiu. Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os resultados típicos dos ensaios de condutividade hidráulica. O cálculo do K_s foi feito com base no trecho final de cada ensaio. É possível identificar a curvatura do monitoramento durante o gradiente 1, devido ao corpo de prova não estar completamente saturado.

A Tabela 15 e as Figuras de 37 a 40 apresentam respectivamente, os parâmetros obtidos por meio do ajuste com o programa RETC (van Genuchten *et al*, 1991) e as curvas de retenção de água no solo. Os dados de umidade volumétrica são apresentados no eixo principal e os dados de saturação no eixo secundário.

Figura 35 – Monitoramento da vazão de infiltração de água no ensaio de condutividade hidráulica (Amostra C-5)

Figura 36 – Monitoramento da vazão de infiltração de água no ensaio de condutividade hidráulica (Amostra SE-06)

O melhor detalhamento nos pontos iniciais da curva, com menores valores de sucção não possibilitou completar a curva, dificultando a obtenção da saturação residual. Desta forma, a umidade residual (θ_r) foi considerada nula no ajuste da

curva de retenção. Contudo, para se obter a porosidade efetiva (n_e) (Tabela 14), utilizou-se um ponto da curva de retenção obtido com a amostra seca ao ar e relacionando-se a sucção com a umidade relativa do ar. Este ponto não foi incluído no ajuste, tendo em vista que o objetivo do ajuste foi obter parâmetros representativos do comportamento no trecho inicial da curva de retenção.

Percebe-se na Tabela 14 que as duplicatas apresentam pequenos desvios devido à heterogeneidade dos solos. A maior variação ocorreu nos corpos de provas do PZ-02. Os corpos de prova do SE-68 apresentam a menor variação. Em termos gerais os corpos de prova do ponto C-5 e SE-68 são os que mais se assemelham. A amostra SE-68 foi coletada no limite das células de resíduos e também possui as características das amostras da camada superficial de recobrimento das células (*liner*).

Tabela 15 – Parâmetros hidráulicos dos solos obtidos a partir do ajuste da curva de retenção

Parâmetros	Amostras e suas duplicatas							
	Duplicatas C-5		Duplicatas SE-06		Duplicatas PZ-02		Duplicatas SE-68	
θ_s (m ³ m ⁻³)	0,318	0,324	0,371	0,378	0,412	0,376	0,349	0,380
α (m ⁻¹)	0,0063	0,105	2,834	4,809	0,122	0,679	0,368	0,185
N	1,131	1,096	1,084	1,065	1,087	1,076	1,074	1,083
r^2	0,939	0,936	0,925	0,916	0,943	0,934	0,901	0,910

Figura 37 – Curva de retenção da água no solo da amostra C-5

Figura 38 – Curva de retenção da água no solo da amostra SE-06

Figura 39 – Curva de retenção da água no solo da amostra PZ-02

Figura 40 – Curva de retenção da água no solo da amostra SE-68

As Figuras de 41 a 44 apresentam o modelo de condutividade hidráulica não saturada, representado pela permeabilidade relativa (K_r) à permeabilidade saturada para os 4 pontos superficiais.

Figura 41 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra C-5

Figura 42 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra SE-06

Figura 43 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra PZ-02

Figura 44 – Modelo da condutividade de Mualem para estimativa da permeabilidade não saturada da amostra SE-68

Identifica-se que a não saturação do solo promove uma redução expressiva na condutividade hidráulica. Com os parâmetros obtidos da curva de retenção de água no solo e com a função de permeabilidade, é possível realizar simulações do fluxo de água considerando também a zona não saturada do solo.

4.1.1. Ensaio de Adsorção

A análise dos resultados de adsorção pode se tornar complexa devido à enorme quantidade de interações que ocorrem durante o ensaio. Tentou-se analisar estes resultados de diferentes formas, sendo a primeira de forma qualitativa, procurando entender o comportamento da solução contaminante e dos isômeros durante todas as etapas. As outras análises foram quantitativas, tentando-se traçar as isotermas de adsorção e por fim, calculando-se os valores de K_d e R_d pontuais, para serem utilizados durante a simulação numérica.

A Tabela 16 apresenta uma análise comparativa das solubilidades do HCH obtidas por diferentes autores com a obtida neste estudo. É possível observar que a

maioria dos autores encontrou a seguinte ordem de solubilidade: γ -HCH, seguido do δ -HCH, α -HCH e por último, o menos solúvel, β -HCH. Observa-se que a solubilidade obtida está dentro da faixa encontrada por outros autores, sendo que a ordem de solubilidade foi δ -HCH, seguido do γ -HCH, α -HCH e por último, o menos solúvel, β -HCH. Este comportamento também foi apresentado por Weil (1974).

Tabela 16 – Solubilidade do HCH obtida por diversos autores e atingida na solução contaminante

	Tindall et al. (1999)	ATSDR (2005)	WHO (1992)	Weil (1974)	Solução contaminante (mg/L)
Temp. (°C)	25	-	28	25	20 a 35
α -HCH	2,0	2,0	2,0	2	3,25
β -HCH	0,24	0,24	1,5	0,2	0,39
γ -HCH	37,5	6,8	-	7,8	8,71
δ -HCH	31,4	2,0	-	31,4	19,67
Σ -HCH	71,14	11,04	-	41,4	32,02

É importante lembrar que dificilmente seriam encontrados valores de solubilidade idênticos aos da literatura para esta solução contaminante, devido aos outros compostos presentes no BHC, caracterizado por Manéo (2013), que mudam as características de força iônica, pH e condutividade elétrica da solução final. Estes fatores não foram monitorados durante o estudo.

Os resultados do monitoramento das concentrações da solução contaminante ao longo do tempo são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Monitoramento das concentrações da solução contaminante de HCH

Amostra	Data	Concentração dos isômeros de HCH (mg/L)			
		α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH
Controle 1	04/07/2012	3,25	0,39	8,71	19,67
Controle 2	08/11/2012	3,31	0,26	9,93	15,64
Controle 3	09/04/2013	1,50	0,26	6,20	14,00

Borges (1996) também apresentou instabilidade da solução contaminante ao longo do tempo, durante ensaios de percolação num conjunto de permeâmetros, atribuindo o fato às variações nas análises químicas. Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram variações moderadas, sendo que estas podem estar associadas principalmente à mudança de temperatura e/ou em menor escala à atividade

microbiológica e isomerização. A presença de um branco em todos os lotes durante a etapa de adsorção impede que estas variações afetem os resultados finais.

A Tabela 18 apresenta o monitoramento de todos os brancos utilizados ao longo do ensaio de adsorção em lote. É possível identificar uma ótima qualidade nos resultados da primeira etapa, com desvio padrão, entre as duplicatas, menor que 5%. Não houve alteração brusca de temperatura ($22^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) durante os ensaios, pois eles foram realizados em ambiente com temperatura controlada. Porém os resultados da segunda etapa, para as duas tentativas, apresentam desvios padrão maiores, estando algumas amostras pontuais associadas possivelmente a erros analíticos.

O comportamento dos isômeros, nas Tabela 17 e Tabela 18, segue a relação de comportamento apresentada na Tabela 6 e Figura 11, a partir das propriedades físico-químicas do HCH. O isômero δ -HCH apresenta concentrações em escalas maiores por ser o isômero mais solúvel e o menos adsorvido (baixo K_{oc}). Já o isômero α -HCH apresentou o maior decaimento, relatando a sua maior volatilidade, maior adsorção e maior fator de bioconcentração. Este fato pode ser avaliado comparando-se a proporção destes isômeros no pesticida BHC, Tabela 7, sendo que o isômero α -HCH representa 37% dos isômeros presentes no pesticida e o isômero δ -HCH apenas 20%, porém, a disponibilidade do isômero δ -HCH é maior.

Percebe-se uma influência na etapa de filtração, pois na 2ª etapa da C-5 os brancos não foram filtrados, nota-se a melhor qualidade dos dados por meio do desvio padrão destas amostras.

A Tabela 19 apresenta as concentrações de equilíbrio obtidas na etapa de determinação do tempo de equilíbrio, assim como o desvio padrão entre as duplicatas. Inicialmente foi realizada uma análise geral dos resultados, eliminando as maiores concentrações das duplicatas com desvios padrão maiores que 5% e considerando as médias para as demais amostras. Percebe-se uma concentração de desvios maiores nas amostras de 4 e 24 horas, porém estes desvios estão em torno de 10%, mas para uma decisão conservacionista, adotou-se o desvio limite de 5%.

As concentrações de equilíbrio obtidas não tiveram grandes variações, mostrando que o tempo de contato entre o solo e a solução contaminante não

oferece grande influência na adsorção, já que neste caso a quantidade de solo e o volume da solução eram os mesmos para todos os lotes.

Tabela 18 – Monitoramento das concentrações de todos os brancos utilizados no ensaio de adsorção

Controle dos brancos (HCH) (µg/L)						
	DATA	Amostra	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	δ-HCH
Branco – 1ª Etapa	jul/12	PM14B-2h-B	2,96	0,36	8,14	15,77
	jul/12	PM14B-4h-B	2,96	0,35	8,12	15,75
	jul/12	PM14B-8h-B	2,70	0,32	7,53	15,32
	jul/12	PM14B-24h-B	2,92	0,34	8,26	16,66
	jul/12	PM14B-48h-B	3,02	0,34	8,26	16,09
	jul/12	PM14B-72h-B	3,08	0,34	8,43	16,35
	jul/12	PM14B-168h-B	2,88	0,33	8,00	15,88
	DESVIO PADRÃO (%)		3,79	2,85	3,27	2,55
	MÉDIA		2,93	0,34	8,11	15,97
Branco – 2ª Etapa	ago/12	PM 14B-1:4-B	2,03	0,08	7,67	17,13
	ago/12	PM 14B-1:10-B	1,70	0,11	7,00	15,41
	ago/12	PM 14B-1:20-B	2,17	0,40	8,12	16,72
	ago/12	PM 14B-1:50-B	2,08	0,28	7,55	15,63
	ago/12	PM14B - 1:100 - B	1,86	0,10	6,81	12,98
	ago/12	C-5 - 1:4 – B	1,89	0,05	6,87	12,49
	ago/12	C5-1:10-B	1,93	0,31	6,73	11,90
Branco – 2ª Etapa	ago/12	C5-1:20-B	1,62	0,21	5,61	9,02
	ago/12	C5 - 1:50 – B	1,99	0,34	7,35	16,01
	ago/12	C5 - 1:100 – B	1,90	0,12	7,21	15,38
	DESVIO PADRÃO (%)		8,16	58,22	9,06	17,11
	MÉDIA		1,92	0,20	7,09	14,27
	dez/12	PM 14B - 1:4 - B	3,42	0,25	14,18	36,51
	dez/12	PM 14B - 1:10 - B	2,13	0,26	8,73	21,59
Branco – 2ª Etapa	dez/12	PM 14B - 1:20 - B	2,28	0,25	6,25	23,08
	dez/12	PM 14B - 1:50 - B	2,18	0,23	9,18	20,78
	dez/12	PM 14B - 1:100 - B	2,47	0,26	10,52	22,57
	DESVIO PADRÃO (%)		19,17	4,09	26,64	23,52
	MÉDIA		2,49	0,25	9,77	24,91
	abr/13	C-5 - 1:4 – B	1,33	0,23	7,30	15,00
	abr/13	C5-1:10-B	1,97	0,30	8,80	14,60
Branco – 2ª Etapa	abr/13	C5-1:20-B	2,03	0,24	8,60	15,50
	abr/13	C5 - 1:50 – B	1,98	0,27	7,90	14,00
	abr/13	C5 - 1:100 – B	1,97	0,25	8,50	14,50
	DESVIO PADRÃO (%)		14,35	9,25	6,68	3,42
	MÉDIA		1,86	0,26	8,22	14,72

*Sem filtração

Tabela 19 – Resultados das concentrações de equilíbrio após a etapa de determinação do tempo de equilíbrio (Amostra PM-14B)

ID AMOSTRA	Concentração de equilíbrio (HCH) (mg/L)			
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
PMB14-2h-1	2,46	0,28	7,05	14,05
PM14B-2h-2	1,86	0,26	6,89	14,19
Desvio Padrão (%)	13,86	2,59	1,18	0,50
PM14B-2h-B	2,96	0,36	8,14	15,77
PM14B-4h-1	2,41	0,28	6,71	13,19
PM14B-4h-2	2,90	0,35	8,05	15,77
Desvio Padrão (%)	9,32	10,30	9,09	8,91
PM14B-4h-B	2,96	0,35	8,12	15,75
PMB14-8h-1	2,58	0,31	7,17	14,28
PM14B-8h-2	2,59	0,32	7,45	15,21
Desvio Padrão (%)	0,31	1,11	1,90	3,16
PM14B-8h-B	2,70	0,32	7,53	15,32
PM14B-24h-1	2,45	0,29	6,72	13,00
PM14B-24h-2	2,90	0,33	7,91	15,19
Desvio Padrão (%)	8,49	7,01	8,16	7,76
PM14B-24h-B	2,92	0,34	8,26	16,66
PMB14-48h-1	2,79	0,31	7,74	15,47
PM14B-48h-2	2,94	0,35	8,16	15,95
Desvio Padrão (%)	2,64	5,49	2,65	1,52
PM14B-48h-B	3,02	0,34	8,26	16,09
PM14B-72h-1	2,81	0,32	7,74	14,91
PM14B-72h-2	2,54	0,29	7,05	13,56
Desvio Padrão (%)	4,91	3,61	4,61	4,76
PM14B-72h-B	3,08	0,34	8,43	16,35
PM14B-168h-2 1	2,89	0,33	8,02	16,15
PM14B-168h-2	2,67	0,30	7,52	15,34
Desvio Padrão (%)	3,89	3,49	3,20	2,60
PM14B-168h-B	2,88	0,33	8,00	15,88

A Figura 45 apresenta os resultados da etapa de determinação do tempo de equilíbrio relacionando o grau de sorção (S) obtido para cada isômero em função do tempo. A escala logarítmica facilita a visualização dos valores de S, neste caso, uma vez que eles possuem ordens de grandezas diferentes. Na Figura 45, não está claro qual o tempo onde S tornou-se constante. Mas percebe que os maiores graus de sorção ocorrem em 2 e 24 h. Portanto, optou-se por utilizar o tempo de equilíbrio de 24 h, conforme sugerido pela norma ASTM D4646 – 03 (2008), para a etapa de adsorção, já que nesta primeira etapa o HCH não atingiu o equilíbrio.

Figura 45 – Determinação do tempo de equilíbrio do HCH

A Figura 45 mostra que o isômero δ -HCH, seguido pelo γ -HCH, possui maior grau de sorção pelo solo da amostra PM-14B do que o α -HCH e o β -HCH, independentemente do tempo de contato entre o solo e a solução. Este fato pode estar relacionado à maior disponibilidade dos isômeros δ -HCH e γ -HCH na solução contaminante. Para esta primeira etapa foi possível estimar o K_d de forma pontual (Tabela 20), pois nem as concentrações da solução, nem a razão solo-solução, foram alteradas para permitir a construção de isotermas.

A Tabela 20 apresenta os resultados de S , K_d e $\%A$, calculados por meio das Equações 25, 26 e 27, para a etapa de determinação do tempo de equilíbrio. Percebe-se que o fator de disponibilidade dos isômeros na solução contaminante é eliminado no cálculo do K_d , onde o grau de sorção é dividido pela concentração de equilíbrio e no cálculo da adsorção é considerada apenas a porcentagem de redução em massa dos solutos.

A partir da Tabela 20, é possível identificar que os isômeros α -HCH e β -HCH possuem o maior K_d para quase todos os tempos de equilíbrio utilizados, sendo que apenas no tempo de 24 horas o δ -HCH e o γ -HCH possuem maior capacidade de adsorção. Estes resultados confirmam o comportamento apresentado na Figura 11,

feita com base nos dados da Tabela 6. Os maiores graus de sorção, para os isômeros α -HCH e β -HCH, foram encontrados no tempo de equilíbrio de 2 horas, já para os isômeros δ -HCH e γ -HCH, foi o tempo de 24 horas.

Tabela 20 – Resultados de S, K_d e %A pontuais para a primeira etapa (Amostra PM-14B)

Amostras		Grau de sorção (S) (HCH) ($\mu\text{g/g}$)				K_d (HCH) (mL/g)				Adsorção (%A) (HCH) (%)			
		α - HCH	β - HCH	γ - HCH	δ - HCH	α - HCH	β - HCH	γ - HCH	δ - HCH	α - HCH	β - HCH	γ - HCH	δ - HCH
PM14B- 1:4 (Tempo de equilíbrio)	2h	4,39	0,34	4,69	6,62	2,36	1,28	0,67	0,47	37,07	24,16	14,40	10,50
	4h	2,21	0,25	5,61	10,24	0,92	0,89	0,84	0,78	18,68	18,21	17,29	16,26
	8h	0,47	0,03	0,90	2,30	0,18	0,10	0,13	0,16	4,33	2,32	3,00	3,76
	24h	1,90	0,20	6,16	14,64	0,78	0,70	0,92	1,13	16,25	14,93	18,66	21,97
	48h	0,60	0,11	1,23	1,51	0,21	0,35	0,16	0,10	4,99	8,01	3,73	2,35
	72h	1,62	0,14	4,13	8,46	0,62	0,48	0,57	0,61	13,13	10,56	12,26	12,94
	168h	0,39	0,07	0,94	0,52	0,15	0,23	0,12	0,04	3,37	5,41	2,93	0,82

No total foram realizados 4 ensaios de adsorção, sendo 2 para cada amostra de solo. Os resultados da primeira tentativa do ensaio de adsorção apresentaram grande variação tanto para amostra PM-14B quanto para a amostra C-5. As duplicatas apresentaram grandes desvios padrão e os brancos apresentavam redução na concentração maior do que as soluções que entraram em contato com os solos. Este fato leva ao questionamento do método e possível indicação de influência da etapa de filtração. Desta forma, o ensaio para a amostra C-5 (que possuía maior porcentagem de argila) foi repetido sem a etapa de filtração.

A Tabela 21 apresenta a sistematização de todos os resultados dos ensaios de adsorção realizados. A primeira e a segunda tentativa para a amostra PM-14B e a primeira tentativa para a amostra C-5 seguiram o método apresentado anteriormente.

Percebe-se que os resultados entre as duplicatas melhoraram muito na segunda tentativa para a amostra C-5, indicando uma possível interferência da filtração no processo de adsorção. As RSS que apresentaram maior variação foram 1:4 e 1:10 em ambas amostras de solo. Observando-se os dados brutos é possível identificar que as concentrações de equilíbrio da amostra C-5 são menores que as da amostra PM-14B, indicando que este solo possui uma maior capacidade de adsorção.

Tabela 21 – Resultados das concentrações de equilíbrio após o ensaio de adsorção (C-5 e PM-14B)

ID AMOSTRA	Concentração de equilíbrio (HCH) (mg/L)							
	1ª Tentativa				2ª Tentativa			
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
C5-1:4-1	1,96	0,25	6,60	12,76	1,47	0,27	5,30	11,20
C5-1:4-2	1,48	0,21	5,61	9,71	1,46	0,23	5,30	10,80
Desvio Padrão (%)	13,95	9,29	8,06	13,56	0,10	7,60	0,00	1,82
C5-1:4-B	1,89	0,05	6,87	12,49	1,33	0,23	7,30	15,00
C5-1:10-1	1,82	0,16	6,35	11,85	1,84	0,26	8,00	17,40
C5-1:10-2	2,24	0,36	7,98	17,98	1,87	0,23	8,20	14,00
Desvio Padrão (%)	10,44	38,94	11,41	20,57	0,70	6,20	1,23	10,83
C5-1:10-B	1,93	0,31	6,73	11,90	1,97	0,30	8,80	14,60
C5-1:20-1	1,72	0,12	5,66	9,58	1,94	0,27	7,70	13,70
C5-1:20-2	1,77	0,27	6,17	12,97	1,89	0,24	8,30	16,00
Desvio Padrão (%)	1,63	37,22	4,30	15,05	1,18	4,31	3,75	7,74
C5-1:20-B	1,62	0,21	5,61	9,02	2,03	0,24	8,60	15,50
C5-1:50-1	1,90	0,23	7,52	16,97	1,94	0,25	7,50	14,70
C5-1:50-2	1,78	0,32	7,37	16,97	1,96	0,26	8,40	14,90
Desvio Padrão (%)	3,26	14,91	1,03	0,01	0,54	2,54	5,66	0,68
C5-1:50-B	1,99	0,34	7,35	16,01	1,98	0,27	7,90	14,00
C5-1:100-1	1,99	0,27	7,15	16,71	1,97	0,24	8,20	14,00
C5-1:100-2	2,05	0,21	7,27	16,04	1,95	0,24	7,90	14,10
Desvio Padrão (%)	1,48	12,18	0,78	2,05	0,66	1,46	1,86	0,36
C5-1:100-B	1,90	0,12	7,21	15,38	1,97	0,25	8,50	14,50
PM14B-1:4-1	1,97	0,52	8,55	19,30	3,17	0,23	14,06	36,54
PM14B-1:4-2	1,76	0,40	7,47	17,38	1,96	0,27	3,00	20,92
Desvio Padrão (%)	5,70	12,57	6,74	5,25	23,56	6,77	64,85	27,18
PM14B-1:4-B	2,03	0,08	7,67	17,13	3,42	0,25	14,18	36,51
PM14B-1:10-1	1,90	0,38	7,21	18,44	2,54	0,27	10,23	24,99
PM14B-1:10-2	2,12	0,16	8,05	17,36	1,87	0,24	7,95	19,38
Desvio Padrão (%)	5,51	39,76	5,56	2,99	15,14	5,95	12,52	12,66
PM14B-1:10-B	1,70	0,11	7,00	15,41	2,13	0,26	8,73	21,59
PM14B-1:20-1	1,95	0,45	7,72	15,07	2,31	0,27	9,70	22,12
PM14B-1:20-2	1,67	0,34	5,88	14,32	2,21	0,26	8,86	21,33
Desvio Padrão (%)	7,79	13,68	13,52	2,55	2,12	2,65	4,54	1,83
PM14B-1:20-B	2,17	0,40	8,12	16,72	2,28	0,25	6,25	23,08
PM14B-1:50-1	2,07	0,30	7,64	17,62	2,10	0,23	8,83	19,62
PM14B-1:50-2	2,06	0,18	7,15	17,23	2,27	0,25	9,32	24,66
Desvio Padrão (%)	0,26	25,56	3,29	1,12	3,99	5,46	2,72	11,40
PM14B-1:50-B	2,08	0,28	7,55	15,63	2,18	0,23	9,18	20,78
PM14B-1:100-1	2,01	0,09	7,43	13,98	2,27	0,26	9,38	23,53
PM14B-1:100-2	2,07	0,19	7,57	17,71	2,43	0,27	10,06	22,34
Desvio Padrão (%)	1,54	36,23	0,89	11,76	3,49	2,44	3,52	2,61
PM14B-1:100-B	1,86	0,10	6,81	12,98	2,47	0,26	10,52	22,57

A partir da segunda etapa dos ensaios de adsorção foram calculados pontualmente S, K_d e %A de cada RSS na tentativa de traçar as isotermas de sorção e estimar o K_d , conforme apresentado na Tabela 22. Nestes cálculos, foram descartadas as duplicatas de maior valor, quando o desvio padrão ultrapassava 5%. Os resultados da primeira tentativa foram descartados, para ambos os solos. Os resultados entre as duplicatas melhoraram muito na segunda tentativa para a amostra C-5, indicando uma possível interferência da filtração no processo de adsorção. As RSS que apresentaram maior variação foram 1:4 e 1:10 em ambas amostras de solo.

Tabela 22 – Análise comparativa dos resultados de S, K_d e %A de todas as amostras (C-5 e PM-14B)

Amostras	Grau de sorção (S) (HCH) ($\mu\text{g/g}$)				K_d (HCH) (mL/g)				Adsorção (HCH) (%)			
	α - HCH	β - HCH	γ - HCH	δ - HCH	α - HCH	β - HCH	γ - HCH	δ - HCH	α - HCH	β - HCH	γ - HCH	δ - HCH
C5-1:4	-0,57	0,01	8,29	16,59	- 0,43	0,05	1,14	1,11	-10,37	1,28	27,40	26,67
C5-1:10	1,18	0,76	7,25	6,22	0,64	3,33	0,90	0,44	5,79	24,33	7,95	4,11
C5-1:20	2,52	-0,04	12,43	37,30	1,90	-0,18	1,70	2,49	5,97	-0,83	6,98	11,61
C5-1:50	1,78	0,75	20,69	-41,38	0,92	2,94	2,76	-2,80	1,74	5,37	5,06	-5,71
C5-1:100	1,34	0,77	46,47	46,47	0,69	3,23	5,77	3,31	0,66	3,04	5,29	3,10
PM14B-1:4	6,00	0,05	45,90	63,99	1,75	0,22	3,24	1,75	42,74	5,26	78,86	42,70
PM14B-1:10	2,62	0,21	7,92	22,60	1,40	0,91	1,00	1,17	12,05	8,14	8,88	10,24
PM14B-1:20	0,33	-0,29	-62,17	27,66	0,10	-1,16	-4,38	0,76	0,70	-5,60	- 48,59	5,85
PM14B-1:50	0,10	0,21	5,42	59,65	0,05	0,91	0,60	3,04	0,09	1,75	1,15	5,59
PM14B-1:100	12,11	-1,18	82,49	-37,19	5,16	-4,43	8,49	-1,62	4,79	-4,51	7,64	-1,61

Os gráficos de grau de sorção *versus* concentração de equilíbrio foram elaborados apenas para a segunda tentativa de cada amostra e são apresentados na Figura 46 e na Figura 47.

Para esta segunda etapa do ensaio, observa-se a partir da Figura 46 e da Figura 47 o mesmo comportamento da primeira etapa para as concentrações de equilíbrio para cada isômero de HCH, ou seja, as RSS adotadas não foram

suficientes para alterar as concentrações de equilíbrio em uma ordem de grandeza considerável, impossibilitando assim a construção das isotermas de adsorção e, consequentemente, a estimativa do K_d de forma gráfica.

Figura 46 – Isotermas de adsorção da amostra C-5, para os isômeros α -, β -, γ -, e δ -HCH

Figura 47 – Isotermas de adsorção da amostra PM-14B, para os isômeros α -, β -, γ -, e δ -HCH

Estes resultados levam ao entendimento de que a isoterma do tipo ECI (*Environmentally Conservative Isotherms*) não é a mais indicada para este contaminante. Por isso, sugere-se em estudos futuros a realização do ensaio com isothermas CSI (*Constant Soil-Solution Ratio Isotherms*), onde as concentrações da solução contaminante podem ser alteradas significativamente para a mesma quantidade de solo, o que, conforme já discutido no presente trabalho, trata-se de um desafio analítico e experimental para os isômeros de HCH, devido à sua baixa solubilidade.

Na Tabela 22 é possível observar novamente que a mudança da concentração do HCH não foi sensível suficiente ao aumento ou redução da quantidade de solo. Ou seja, as concentrações de equilíbrio mantiveram-se na mesma ordem de grandeza para as diferentes quantidades de solo utilizadas.

Desta forma, pode-se analisar a capacidade de adsorção do HCH apenas pela %A, que representa a porcentagem de redução da concentração dos isômeros do HCH do branco para os frascos que continham solo. A partir da Tabela 22, Figura 48 e Figura 49, é possível observar que a RSS que contém maior quantidade de solo RSS 1:4 (240 g/L) possui, na maioria das vezes, a maior capacidade de adsorção, excetuando-se apenas o isômero α -HCH da amostra C-5, onde as concentrações do branco foram menores que as concentrações de equilíbrio (indicando dessorção) e o isômero β -HCH para ambas as amostras, que possui K_d e adsorção maior na RSS de 1:10 (96 g/L).

Comparando-se as duas amostras de solo, é possível identificar alguns pontos com ordem de grandeza maior na capacidade de adsorção pela amostra PM-14B. Apesar da amostra C-5 apresentar maior porcentagem de argila, esta argila é composta basicamente por argilominerais do grupo da caulinita, enquanto que a amostra PM-14B possui montmorilonita na sua composição, apresentando assim uma CTC duas vezes maior que a da amostra C-5 (Tabela 14 – Propriedades geotécnicas e geoquímicas do solo). Porém, a confiabilidade dos resultados da amostra C-5 é maior e a amostra PM-14B, que apresentou resultados anômalos e mais dispersos, conforme pode ser observado na Tabela 18. Por serem mais ativos, estes argilominerais podem estar influenciando na adsorção dos isômeros do HCH

da amostra PM-14B, fator atribuído, na maioria das vezes, somente ao conteúdo de matéria orgânica, que neste caso é superior na amostra C-5.

Figura 48 – Porcentagem de adsorção dos isômeros do HCH em função da variação da quantidade de solo (RSS) (Amostra C-5)

O grau de sorção (S) para o isômero γ -HCH foi retratado por Sprynskyy, Ligor e Buszewski (2008) como sendo 5,6 $\mu\text{g/g}$ num tempo de equilíbrio de 48 h, valor este dentro da escala verificada para o γ -HCH na Tabela 20 (entre 1 e 6 $\mu\text{g/g}$) e um pouco mais variável na Tabela 22 (entre 5 e 83 $\mu\text{g/g}$).

Para definir um K_d padrão de cada isômero a ser adotado para cada solo, e para posterior cálculo do fator de retardamento (R_d) e simulação da pluma de contaminação, foi levado em consideração, para amostra PM-14B, apenas os resultados do tempo de equilíbrio, já que foi obtida maior precisão nos resultados analíticos desta etapa. Assim, para a amostra PM-14B foi considerado o tempo de 24 horas de agitação, como recomendado pela ASTM D4646-03 (2008), e calculado

o R_d para o K_d correspondente para cada isômero (Tabela 23). Para a amostra C-5 foram eliminados os valores máximos e mínimos de K_d para cada isômero, calculando-se assim a média entre os valores de K_d de cada RSS, já que percebeu-se que a alteração destas não influencia diretamente na adsorção (Tabela 22 e Figura 46).

Figura 49 – Porcentagem de adsorção do HCH a partir da variação da quantidade de solo da amostra PM-14B

Os valores de R_d representados na Tabela 23 consideram o K_d para uma isoterma linear, desta forma, para sua estimativa foi utilizada a eq.(13) (Tabela 4) e os resultados das propriedades geoambientais dos solos apresentados na Tabela 14. Esta tabela também apresenta o K_d estimado a partir da %MO (eq.(21)).

Uma análise geral dos valores de K_d obtidos permite entender alguns aspectos da mobilidade deste contaminante no meio. O fato do δ e do γ serem mais adsorvidos ($> K_d$), além do fato da menor volatilidade do β e maior fator de

bioconcentração do α e β , poderiam explicar porque o α -HCH e β -HCH foram os isômeros mais encontrados durante a amostragem de águas subterrâneas.

Tabela 23 – Valores de K_d sugeridos para serem adotados e R_d estimados a partir da etapa de determinação do tempo de equilíbrio para amostra PM-14B, da etapa de adsorção para a amostra C-5 e K_d e R_d estimado a partir da porcentagem de matéria orgânica

Parâmetros adotados	PM-14B				C-5			
	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
K_d (mL/g)	0,78	0,70	0,92	1,13	0,75	2,07	1,87	1,35
R_d	4,88	4,51	5,59	6,63	4,95	11,99	10,89	8,13
K_d [%MO]	-	-	6,72	-	-	-	22,83	-
R_d [%MO]	-	-	34,6	-	-	-	121,96	-

Os resultados mostraram que os isômeros de HCH são menos adsorvidos pelos solos locais do que o esperado com base na literatura (Tabela 6 – Propriedades e características dos principais isômeros do hexaclorociclohexano), apresentando baixos valores de K_d e R_d e, de maneira geral, muito parecidos para ambos os solos testados. A estimativa do K_d e R_d a partir apenas da porcentagem de matéria orgânica superestima o retardamento do HCH no solo.

A interpretação destes resultados pode ajudar a entender o comportamento e as diferentes fases em que HCH aparece no meio natural: estado sólido adsorvido pelas partículas do solo e fase dissolvida e baixas concentrações nas águas subterrâneas.

4.2. Simulação Numérica

O programa Hydrus 1D permitiu simular o fluxo de água e o transporte dos isômeros do HCH no meio poroso, permitindo ainda a realização de simulações paramétricas para avaliar a sensibilidade dos parâmetros envolvidos no transporte do HCH no solo.

Relacionando as simulações realizadas à Figura 12, é possível identificar que a maioria dos processos que governam o transporte do HCH está sendo abordada.

Excetuam-se apenas as relações solo-planta e de transferência lateral, já que a simulação é em uma única direção.

Os resultados das simulações com relação aos dados de campo foram avaliados para os mesmos dados de saída, sendo eles:

- Pontos de observação: gráfico de concentração *versus* tempo de todos os solutos no ponto de observação 8 (base);
- Informação do perfil: avaliação da concentração em profundidade;
- Transporte: avaliação do fluxo acumulado dos isômeros do HCH.

Na análise paramétrica foram avaliados os resultados de concentração final, do isômero γ -HCH, no tempo de 30 anos na base da célula (ponto de observação 8).

4.2.1. Análise com relação aos dados de campo

Os resultados obtidos durante a simulação da área de estudo mostram um comportamento similar aos resultados das investigações de campo e dos ensaios laboratoriais. Os parâmetros de degradação, ou seja, as taxas de decaimento do HCH se mostraram fundamentais nesta fase para que a simulação pudesse se aproximar dos resultados de campo.

Outro fator importante a ser considerado durante a avaliação dos resultados das simulações é a faixa de tempo utilizada. Na hipótese testada a percolação através dos resíduos se iniciou desde a disposição deste na área, ou seja, o aquífero vem sendo contaminado há 30 anos e não há a geomembrana de proteção eficiente.

Os parâmetros de entrada utilizados nesta simulação são sumarizados na Tabela 24, e foram detalhados no decorrer da revisão bibliográfica e resultados da caracterização dos solos da área. É possível perceber a enorme quantidade de dados necessários para simulação de um problema de contaminação 1D.

Dentre os parâmetros essenciais para as simulações, metade foi obtido por meio dos ensaios executados neste estudo e a outra metade por levantamento bibliográfico. Alguns parâmetros são parte do *default* do programa e são listados também na Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros de entrada utilizados nas simulações numéricas no programa Hydrus 1D

Parâmetros	Valor obtido				Obtenção do parâmetro	Obs.
	M1/ α -HCH	M2/ β -HCH	M3/ γ -HCH	M4/ δ -HCH		
FLUXO						
θ_r (cm ³ cm ⁻³)	0	0	0	0	EXPERIMENTAL	Para os materiais 3 e 4 (areia e brita) todos os parâmetros foram estimados com base no amplo conhecimento das areias na literatura e no próprio catálogo presente no Hydrus
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	0,321	0,317	0,43	0,43	EXPERIMENTAL	
α (cm ⁻¹)	0,0005565	0,00234	0,145	0,145	EXPERIMENTAL	
N	1,1135	1.127	2,68	2,68	EXPERIMENTAL	
K_s (cm ano ⁻¹)	0,873547	75,6864	260172	260172	EXPERIMENTAL	
I	0,5	0,5	0,5	0,5	EXPERIMENTAL	
SOLO						
ρ_d (g cm ⁻³)	1,75	1,77	1,59	1,64	EXPERIMENTAL	
Disp. (cm)	9,4	10	20	25	BIBLIOGRAFIA	
Frac=1	1	1	1	1	HYDRUS	
Thlm=0	0	0	0	0	HYDRUS	
SOLUTO						
Difus. W. (cm ² ano ⁻¹)	159	231.474	159	0	BIBLIOGRAFIA	
Difus. G. (cm ² ano ⁻¹)	1365000	447811	1365000	0	BIBLIOGRAFIA	
TRANSPORTE E REAÇÃO						
K_d (M1)	0,75	2.07	1.87	1.35	EXPERIMENTAL	O K_d para o M2 foi definido como um e dos M3 e M4 zero.
Nu	0	0	0	0	HYDRUS	
Beta	1	1	1	1	HYDRUS	
Henry (adimensional)	4,35E-04	3,05E-05	5,74E-04	2,1E-04	BIBLIOGRAFIA	
SinkWater1 (anos)	0	0	0,84315	0	BIBLIOGRAFIA	Tempo de meia vida: 300 dias
SinkSolid1 (anos)	0	0	9,49E-04	0	BIBLIOGRAFIA	Tempo de meia vida: 730 dias

continua

conclusão

Parâmetros	Valor obtido				Obtenção do parâmetro	Obs.
	M1/ α -HCH	M2/ β -HCH	M3/ γ -HCH	M4/ δ -HCH		
CONDIÇÕES DE CONTORNO						
Precipitação (cm ano ⁻¹)		151,6			BIBLIOGRAFIA	Precipitação média histórica simulada Banco de dados climáticos do Brasil, evapotranspiração real, município de São Paulo - Período de 1941 - 1970
Evapotranspiração (cm ano ⁻¹)		92,3			BIBLIOGRAFIA	
hCritA (cm)		1			BIBLIOGRAFIA	
<i>Pressure Heads</i> (cm)	Distribuição de -320 no topo e 0 na base (condição de equilíbrio)				EQUILÍBRIO	
Concentração inicial	0,712	0,43	0,282	0,541	EXPERIMENTAL/ BIBLIOGRAFIA	Concentração inicial referente ao ensaio de lixiviação em coluna (concentração "disponível" ou dissolvida na massa de resíduos M2)

SIMULAÇÃO 1 – Sem degradação

Os resultados da primeira simulação são apresentados por meio das Figuras 50 a 52. A Simulação 1 é a única que aborda os 4 isômeros do HCH, já que não foram encontrados os parâmetros de degradação dos outros isômeros para as demais simulações.

A variação da concentração dos 4 isômeros, nos 30 anos de simulação, na base das células, ou seja, as concentrações que estão atingindo o aquífero podem ser observadas na Figura 50. Lembrando que nesta simulação não há perda do HCH por degradação biótica ou abiótica, desta forma o HCH apresentaria a seguinte ordem de acumulação no ambiente: α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH.

Figura 50 – Variação da concentração com o tempo no ponto de observação 8 (base) (Simulação 1)

Observando a Figura 51 é possível constatar o aumento das concentrações no topo com o tempo. Este fato está relacionado principalmente ao parâmetro de difusão na água e em menor parcela ao parâmetro de dispersão. A atuação destes dois fenômenos é intensificada devido à baixa permeabilidade do solo, que propicia o aumento do transporte por difusão. O fato do δ -HCH apresentar o menor transporte também está associado a não consideração do parâmetro de difusão, já que este não foi encontrado na literatura. As concentrações encontradas na profundidade em torno de 15 cm para o tempo de 30 anos foi de 0,07081 para α -HCH, 0,03913 para o β -HCH, 0,0222 para o γ -HCH e 0,001206 mg/L para o δ -HCH.

As concentrações na base da célula em 30 anos são apresentadas na Tabela 25. Foi identificada a seguinte transferência de massa das concentrações iniciais nas células (N3, N4 e N5) para a última camada (N8): α -HCH= 50%, β -HCH= 22%, γ -HCH= 19% e δ -HCH= 5%.

Figura 51 – Perfil de concentração dos isômeros do HCH (Simulação 1)

Tabela 25 – Concentrações finais dos isômeros do HCH na base das células (N8) (Simulação 1)

Isômeros	Concentração (mg.L ⁻¹)					Concentração inicial dissolvida (Resíduos)	Água subterrânea (concentração máxima)
	T1 – 6 anos	T2 – 12 anos	T3 – 18 anos	T4 – 24 anos	T5 – 30 anos		
α -HCH	0,02413	0,1243	0,2203	0,2965	0,356	0,712	0,00205
β -HCH	0,001025	0,01565	0,04119	0,06836	0,09377	0,43	0,00069
γ -HCH	0,0003261	0,006923	0,02108	0,03787	0,05455	0,282	0,000975
δ -HCH	1,548E-07	0,0001577	0,00255	0,01138	0,02858	0,541	ND

Os resultados indicam que a hipótese de não degradação, ou seja, de acúmulo do HCH ao longo do tempo pode superestimar as concentrações finais para o tempo de 30 anos. Considerando assim que este seria o ambiente mais extremo, pois considera todos os mecanismos de transporte atuando, e possui uma condição de contorno crítica, percolação direta através das células (sem membrana de contenção).

A Figura 52 apresenta o fluxo acumulado, neste caso no topo e base do perfil simulado. Identifica-se que o fluxo para o topo inicia-se após 5 anos para os isômeros α -HCH, β -HCH e γ -HCH. Para o isômero δ -HCH este fluxo praticamente não ocorre. A chegada da frente de contaminação na base ocorre a partir do 7º ano para isômero α -HCH, a partir do 10º ano para os isômeros β -HCH e γ -HCH, e apenas a partir de 15º ano para o isômero δ -HCH.

Figura 52 – Fluxo acumulado dos isômeros do HCH no topo e na base (Simulação 1)

De maneira geral a Simulação 1 mostra que há lixiviação lenta do HCH para a água subterrânea, sendo que as ordens de grandezas das concentrações estão sendo controlados principalmente pelo processo de difusão, já que a condutividade hidráulica é muito baixa e deixa o processo de advecção restrito. Quando comparado aos resultados presentes no campo, estas concentrações estão magnificadas, já que não há degradação nesta simulação, apenas acumulação do HCH seja na água ou no solo. Desta forma, a partir desta simulação percebeu-se a importância do parâmetro de decaimento do contaminante no meio, gerando as simulações 2.1 e 2.2.

SIMULAÇÃO 2.1 – Com degradação na água subterrânea

A Simulação 2.1 buscou acrescentar os dados de degradação encontrados na literatura, utilizando como base o tempo de meia vida do contaminante na água subterrânea. Durante os levantamentos bibliográficos foram identificados diversos estudos que abordavam o isômero γ -HCH, possibilitando o completo preenchimento da Tabela 6. Porém, para os outros isômeros não foram encontrados todos os parâmetros de entrada necessários para a simulação. Portanto, as Figuras 53 a 55 apresentam os resultados da simulação 2.1 apenas para o isômero γ -HCH.

Durante as simulações percebeu-se que o transporte dos 4 solutos ocorre de forma independente, ou seja, na simulação a eliminação dos isômeros α -HCH, β -HCH e δ -HCH não afeta o movimento do isômero γ -HCH. Porém sabe-se que no campo pode haver competições pelos sítios de sorção e/ou pela degradação.

A Figura 53 apresenta a variação das concentrações no tempo, para cada ponto de observação. É possível identificar a degradação lenta do HCH nas células (representada pelos pontos de observação N3, localizado no topo da célula de resíduo, N4 localizado no meio da célula de resíduo e N5 localizado na base da célula de resíduos). O transporte do isômero γ -HCH agora ocorre em ordem de grandeza de concentração bem menor que na Simulação 1. A concentração encontrada na base em 30 anos foi de 0,003241 mg/L, que representa 1,15% da concentração inicial disponível na fonte.

Figura 53 – Variação da concentração do isômero γ -HCH com o tempo (Simulação 2.1)

Durante a consideração do decaimento dos isômeros na fase dissolvida, lembra-se do fato das concentrações na massa bruta do resíduo serem bem maiores, em média 15 mg/Kg. Utilizando a opção de condições iniciais da simulação do transporte do HCH em concentração total (Massa de soluto / Volume de solo), e a densidade aparente seca do Material 2 ($1,77 \text{ g/cm}^3$ – Tabela 2), resultaria na concentração total de 0,0265 mg de γ -HCH / cm^3 de resíduo. A simulação foi realizada, alterando esta condição de contorno. O resultado da concentração final obtida na base da célula (ponto de observação N8, tempo de 30 anos), foi 0,0001464 mg/L. Comparando com os resultados obtidos na Tabela 26 percebe-se que a simulação numérica com condição de contorno de massa total subestimou a lixiviação do HCH no solo.

Tabela 26 – Concentrações finais do isômero γ -HCH na base das células (N8) (Simulação 2.1)

Isômero	Concentração (mg.L^{-1})					Concentração inicial dissolvida (Resíduos)	Água subterrânea concentração máxima
	T1 – 6 anos	T2 – 12 anos	T3 – 18 anos	T4 – 24 anos	T5 – 30 anos		
γ -HCH	0,0001764	0,002225	0,003909	0,003992	0,003241	0,282	0,000975

A ordem de grandeza das concentrações finais da Simulação 2.1 ficou próxima à ordem de grandeza das concentrações encontradas na água subterrânea. Portanto em comparação à Simulação 1 a Simulação 2.1 é mais adequada para representar a contaminação na área.

Na Figura 54 são apresentadas as concentrações em profundidade para os tempos simulados. O primeiro decaimento, de 6 anos, já reduz as concentrações pela metade. Comparando à Figura 51 para o isômero γ -HCH é possível identificar a redução da difusão do contaminante para o topo, assim como a rápida degradação do HCH na célula e a consequente redução da lixiviação deste para a água subterrânea.

Figura 54 – Perfil de concentração do isômero γ -HCH na fase diluída (Simulação 2.1)

A Figura 55 apresenta os fluxos acumulados no topo, na base e por degradação, do isômero γ -HCH. O fluxo de HCH no topo e na base apresenta baixas concentrações, mostrando que a velocidade de degradação é maior que a do transporte do HCH, por isso há a necessidade de apresentar o mesmo gráfico em escalas diferentes. Na Figura 55 é possível identificar a competição entre os mecanismos de transporte, o aumento da degradação causa a redução da dispersão

e difusão do HCH para o topo e base. O fluxo de contaminante na base e no topo se inicia apenas a partir do 10º ano, e as concentrações são baixas.

Por fim, as concentrações desta simulação na base e ao longo do tempo se aproximam mais das encontradas na área. Indicando a Simulação 2.1 como a que representa bem os resultados de campo. Entretanto degradações nos outros compartimentos também podem estar ocorrendo, portanto a degradação no solo foi inserida na simulação 2.2.

Figura 55 – Fluxo acumulado, no topo e na base do perfil de solo, do isômero γ -HCH (Simulação 2.1)

SIMULAÇÃO 2.2 – Com degradação na água subterrânea e no solo

Na simulação 2.2 foi incluída a taxa de decaimento do isômero γ -HCH no solo, apenas no material 1 (C-5). A Figura 56 apresenta a variação das concentrações no tempo, para cada ponto de observação. As concentrações significativas de HCH se restringem às células. A concentração na base em 30 anos é de 3,0E-07 mg/L, abaixo dos limites de quantificação de laboratório. É possível identificar que a partir de 20 anos praticamente todo o HCH diluído foi degradado nas células, restando apenas concentrações abaixo dos limites de quantificação analíticos (Figura 56).

Nesta simulação a hipótese de degradação nos dois compartimentos (água e solo) se mostra exagerada, não condizendo com os resultados da área, ou até mesmo subestimando as concentrações do contaminante na água subterrânea. A

Tabela 27 apresenta as concentrações na base da célula, obtidas ao longo dos tempos simulados.

Figura 56 – Variação da concentração do isômero γ -HCH com o tempo. a) e b) em escalas diferentes (Simulação 2.2)

Tabela 27 – Concentrações finais do isômero γ -HCH na base das células (N8) (Simulação 2.2)

Isômero	Concentração (mg.L ⁻¹)					Concentração inicial dissolvida (Resíduos)	Água subterrânea concentração máxima)
	T1 – 6 anos	T2 – 12 anos	T3 – 18 anos	T4 – 24 anos	T5 – 30 anos		
γ -HCH	2,20E-05	4,84E-05	1,39E-05	2,30E-06	3,0E-07	0,282	0,000975

A Figura 57 apresenta as concentrações em profundidade, nesta simulação praticamente todo o isômero γ -HCH é degradado em 12 anos. As concentrações no topo são mínimas, já que a velocidade de degradação é muito maior.

Na Figura 58 é possível identificar que a frente de contaminação inicia a partir do 5º ano, com concentrações muito baixas. Os parâmetros de degradação possuem participação importante no padrão de movimento dos contaminantes na área, sendo que a inserção do segundo termo de degradação, no solo, eliminou todo o HCH antes que este pudesse chegar à base das células, ou no aquífero em concentrações significativas.

Figura 57 – Perfil de concentração do isômero γ -HCH (Simulação 2.2)

Figura 58 – Fluxo acumulado no topo e na base do isômero γ -HCH (Simulação 2.2)

A simulação 2.2 gera uma falsa impressão da degradação do HCH e ao mesmo tempo subestima exageradamente o transporte deste contaminante no ambiente.

4.2.2. Análise paramétrica

Os resultados das análises paramétricas possibilitaram o entendimento da influência de cada parâmetro na mobilidade do HCH no solo, indicando quais os

parâmetros que devem ser determinados com maior grau de confiança. Os resultados estão divididos pelos parâmetros obtidos nos levantamentos bibliográficos (Análise paramétrica 1) e pelos parâmetros obtidos experimentalmente (Análise paramétrica 2). Para ambos foram avaliadas as alterações nas concentrações finais do isômero γ -HCH, a partir de cada variação de parâmetro, na base do perfil (ponto de observação N8), num tempo de 30 anos.

ANÁLISE PARAMÉTRICA 1: Dados de entrada da literatura

A análise paramétrica 1 identificou os parâmetros obtidos por levantamento bibliográfico que mais influenciaram na mobilidade do HCH no meio. Os parâmetros de entrada dessas simulações partiram da Simulação 2.1, onde foram alteradas as variáveis de estudo nas ordens de grandeza apresentadas na Tabela 28.

Dentre as concentrações obtidas para as simulações paramétricas observam-se variações significativas para os parâmetros de dispersividade, difusividade em água e para a taxa de decaimento de primeira ordem (SinkWater1 - degradação).

Tabela 28 – Parâmetros de entrada utilizados na análise paramétrica 1 (Dados da literatura)

Parâmetros	Simulação	Resultados				
		Dados S2.1	Dados Simulados	Concentração (S2.1) (mg/cm ³)	Concentração Simulações (mg/cm ³)	[% de variação]
MATERIAL		M1	M1			
Dispersividade (cm)	S2.3	9,4	94	0,003241	0,004809	48,38%
Precipitação média histórica simulada (cm3/ano)	S2.4	151.6	213.0	0,003241	0,003242	-0,03%
Evapotranspiração (cm3/ano)	S2.5	93.2	100	0,003241	0,00324	0,03%
hCritA (cm)	S2.6	1	1.5	0,003241	0,00323	0,34%
ISÔMEROS DO HCH		γ -HCH	γ -HCH	0,003241		
Difusividade em água (cm2/ano)	S2.7	159,49	1594,9	0,003241	0,007127	119,90%
Difusividade em ar (cm2/ano)	S2.8	1365000	13650000	0,003241	0,003347	3,27%
Henry (adimensional)	S2.9	5,74E-04	0,00574	0,003241	0,003348	3,30%
SinkWater1 (anos)	S2.10	0,84315	0,421575	0,003241	0,01315	305,74%
Temperatura (°C)	S2.11	20	25	0,003241	0,003241	0,00%

Os parâmetros relacionados ao clima (precipitação, evapotranspiração e h_{critA}), a difusividade em ar e a constante de Henry não apresentaram influência significativa. O primeiro devido ao sistema de equilíbrio de pressões no perfil do solo e os dois últimos demonstram que a mobilidade do HCH em forma gasosa em relação à água é muito menor.

A Figura 59 apresenta as concentrações finais obtidas para cada variação de parâmetro. A linha tracejada representa as concentrações utilizadas como base de comparação (Simulação 2.1), ou seja, aquela que mais se aproximou dos resultados de campo. As barras representam as concentrações do isômero γ -HCH para cada variável e por último a linha contínua representa o percentual de variação da concentração a partir da variação dos parâmetros. O aumento do parâmetro pode causar o aumento ou a redução da concentração, sendo a linha tracejada a referência de base.

Os parâmetros que demonstraram grande influência na mobilidade do HCH foram: a taxa de decaimento de primeira ordem, difusividade em água e a dispersividade. A taxa de degradação foi o parâmetro mais sensível estudado. Uma variação de 100% (redução da taxa pela metade, ou aumento do tempo de meia vida) gerou uma concentração 300% maior, ou seja, é o parâmetro que controla as ordens de grandeza das concentrações nos resultados finais das simulações. A difusividade em água e a dispersividade são dois parâmetros de transporte que se mostraram relevantes. Ambos foram aumentados em uma ordem de grandeza, e geraram, respectivamente, em torno de 120 e 50% de aumento nas concentrações do HCH no meio.

Esses três parâmetros são específicos da relação solo/contaminante. Além de estarem associados competem entre si. Isto é, um aumento de degradação causa uma redução da difusão e/ou dispersão do contaminante no solo. Uma quantidade maior de dados de concentração de campo em profundidade possibilitaria a estimativa desses e outros parâmetros por meio da análise inversa do programa Hydrus 1D.

Figura 59 – Determinação da sensibilidade das características obtidas na literatura (Análise paramétrica 1)

ANÁLISE PARAMÉTRICA 2: Dados de entrada experimentais

A análise paramétrica 2 identificou os parâmetros experimentais que mais influenciaram na mobilidade do HCH no meio. Assim como na análise paramétrica 1, os parâmetros de entrada dessas simulações partiram da Simulação 2.1. As variáveis de estudo foram divididas em 3 graus de variação, considerados: pequeno (simulação 3), médio (simulação 4) e grande (simulação 5) (Tabela 29).

As alterações dos parâmetros são divididas em: alteração da permeabilidade saturada (A), alteração do parâmetro de adsorção (B) e alteração dos parâmetros de não saturação (C). Como na análise paramétrica 1, a Figura 60 apresenta as concentrações finais obtidas para cada alteração de parâmetro. A linha tracejada

representa as concentrações utilizadas como base de comparação (Simulação 2.1). As barras representam as concentrações do isômero γ -HCH para cada variável e estão separadas pelos grupos dos parâmetros variados (A, B e C), mostrando respectivamente o grau de variação pequeno, médio e grande. Por último, a linha contínua representa o percentual de variação da concentração a partir da variação dos parâmetros. O aumento do parâmetro pode causar o aumento ou a redução da concentração, sendo a linha tracejada a referência de base.

Tabela 29 – Parâmetros de entrada da análise paramétrica 2 (Dados experimentais)

Grau de variação		Parâmetros				Resultado	
		Ks (cm.s ⁻¹)	K _d (γ-HCH)	Van Genuchten		Concentração (mg/cm ³)	[% de variação]
			(mg/L)	θ _s (cm ³ cm ⁻³)	α (cm ⁻¹)		
Simulação 1 - sem degradação							
S1	Sem degradação	2,77E-08	1,87	0,321	0,000556	0,05455	
Simulação 2.1 - com degradação na água subterrânea							
S2.1	Real com degradação	2,77E-08	1,87	0,321	0,000556	0,003241	
Simulação 3 - grau de variação pequeno							
	PEQUENO	Dobra	Soma 1	SE-68	SE-68		
S3A	Alteração K _s	5,54E-08	C-5	C-5	C-5	0,004776	47,36%
S3B	Alteração K _d	C-5	2,87	C-5	C-5	0,003046	6,02%
S3C	Alteração θ _s e α	C-5	C-5	0,3645	0,0002765	0,002901	10,49%
Simulação 4 - grau de variação médio							
	MÉDIO	Triplica	Dobra	PZ-02	PZ-02		
S4A	Alteração K _s	8,00E-08	C-5	C-5	C-5	0,006033	86,15%
S4B	Alteração K _d	C-5	3,74	C-5	C-5	0,002328	28,17%
S4C	Alteração θ _s e α	C-5	C-5	0,394	0,004005	0,0023	29,03%
Simulação 3 - grau de variação grande							
	GRANDE	Aumento de uma ordem de grandeza	K _d [%MO]	SE-06	Aumento de uma ordem de grandeza		
S5A	Alteração K _s	3,00E-07	C-5	C-5	C-5	0,01015	213,17%
S5B	Alteração K _d	C-5	22,83	C-5	C-5	5,43E-07	99,98%
S5C	Alteração θ _s e α	C-5	C-5	0,3745	0,00556	0,002286	29,47%

Nestas simulações pequenas alterações causaram grandes variações nas concentrações finais de isômero γ -HCH no meio. A alteração dos parâmetros de

não saturação (θ_s e α) apresentou menor influência, já que a alteração destes deveria representar também a modificação do material e consequentemente a alteração de outros parâmetros como a permeabilidade, por exemplo. Desta forma esta alteração dificultou a conversão das simulações. Para corrigir o problema não houve muita alteração entre os graus de variação impostos inicialmente, resultando em concentrações finais equivalentes. Entretanto sabe-se que as alterações de saturação do solo causam alterações na condutividade hidráulica, gerando grandes variações nos resultados finais de concentração do contaminante no meio.

Figura 60 – Determinação da sensibilidade às características obtidas experimentalmente (Análise paramétrica 2)

As alterações do parâmetro de adsorção (K_d) possibilitaram a estimativa do comportamento do contaminante. O aumento grande de K_d , baseado apenas na quantidade de matéria orgânica presente no solo, indicou a subestimativa da contaminação, sendo que este procedimento é normal nas atuais avaliações de risco de áreas contaminadas. Nesta simulação a concentração no aquífero estaria abaixo dos limites de quantificação sendo considerada nula.

A alteração da permeabilidade saturada (K_s) apresentou os resultados mais expressivos. A pequena variação simulada é comum de se encontrar durante investigações de campo e laboratório. A maior variação utilizada foi a alteração de uma ordem de grandeza, apresentando concentrações 3 vezes maiores. Esse fato também indica que o transporte do HCH pode estar associado principalmente ao não equilíbrio físico, ou seja, a camada C-5 (M1) representa em maiores proporções uma barreira hidráulica (física) e não uma barreira de retardamento por adsorção.

Diante destes resultados a determinação experimental dos parâmetros de condutividade hidráulica, adsorção e parâmetros de não saturação se mostram essenciais durante a avaliação de transporte e comportamento de contaminantes no meio poroso.

5. ANÁLISE INTEGRADA DOS RESULTADOS

Os resultados demonstram que as características da camada C-5 influenciam diretamente na contenção da contaminação na área. Os resultados dos ensaios de adsorção, que apresentaram valores baixos, e as simulações numéricas, indicam que esta retenção tem maior parcela física do que química. Entretanto, é possível afirmar que há a possibilidade, devido aos quase 30 anos que este resíduo está mantido na área, das pequenas concentrações que aparecem na água subterrânea serem provenientes do vazamento das células, visto que o nível do lençol está raso e em contato com a base das células.

Desta forma, se a geomembrana estiver rompida (como constatado durante as amostragens de resíduos efetuadas pelo IPT, 2013), haverá o contato do lençol e a percolação de água superficial diretamente através da massa de resíduos, e das camadas de proteção que revestem as células na base, no topo e na lateral. Os resultados das simulações demonstraram que a camada C-5 não é capaz de conter todo o HCH, liberando baixas concentrações de forma lenta.

Este estudo demonstrou que o parâmetro de adsorção pode ser superestimado quando se considera apenas a matéria orgânica presente no solo. Sabe-se que a matéria orgânica é formada por substratos complexos e que apenas parte deste, normalmente relacionado ao carbono orgânico, pode ser responsável pela adsorção de contaminantes hidrofóbicos como o HCH.

É possível identificar na Figura 4 e na Figura 5 que o transporte do HCH é principalmente vertical, caracterizando a sua maior densidade em relação à água (Tabela 6), portanto a simulação 1D no Hydrus permitiu estudar de forma adequada a mobilidade do HCH no meio. A simulação para o modelo em equilíbrio com uma variável de degradação apresentou resultados mais próximos dos resultados obtidos em campo, sendo que os parâmetros de dispersividade, difusividade em água e de degradação (obtidos na literatura) poderiam expressar melhores resultados se fossem estimados também experimentalmente, já que demonstraram influência expressiva nos resultados finais.

Os parâmetros condutividade hidráulica saturada, adsorção e de não saturação, devem ser determinados durante as investigações, pois há metodologias

e procedimentos experimentais para tanto e estes apresentam grande influência nos resultados finais. O modelo Hydrus 1D exige diversos parâmetros de entrada, o que demanda mais investigações, mas por outro lado possibilita entender como cada parâmetro age no transporte do contaminante no meio.

As altas concentrações obtidas em alguns dos estudos realizados, em relação às obtidas em campo, são resultados de duas hipóteses testadas: a primeira de que não há a geomembrana, e a segunda relacionada ao tempo de simulação de 30 anos de percolação de água através das células. Além disso, as concentrações da água subterrânea acima estão relacionadas a profundidades ainda maiores (em torno de 5 m de profundidade), que representam os pré-filtros dos poços de monitoramento instalados na área.

A Tabela 30 apresenta os resultados das simulações numéricas integrados aos resultados da investigação de campo e laboratório. É possível identificar que a ordem de grandeza das concentrações varia exageradamente de uma simulação para outra, alterando apenas os dados de degradação. As concentrações identificadas para o isômero γ -HCH na simulação 2.1, se adequam razoavelmente aos resultados de campo. A estimativa das taxas de decaimento e/ou tempo de meia vida de todos os isômeros permitiria aproximar mais os resultados e garantir maior confiabilidade nos dados.

Tabela 30 – Análise integrada das concentrações de HCH deste estudo

Compartimentos		Concentrações em (mg/L) e (mg/Kg)			
		α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
Resíduos	Média das células	312	85	15	8
	Extrato lixiviado (coluna)	0,712	0,430	0,282	0,541
Solo	Superficial (média)	0,039	0,018	0,006	0,0086
Água subterrânea	(Máxima)	0,00205	0,00069	0,000975	ND
Simulação 1	N8 / T= 30 anos	0,3561	0,0684	0,05459	0,02865
Simulação 1	Profundidade 15 cm / T= 30 anos	0,07081	0,03913	0,0222	0,001206
Simulação 2.1	N8 / T= 30 anos	-	-	0,003241	-
Simulação 2.2	N8 / T= 30 anos	-	-	0,0000003	-

Outro questionamento durante as investigações estava relacionado às concentrações encontradas no solo superficial, que geravam discussões quanto à

possibilidade de manuseio dos resíduos na área antes da disposição final. Por meio das simulações foi identificado um transporte do HCH para superfície. Na Tabela 28 foram inseridas as concentrações obtidas a 15 cm de profundidade em 30 anos da simulação 1, para comparação com as concentrações médias obtidas para o solo superficial. Este transporte está relacionado principalmente ao fluxo proveniente da difusão e dispersão. Os resultados analíticos das amostras superficiais (C-5, SE-06, PZ-02 e SE-68 – Tabela 14) indicam que as concentrações na amostra C-5, que fica exatamente acima dos resíduos, são maiores.

Desta forma a cobertura das células pode estar influenciando de maneira negativa na contaminação do HCH, deixando baixas concentrações disponíveis na superfície. Neste caso, estudos das relações solo-planta e da volatilização do HCH também seriam importantes para caracterizar o comportamento da contaminação na área.

A utilização do modelo pode auxiliar na tomada de decisão para escolha do método de remediação de maneira qualitativa auxiliando no entendimento do problema, porém não resolverá o problema individualmente. Há necessidade de integrá-la com os dados das investigações de campo e laboratório para entender a dinâmica da contaminação na área.

Por fim, as análises paramétricas permitiram demonstrar e entender que a mobilidade do HCH no meio está intrinsecamente relacionada aos parâmetros de transporte e degradação do contaminante no meio, mais do que nas propriedades físico-químicas do contaminante e das condições ambientais. Ou seja, as simulações dos parâmetros: Henry, temperatura e precipitação média, por exemplo, não influenciaram tanto a mobilidade do HCH quando comparadas as características de difusividade, dispersividade, adsorção e condutividade hidráulica.

6. CONCLUSÕES

A investigação geoambiental permite determinar a extensão e o grau de contaminação de uma área contaminada, por meio da integração entre estudos geotécnicos, geológicos, químicos, físicos e biológicos, entre outros. É a integração de dados de campo, laboratório e análises numéricas que permite entender o problema da contaminação de forma aprofundada.

O pesticida organoclorado HCH foi largamente produzido e utilizado no mundo inteiro, conseqüentemente há uma enorme quantidade de áreas contaminadas, principalmente pela disposição inadequada dos resíduos de produção das antigas fábricas. Muitas destas áreas ainda aguardam remediação, devido ao entendimento incompleto do comportamento do HCH no ambiente. Os quatro isômeros do HCH se comportam como quatro contaminantes diferentes, portanto não é possível fazer projeções do comportamento baseado somente na similaridade química destes, sem antes estudar as vias de acesso da contaminação.

O transporte do HCH no meio poroso é influenciado por um grande número de propriedades e processos simultâneos. A maioria dos modelos de transporte de pesticidas assumem fluxo e transporte unidimensional (vertical), devido à alta densidade deste contaminante e a preferência pelo fluxo advectivo, porém as condições do meio podem fazer com que outros processos atuem de maneira mais significativa. O programa Hydrus 1D permite simular a contaminação do HCH no solo em uma única dimensão por incluir todos os processos que afetam a mobilidade deste contaminante no meio.

A caracterização geoambiental dos solos da área mostra a predominância de aterros superficiais, sendo o solo de principal importância a amostra C-5, que representa o *liner* utilizado para contenção dos resíduos. Esse solo funciona como uma barreira hidráulica dos isômeros do HCH, devido à baixíssima condutividade hidráulica, dificultando a passagem do contaminante para o aquífero.

Os isômeros do HCH são menos adsorvidos pelos solos do que o esperado, apresentando baixos valores de K_d e R_d , e a isoterma do tipo ECI demonstrou não ser a melhor para este tipo de contaminante. A estimativa da adsorção baseada apenas na porcentagem de matéria orgânica pode superestimar a capacidade de

retenção dos solos. Portanto, esse não é o único fator que deve ser entendido no estudo de mobilidade de pesticidas no meio poroso.

O uso do modelo numérico Hydrus 1D permite estudar o transporte dos isômeros do HCH e de outros contaminantes. Entretanto a sua aplicação exige uma enorme quantidade de dados de entrada que para garantir a qualidade dos resultados das simulações devem ser obtidos experimentalmente e em investigações de campo. Os principais são: parâmetros de degradação, condutividade hidráulica saturada, difusividade em água, dispersividade, adsorção e não saturação. Os demais parâmetros podem ser obtidos na literatura, pois conseguem representar adequadamente as características do contaminante e da dinâmica do meio.

Por meio das simulações numéricas realizadas foi possível demonstrar que a camada do *liner* (amostra C-5) não é capaz de conter 100% da contaminação na área, ocorrendo concentrações na água subterrânea próximas das encontradas em campo para o tempo de 30 anos de simulação. Identificou-se nas análises numéricas uma ascensão do HCH para a cobertura. A difusão e a dispersão foram os mecanismos que mais atuaram no transporte do HCH nas simulações, já que o mecanismo de advecção é limitado no modelo pela baixa condutividade hidráulica camada C-5.

A utilização da modelagem numérica em casos de contaminações auxilia na tomada de decisão para escolha do método de remediação de maneira qualitativa, possibilitando o entendimento do problema, porém não resolverá o problema individualmente. Há necessidade de integrá-la aos dados de investigações de campo e laboratório para entender a dinâmica da contaminação numa área contaminada.

7. RECOMENDAÇÕES

Para o avanço do entendimento do transporte do HCH no meio poroso foram listadas algumas sugestões:

- Nas investigações de campo e laboratório sugere-se que sejam incluídos ensaios que permitam estimar parâmetros de biodegradação, e parâmetros de difusão e dispersão do HCH;
- Durante os ensaios os outros contaminantes presentes na área devem ser avaliados em conjunto com o HCH, já que estes podem influenciar na dinâmica das reações que ocorrem no meio;
- Comparar os parâmetros de adsorção obtidos por meio da realização de ensaios de adsorção para obtenção de isothermas do tipo CSI (*Constant Soil-Solution Ratio Isotherms*);
- Realizar ensaios de difusão com água ultra-pura para avaliar a difusividade dos isômeros do HCH na água e no solo;
- Estudar o transporte do HCH na forma particulada, já que este tema não foi abordado neste estudo;
- Estudar o processo de biodegradação e demais transformações bioquímicas que podem ocorrer com os isômeros do HCH para entendimento do comportamento deste contaminante ao longo do tempo;
- Testar a variação dos resultados das simulações para diferentes espessuras das camadas de solo e para uma maior quantidade de graus de variação dos parâmetros;
- Durante investigações de campo, delimitar as concentrações em profundidade para permitir a estimativa dos parâmetros de transporte, por meio de análise inversa no programa Hydrus 1D;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHILASH, P.C.; SINGH, N. Influence of the application of sugarcane bagasse on lindane (γ -HCH) mobility through soil column: implication for biotreatment. *Bioresource Technology*, 99, 8961–8966, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. *Gerência Geral de Toxicologia. Nota Técnica sobre reavaliação Toxicológica do Ingrediente Ativo Lindano*. Brasília: ANVISA, 2006.

ALMEIDA, F. V. *et al.* Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 1976-1985, 2007.

ARÊAS, V.F. Estudo experimental e analítico do transporte de contaminantes em meios porosos. 2006, 119p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6508: *Grãos de solo que passam na peneira 4,8mm – Determinação da massa específica*. Rio de Janeiro, 1984. 8p.

_____. NBR 6459: Solo – *Determinação do Limite de Liquidez*. Rio de Janeiro, 1984. 6p.

_____. NBR 7180 – Solo – *Determinação do Limite de Plasticidade*. Rio de Janeiro, 1984. 3p.

_____. NBR 7181 – Solo – *Análise Granulométrica*. Rio de Janeiro, 1984. 13p.

_____. NBR 6457 – *Preparação para ensaios de Compactação e Ensaios de Caracterização*. Método de Ensaio. Anexo: Determinação do Teor de Umidade dos Solos. Rio de Janeiro, 1986. 9p.

_____. NBR 9813 – Solo – *Determinação da massa específica aparente in situ, com emprego de cilindro de cravação*. Rio de Janeiro, 1987. 5p.

_____. NBR 10838 – Solo – *Determinação da massa específica aparente de amostras indeformadas, com emprego da balança hidrostática*. Rio de Janeiro, 1988. 4p.

_____. NBR 13292 – Solo – *Determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante*. Rio de Janeiro, 1995. 8p.

_____. NBR 13600 – Solo - *Determinação do Teor de Matéria Orgânica por queima a 440 °C*. Rio de Janeiro, 1996. 2p.

_____. NBR 10004 – Resíduos Sólidos - *Classificação*. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

_____. NBR 10005 – Resíduos sólidos - *Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004. 16p.

_____. NBR 10006 – Resíduos sólidos - *Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, 2004. 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1733 - *Standard Test Method for Distribution Coefficients of Inorganic Species by the Batch Method*. 2010.

_____. ASTM D4646 – *Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments*. 2003.

_____. ASTM D5084 – *Standard Test Method for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter*. 2003.

BARQUÍN, M. *Strategy and present status of R e D projects and infrastructures for solving the problem of HCH*. In: INTERNATIONAL HCH AND PESTICIDES FORUM, 5., 1998, Bilbao. Proceeding. Basque Country: Forum Book, IHOBE, 1999. Disponível em: <<http://www.ihpa.info/library.htm> 5th Forum>. Acesso em: 31 maio 2010.

BEAR, J. *Dynamics of fluids in porous media*. U.S.A: American Elsevier Publishing Company, 1972. 764p.

EL BEIT, I.O.D.; WHEELOCK, J.V.; COTTON, D.E. Factors affecting soil residues of dieldrin, endosulfan, γ -HCH, dimethoate, and pyrolan. *Exotoxicology and Environmental Safety* 5, 135-160, 1981. 26p.

BHATT, M.P.; KUMAR, S.; CHAKRABARTI, T. Fate and Degradation of POP-Hexachlorocyclohexane, Critical Reviews in *Environmental Science and Technology*, 39:8, 655-695, 2009.

BORGES, A.F. *Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da Cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ*. 2006. 182p. Dissertação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

BOSCOV, M.E.G. *Geotecnia Ambiental*. Oficina de textos, São Paulo, 2008. 248p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas*.

Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Brasília, 2009.

_____. Ministério da Agricultura. *Portaria nº. 329 de 2 de setembro de 1985*. Brasil, 1985.

BRILHANTE, O.M e FRANCO, R. *Exposure pathways to HCH and DDT in Cidade dos Meninos and its surrounding districts of Amapá, Figueiras and Pilar, metropolitan regions of Rio de Janeiro, Brazil*. International Journal of Environmental Health Research, 16:03, 205-217, 2006.

BROOKS, R.H.; COREY, A.T. *Properties of porous media affecting fluid flow*. Journal of Irrigation and Drainage Division, v.92, p.61-88, 1966.

CAICEDO, P. *et al.* Determination of lindane leachability in soil-biosolid systems and its bioavailability in wheat plants. *Chemosphere*, 84, 397-402, 2011.

CARSON, Rachel. *Silent Spring*. Houghton Mifflin Co. Boston, 1987. (1ª. Ed. 1962).

CAVERO, E. S. *Manual de inseticidas e acaricidas: aspectos toxicológicos*. Pelotas: Editora Aimara. 1976.

CHANDLER, R. J.; CRILLY, M. S.; MONTGOMERY-SMITH. G. *A low cost method of assessing clay desiccation for low-rise buildings*. In: Institute of Civil Engineering. May 1992, Proceedings. p.82-89, 1992.

CHAVES, H. M. L. Sensibilidade do Modelo Hydrus aos Parâmetros Hidráulicos do Solo em Diferentes Texturas. Anais: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2007.

CHEYNS, K. *et al.* Monod kinetics rather than a first-order degradation model explains atrazine fate in soil mini-columns: Implications for pesticide fate modeling. *Environ. Pollution* 158(5): 1405- 1411, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. *Manual de gerenciamento de áreas contaminadas*. 2. ed. São Paulo, 2001. 389p.

_____. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Seção 1000 - Conceituação, pág. 3. São Paulo, 2001a.

_____. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Seção 8000 – Investigação Detalhada, pág. 29. São Paulo, 2001b.

_____. 2007. *Decisão de diretoria nº 103/2007/C/E*, de 22 de junho de 2007. São Paulo.

_____. 2011. Texto explicativo. *Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo*. São Paulo.

COMMISSION FOR ENVIRONMENTAL COOPERATION. *Draft Decision Document on Lindane, Under the Process for Identifying Candidate Substances for Regional Action under the Sound Management of Chemicals Initiative, Prepared by The Substance Selection Task Force for the Sound Management of Chemicals Working Group, Case Studies in Failures and Ethics for Engineering Educators*. Birmingham: School of Engineering Office of Academic Programs, 2000. Disponível em: <http://www.eng.uab.edu/cee/faculty/ndelatte/case_studies_project/environmental.html> see under Love Canal CEC>. Acesso em: 31 maio 2010.

CONCHA-GRANA, E. *et al.* *Evaluation of HCH isomers and metabolites in soils, leachates, river water and sediments of a highly contaminates area*. *Chemosphere*, v.64, n.4, p.588-595, July 2006.

COORDENAÇÃO REGIONAL DA BAHIA. Ministério da Saúde, – Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância Ambiental em Saúde. Relatório de Assessoria Técnica concedida à Coordenação Regional da Bahia (CORE-BA) no Município de Feira de Santana – BA/2003. Bahia: CORE-BA.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. *Projeto Integração Geológico - Metalogenética Folha Rio de Janeiro Carta Geológica*. São Paulo: CPRM, 1999. (Escala 1:250.000).

CUNHA, R. C. A. *Avaliação de riscos em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas: estudo de caso*. 1997. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

DE WILDE, T. *et al.* Characterizing pesticide sorption and degradation in microscale biopurification systems using column displacement experiments. *Environ. Pollution* 157(2): 463-473, 2009.

DE WILDE, T. *et al.* Transport and degradation of pesticides in a biopurification system under variable flux, part I: A microcosm study. *Environ. Pollution* 158(2): 3309-3316, 2010.

DOMINGUEZ, L. A. E. *Determinação de focos secundários de contaminação por hexaclorociclohexano no solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias (RJ)*. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2001.

EARTHFAX ENGINEERING INC. Consulting engineers and scientists helping to develop, protect and meet the challenges of the Earth's resources – Soil Contamination Assessment and Remediation, 2010. Disponível em: <<http://www.earthfax.com/Page/Soil+Contamination+Assessment+and+Remediation.aspx>>. Acesso em: 31 maio 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Banco de dados climáticos do Brasil. 2003. Disponível em: <http://www.bdclima.cnpm.embrapa.br/index.php>. Acesso em 20/05/2014 última atualização em 05/09/2003.

_____. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. Brasília, 2009. 627p.

FETTER, C. W. (1999). *Contaminant Hydrogeology*. Prentice Hall, 2nd Ed., 500p.

FLORES, A. V. *et al.* Organoclorados: um problema de saúde pública. *Ambiente e Sociedade*, v.7, p.111-124, 2004.

FREDLUND, D.G. *Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, vol. 132, nº. 3, p. 228-321, 2006.

FREDLUND, D.G.; RAHARDJO, H.; FREDLUND, M.D. *Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice*, 2012. 926p.

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall.

GANDOLFO, O. C. B. ; MONDELLI, G. ; BLANCO, R. G. . *The use of geophysical methods to investigate a contaminated site with organochlorine*. In: 4th International Conference on Geotechnical and Geophysical Site Characterization (ISC'4), 2012, Porto de Galinhas. Proceedings of 4th International Conference on Geotechnical and Geophysical Site Characterization (ISC'4), 2012.

GAWLIK, B.M. *et al.* Certification of the European reference soil set (IRMM-443—EUROSOILS).Part I. Adsorption coefficients for atrazine, 2,4-D and lindane. *The Science of the Total Environment*, 312, 23-31, 2003.

GELHAR, L.W.; WELTY, L.; REHFELDT, K.R. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers: *Water Resour. Res.*, 28(7):1955-1974, 1992.

Van GENUCHTEN, M. Th. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Madison, 44:892-898, 1980.

Van GENUCHTEN, M. TH., R. J. WAGENET. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *SSSA J.* 53(5): 1303-1310, 1989.

Van GENUCHTEN, M. Th.; LEIJ, F.J. e YATES, S.R. 1991. *The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils*. Ada, Oklahoma, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, U. S. Environmental Protection Agency, 1991. 85p. (Report No. USEPA/600/2-91/065),

GOLDBERG, E.D. *Synthetic organohalides in the sea*. Proc. Roy. Soc. London, Ser. B. 189, 277-289, 1975.

HAUZENBERGER, I. *Reports on substances scheduled for reassessments under the UNECE POPs Protocol*. Wien: Federal Environment Agency, 2004. (Technical Review Report on Lindane).

HEINISCH, E.; KETTRUP, A.; WENZEL-KLEIN, S. Schadstoffatlas Osteuropa. Landsberg: Ecomed-Verlag, 1994.

HOLOUBEK, I. *et al.* *Enabling activities to facilitate early action on the Implementation of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Czech Republic.* Proposal of the National Implementation Plan for Implementation of the Stockholm Convention in the Czech Republic. Tocoen Brno, Jan./July 2004. (Report nº 252 - Project GF/CEH/01/003).

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. *Glossary of terms relating to pesticides.* Research Triangle Park: IUPAC, v.78, n.11, 2006.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. *Diagnóstico de contaminação de solo e água subterrânea de Bota-fora situado em Santo André, SP.* Parecer Técnico IPT nº 7.775/00, São Paulo, 2000.

_____. *Desenvolvimento de alternativas tecnológicas para tratamento de solo e água subterrânea, contaminados com HCH (Hexaclorociclohexano), na área do Bota-fora situado em Santo André, SP.* Relatório técnico IPT nº 115053-205, São Paulo, 2009.

_____. Relatório de ensaio Nº 1010981-203 – Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas. São Paulo, 2010.

_____. *Desenvolvimento e validação de tecnologias para remediação de solo e água subterrânea contaminados com organoclorados. Gerenciamento Ambiental plicado à Rua Cápuia: Diagnóstico Ambiental da Área de Estudo: Investigação Detalhada.* São Paulo, 2013. Relatório Técnico 133220-205.

JANKOSZ, A.V. Calibração e Validação do Modelo Matemático Hydrus 1-D Através de Colunas de Solo em Laboratório. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. Curitiba, 2008.

JONES, K. C.; VOOGT, P. *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science.* Environmental Pollution, 100 p.209-221, 1999.

KALBITZ, K. *et al.* β -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 204, 37–48, 1997.

KIEHL, E.J. *Manual de Edafologia. Relações solo-planta.* São Paulo: Agronômica Ceres, 1979. 264p.

KLUTE, A. *Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods*, 2nd Edition. American Society of Agronomy, Inc.e Soil Science Society of America, Inc., Madison Wisconsin,USA. Agronomy Series, Number 9, 1996. 1188p.

KNOP, A. Estudo do comportamento de liners atacados por ácido sulfúrico. 2007. 230p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S.; ŠIMŮNEK, J. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. *J. Contam. Hydrology*. 85, 1-32, 2006.

KÖHNE, J. M.; KÖHNE, S.; ŠIMŮNEK, J. A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport, *J. Contam. Hydrology*. Special Issue "Flow Domains", *Journal of contaminant hydrology*, 2008.104 (1-4), 4-35, 2009a.

_____. A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. *Journal of contaminant hydrology*. Special Issue "Flow Domains". 104 (1-4), 36-60, 2009b.

LAN, T. N. *Um nouvel esai d'identification des sols: l'essai au bleu de méthylène*. Bulletin Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussée, Paris, p.136-137, 1977.

LI, Y. F. *Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948 to 1997*. Science of the Total Environment, v.232, n.3, p.121-158, 1999.

LI, Y. F. et. al. *Usage inventories of technical hexachlorocyclohexane and Lindane for China with 1/6° latitude by 1/4° longitude resolution*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.41, p.261, 2001.

LIBARDI, P.L. *Dinâmica da Água no Solo*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP), 344p, 2005.

LOGANATHAN, B. G.; KANNAN, K. *Global Organochlorine Contamination Trends: An Overview*. Ambio, Vol. 23, No. 3, pp. 187-191. Royal Swedish Academy of Sciences, 1994.

MA, J. et al. Impacts of Lindane Usage in the Canadian Prairies on the Great Lakes Ecosystem. 1. Coupled Atmospheric Transport Model and Modeled Concentrations in Air and Soil. *Environmental Science Technology*, 37. 3774 – 3781, 2003.

MACEDO, L. S. et al. IX-014 Monitoramento de Hexaclorociclohexano (HCH) em Águas Subterrâneas. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre - RS. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

MACKAY D. et al. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Second Edition. Volume IV - Nitrogen and Sulfur Containing Compounds and Pesticides, 2006.

MANÉO, F. P. Caracterização de resíduos de Hexaclorociclohexano (HCH): o caso da Rua Cápua – Santo André – SP. 2013, 212p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2013.

MANÉO, F. P. *et al.* Avaliação da Lixiviação de HCH em Amostras Indeformadas de Resíduo. In: XVII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica (COBRAMSEG 2014), 2014, Goiânia. XVII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 2014. No prelo.

MARINHO, F. A. M. Medição de sucção com o método do papel filtro. In: *Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia de Fundações*, Foz do Iguaçu, PR, Anais, Vol. 2, pp515-522, 1994.

_____. Medição de sucção em solos. *3º Simpósio Brasileiro de Solos não Saturados*, Rio de Janeiro, RJ, Vol. 2, pp373-397, 1997.

MARINHO, F.A.M.; OLIVEIRA, O.M. *The filter paper method revisited*. Geotech. Test. J., 29:1-9, 2006.

MAYER, A.S.; HASSANIZADEH, S. M. *Soil and groundwater contamination: nonaqueous phase liquids*. Water resources monograph; 17. American Geophysical Union, Washington, 2005. 216p.

MEIWIRTH, K.; MERMOU, D A. Simulation of Herbicide Transport in an Alluvial Plain. *iEMSs International Congress: "Complexity and Integrated Resources Management"*, Osnabrueck, Germany, June 2004

MONDELLI, G.; *Investigação geoambiental em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos utilizando a tecnologia do piezocone*. 2004, 391p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2004.

_____. *Integração de diferentes técnicas de investigação para avaliação da poluição e contaminação de uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos*. 2008, 392p. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. São Paulo, 2008.

MONDELLI, G. *et al.* Metodologia de Investigação Geoambiental Aplicada em Área Contaminada com Hexaclorociclohexano (HCH). In: REGEO/Geossintéticos 2011, 2011, Belo Horizonte - MG. VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, 2011.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES - NAS. Chlorinated Hydrocarbons in the Marine Environment. US National Academy of Sciences, Washington, DC, 1991, 42p.

NATIONAL INSTITUTE OF HYDROLOGY - NIH. *Transportation behavior of lindane in different types of soils*. National Institute of Hydrology. India, 2000.

NEWELL, C.J.; MCLEOD, R.K.; GONZALES, J.R. Bioscreen Natural Attenuation Decision Support System. User's Manual. Version 1.3. EPA/600/R-96/087. Washington, 1996.

NEWELL, C.J. *et al.* Biochlor: A planning-level natural attenuation model and database for solvent sites. In *Natural Attenuation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, ed. G.B. Wickramanayake and R.E. Hincsee, 237-242, 1998. Columbus, Ohio: Battelle Press.

NGUELEU, S.K.; GRATHWOHL, P.; CIRPKA, O.A. Effect of natural particles on the transport of lindane in saturated porous media: Laboratory experiments and model-based analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 149, 13-26. 2013.

OGATA, A.; BANKS, R.B. A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. U.S. Geological Survey, 1961. 411p.

OKAN, O.CÜNEYT. *World Bank internal report POPS in Azerbaijan Brief Assessment*. May 2004.

OLIVEIRA, A.P. *Estimativa Simultânea de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte em Estéreis de Mineração de Urânio*. 2010, 186p. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2010.

OLIVEIRA, M.R.; BRILHANTE, O.M. *Hexachlorocyclohexane contamination in an urban area of Rio de Janeiro, Brazil*. *Environmental International* 22(3) : 289-294, 1996.

PALMA, J.B.; ZUQUETTE, L.V. e ELIS, V.R. Comportamento de frentes de contaminação a partir de modelagem com diferentes valores de parâmetros de sorção. *Revista Brasileira de Geociências*. 34(2):175-186, 2004.

DE PAULA, M. N. *et al.* *Funcionamento e Vantagens da Sonda MIP para Caracterização de Áreas Contaminadas por Compostos Orgânicos Voláteis Baseados na Abordagem Tríad*. In: REGIO / Geossintéticos 2011, 2011, Belo Horizonte - MG. VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, 2011.

PEJON, O. J. *Mapeamento Geotécnico da Folha de Piracicaba-SP (Escala 1:100.000): estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos*. 1992, 213 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, v.1, 1992.

PINHO, R.E.C. *Teores de água e solutos no solo: desempenho e sensibilidade do modelo Hydrus-1D*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 2009.

PHILLIPS, T. M. *et al.* Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation*, v.16, p.363-392, 2005.

RICHARDS, L.A. *Capillary Conduction of Liquids Through Porous Mediums*. Physics, Vol. 1, 1931.

_____. *Physical conditions of water in soil*. In: BLACK, C.A.; EVANS, D.D.; WHITE, J.L.; ENSMINGER, L.E.; CLARK, F.E. (Ed.). *Methods of soil analysis: physical and mineralogical properties, including statistics of measurements and sampling*. Madison: American Society of Agronomy, p.128-152, 1965.

ROOD, G.A.; BROEKMAN, M.H.; AALBERS, Th.G. *Investigating a Leaching Test for PCBs and Organochlorine Pesticides in Water and Building Materials*. Environmental Aspects of Construction with Waste Materials. Holanda, 1994.

ROWE, R.K. *Geotechnical and geo-environmental engineering handbook*, Kluwer Academic Publishers, 2nd Edition, USA, 2001. 1088p.

SARMAH, A. K. *et al.* Field study of pesticide leaching in a Himatangi sand (Manawatu) and a Kiripakala bouldery clay loam (Northland). 2. Simulation using LEACHM, HYDRUS-1D, GLEAMS, and SPASMO models. *Australian Journal of Soil Research*, v. 43, n. 4, p. 471-489. 2005.

SECCHI, V. *Por um futuro sem contaminantes orgânicos persistentes*. Porto Alegre: RGS, 2001.

SHAKELFORD, C. D. Analytical models for cumulative mass column testing. *Geoenvironment 2000*, ASCE Geotechnical Speciality Publication nº 46, Y. B. Acar and D. E. Daniels, Eds., ASCE, New York, 1995. pp. 355-372.

SILVA, D.V.F.M.R. *Implantação de Técnica para Determinação de Parâmetros Hidráulicos e de Transporte de Solutos em Solos Visando a Aplicação em Simulação Computacional de Migração de Contaminantes*. 2010, 120p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2010.

ŠIMŮNEK, J. *et al.* *Model Use, Calibration, and Validation*. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Vol. 55(4): 1261-1274, 2012.

_____. *The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media*. Version 4.0, HYDRUS Software Series 3, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA, pp. 315, 2008.

SLICHTER, C. S. *Theoretical investigation of the motion of ground waters*. U.S. Geology Survey, 1899. 295p.

SPRYNSKY M.; LIGOR, T; BUSZEWSKI, B. Clinoptilolite in Study of Lindane and Aldrin Sorption Processes From Water Solution. *Jornal of Hazardous Materials*, 151, pgs. 570-577. Polônia, 2008.

SPARKS, D. L. Environmental Soil chemistry. Segunda Edição, 2003. 352p.

STOCKHOLM CONVENTION. *Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants*. 2012. Consultado em 20/11/2012 às 10:28 na página: <http://chm.pops.int/Implementation/NewPOPs/TheNewPOPs/tabid/672/Default.aspx>.

TINDALL, J.A.; KUNKEL, J.R.; ANDERSON, D.E. *Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers*. Prentice Hall, New Jersey, USA, 1999.

UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE. - UNECE. Review on strategies and policies for air pollution abatement, the 1998 protocol on persistent organic pollutants, replies to questions 37-49 of the 2000 questionnaire, executive body for the convention on long-range transboundary air pollution. Geneva: UNECE, 2000. Disponível em: <<http://www.unece.org/env/documents/2000/eb/eb.air.2000.1.q.37-49.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. *Regional screening level (RSL) Chemical-specific Parameters Supporting Table May 2013*. Washington: EPA; 2013.

_____. *Regional Screening Level (RSL) Summary Table May 2010*. 2010. 104p.

_____. *Method 8081 B, Test methods for evaluating solid waste*. USEPA SW-846, third ed., Update IV, US NTIS, Springfield, VA, 2007.

_____. *Method 3540C. Soxhlet Extraction*. US EPA SW-846, third ed., Update IV, US NTIS, Springfield, VA, 2007.

_____. *Method 3562. Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organo-chlorine Pesticides*. US EPA SW-846, third ed., Update IV, US NTIS, Springfield, VA. February, 2007.

_____. *Organochlorine Pesticides By Gas Chromatography*. SW-846, Method 8081B. Washington, DC, 2007.

_____. *Estimation Program Interface (EPI) Suíte*. Ver.4.11, 2004.

_____. *Soil Screening Guidance: User's Guide. Attachment C: Chemical Properties for SSL Development*. Washington: USEPA, 1996. (EPA /540/R-96/018).

ROY, W.R. et al. *Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals – Technical Resource Document*, EPA/530/SW-87/006-F, Cincinnati, EUA, 1992.

YONG, R. N.; NAKANO, M.; PUSCH, R. *Environmental soil properties and behavior*. CRC Press. 2012. 435 p.

WADASKAR, J.V.; EKHE, J. D. e KALE, S. P. Adsorption-desorption of HCH and Endosulfan on a Soil. *Environmental Technology*, 27:9, 1011-1017, 2006.

WALKER, K.; VALLERO, D. A.; LEWIS, R. G.. *Factors Influencing the distribution of Lindane and other hexachlorocyclohexanes in the environment*. Environmental Science e Technology, v.33, n.24, p.4373–4378, 1999.

WAN, J.; WILSON, J. L. Visualization of the role of the gas-water interface on the fate and transport of colloids in porous media. *Water Resour. Res.* 30(1):11-23, 1994.

WEBER, J.B.; WILKERSON, G.G.; REINHARDT, C.F. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. *Chemosphere*, 55, 157-166, 2004.

WEIL L; DURE G; QUENTIN K. E.. *Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen*. Wasser Abwasser Forsch 6:169–175, 1974.

WIEDEMEIER, T. H., et al. *Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water*. EPA/600/R-98/128, prepared by Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, Texas; Parsons Engineering Science, Inc., Denver; U.S. Geological Survey, Columbia, South Carolina for the U.S. Environmental Protection Agency, 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. *DDT and its derivatives*. *Environmental Health Criteria* 9. WHO, Geneva, 1979. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim127.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Chlordane*. *Environmental Health Criteria* 34. Geneva, 1984a. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc34.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Endosulfan*. *Environmental Health Criteria* 40. Geneva, 1984b. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc40.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Heptacloro*. *Environmental Health Criteria* 38. Geneva, 1984c. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc38.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Camphechlor*. *Environmental Health Criteria* 45. Geneva, 1984d. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc45.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Aldrin and Dieldrin*. *Health and Safety Guide* 21. Geneva, 1989. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg021.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Lindane. Environmental Health Criteria 124*. Geneva, 1991. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc124.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Endrin. Environmental Health Criteria 130*. Geneva, 1992. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc130.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2011.

_____. *Hexaclorobenzeno. Environmental Health Criteria 195*. Geneva, 1997. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc195.htm>>. Acesso em: 22 nov. 2011.

_____. *Public health impact of pesticides used in agriculture*. Geneva, 1990. 128p. Disponível em: < <http://whqlibdoc.who.int/publications/1990/9241561394.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2011.

_____. *Lindane in Drinking – water*. HO, Geneva, 2004. 14p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lindane.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2011.

_____. *Guidelines on Public Health Pesticide Management Policy*. Geneva, 2010. 60p. Disponível em: < http://www.who.int/whopes/resources/SEA_CD_214.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2011.

WILLETT, K. L.; ULRICH, W. E.; HITES, R. A. Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers. *Environmental Science and Technology*, v.32, n.15, 1998.

WU, S.P. *et al.* Hexachlorocyclohexane and Dichlorodiphenyltrichloroethane Residues in the Dustfall of Tianjin, China, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40:9, 1715-1730, 2005.